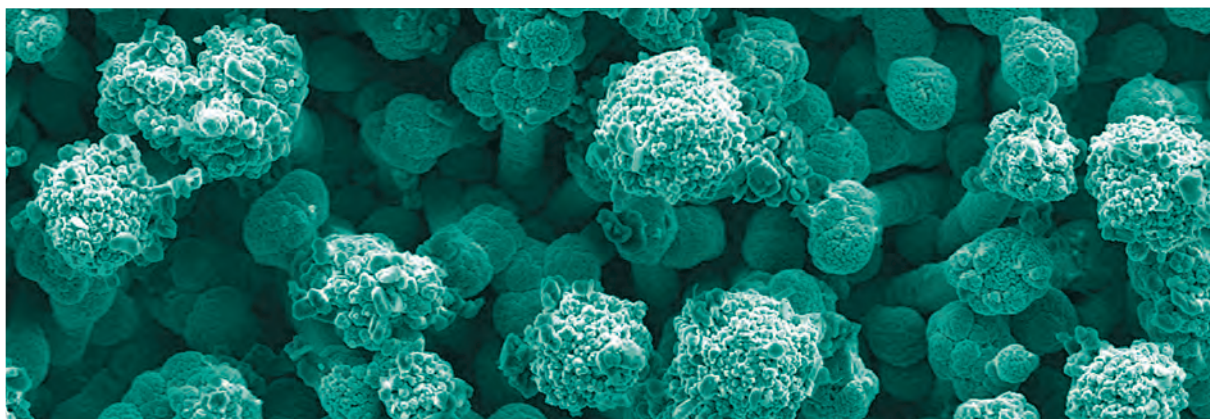


# » NUEVA ALEACIÓN MÁS PROTECTORA: DEL LABORATORIO A LA INDUSTRIA

Cambio de escala y estudio de las variables en el proceso de producción de un material compuesto de aleación de zinc-níquel (Zn-Ni), con mejores propiedades mecánicas y de protección.

AUTORA / ZULEMA ÁNGELA MAHMUD



**INNOVACIÓN Y DESARROLLO**

**Instituto Nacional de Tecnología Industrial**  
Centro INTI-Procesos Superficiales

# **Nueva aleación más protectora: del laboratorio a la industria**

Cambio de escala y estudio de las variables en el proceso de producción de un material compuesto de aleación de zinc-níquel (Zn-Ni), con mejores propiedades mecánicas y de protección.

**Zulema Ángela Mahmud**

## **INNOVACIÓN Y DESARROLLO**

**Instituto Nacional de Tecnología Industrial**

Centro INTI-Procesos Superficiales

## Zulema Ángela Mahmud

---



Estudió Ingeniería Química en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (UBA), con una beca UBA durante toda la carrera. Realizó su tesis de doctorado en Ciencias Químicas sobre aditivos para cincado en medio ácido, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- FCEN-UBA bajo la dirección de los doctores Carlos Ventura Dalkaine y Gabriel Jorge Gordillo. Desde 1979, desarrolló investigaciones y simulación de procesos en el INTI e investigaciones de causas de falla para numerosas empresas de galvanotecnia usuarias del Instituto, entre ellas la ex SOMISA. Como integrante del Centro INTI-Procesos Superficiales trabajó en investigación aplicada, asistencia técnica y ensayos, aplicando normas de calidad que se utilizan en procesos de electrodeposición, tratamientos de superficie y ensayos para numerosas industrias nacionales. Se especializó en el exterior en técnicas de Electroanalítica de Superficie con el profesor Dalkaine en la UFSCar- Brasil en 1995. Se desempeñó como docente de Álgebra de la Facultad de Ingeniería de la UBA, y en escuelas secundarias para adultos. Dictó cursos para empresas de Galvanotécnica, y para la Fuerza Aérea Argentina, en 2011.

Dictó Cursos en Brasil en la Universidad UFSCar-2010 y como docente en la Escuela de Materiales Prosul, en Chile 2010. Obtuvo el Primer Premio a la Innovación Tecnológica en las Jornadas de Desarrollo e Innovación del INTI “Encuentros de Primavera INTI 2010” por su trabajo “Recubrimiento de Aleación de zinc níquel, con micropartículas de carburo de silicio o de alúmina”. En 2011, el Instituto publicó una patente de un nuevo material de su autoría (Boletín de Patentes INPI y Modelos de Utilidad de febrero de 2014). Además publicó artículos en Revistas Internacionales especializadas y en Proceedings de Congresos y presentó trabajos sobre electroquímica y control de procesos de ingeniería, entre otros temas, en congresos nacionales e Internacionales en Europa (IBEROMAT 2012, EUROMAT 2013), Colombia CIM 2011, Brasil (SIBEE 2011-2013 y SIBAE 2012 y EBRATS 2015), Chile (SIBAE 2014) y Congresos de Materiales: SAM-Conamet y Conamet SAM en Chile y Argentina entre 2009 y 2014.

En 2016 obtuvo el premio Ugarit que otorga el Club Sirio Libanés, por su aporte en el campo científico-técnico, por la Investigación, el desarrollo y el compromiso con el país, declarado de interés Nacional y Cultural.

Mahmud, Zulema Ángela

Nueva aleación más protectora: del laboratorio a la industria. Cambio de escala y estudio de las variables en el proceso de producción de un material compuesto de aleación de zinc-níquel (Zn-Ni), con mejores propiedades mecánicas y de protección / Zulema Ángela Mahmud; prólogo de Liliana Mabel Gassa; Jorge Andrés Maskaric; Omar Daniel Maskaric. - 1a ed. - San Martín: Instituto Nacional de Tecnología Industrial - INTI, 2018. Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online  
ISBN 978-950-532-364-7

1. Materiales. 2. Aleaciones. I. Gassa, Liliana Mabel, prolog. II. Maskaric, Jorge Andrés, prolog. III. Maskaric, Omar Daniel, prolog. IV. Título.  
CDD 620.11

*Amar a la vida a través del trabajo y el amor, es  
intimar con el más recóndito secreto de la vida.*

**Gibran Khalil Gibran**



## Agradecimientos

---

A mis queridísimos padres Nélida y José. A mis queridísimos hermanos Gloria, Ernesto y María Luz.

A mi querido Ismael quien ha sido lo más para mí y a mis queridos hijos: María Laura, Miguel Ángel y a mi dulce Alejandrita Yasmín. A mi querida nuera Grisel y a mis nietos Yamil y Tomás.

A toda mi querida familia, a mis tías y tíos, primos y primas, a mis abuelas y abuelos, sobrinas y sobrinos. A todos todos. A mis tíos y mis tías: Ale, Saia, Jacinto, Ángela, Ángela (Fedda), Angelito, Munir, Nureddin, Mario, Ernesto, Emilia (Jadiye), Julia y Rosita.

A mis primas y primos: Adam Hussain, Mirta Alí, Mahmud Hussain, Rubén Karim, Graciela y Horacio Costa, Ángela y Cristina Mahmud, Roberto Croce, Viviana, Cristina y Yasmín Mahmud, Susana, Isabel y Fátima, María Hussein y Hassuna Hussein, Teresa Mahmud, Eduardo Daniel Karim, Adrián Karim, Maria Massouh. Alberto e Isabel Mahmud, Norma Chanta y Polo Chanta, María Ángela Di Favio, Carlos y Mariel Mahmud, Carlos y Susana Alí, Mario y Ernesto Larroca, Mahmud y Brahim Hussein, Carlos y Roberto Alí, María Eugenia Alí, Amín Alí. A Ernesto y Sara. A mis sobrinos y sobrinas: Horacio, Javier, María Eugenia, Rocío, Andrea, Celeste, Cecilia y Yamila.

A todas mis amigas de la secundaria que adoro: Marta Unía, Diana De Maio, Liliana Nardo, Cristina Grano, Maria Quesada, Susana Saavedra, Mabel, Lucía La Greca, Mónica Ijirchuk, Maria Rial, María Rouco, María Rey, Leticia Giraldez, Liliana Bongiorno, Mirta Curcio, María Cristina Sosa, Ester Rodriguez.

A mis queridísimos compañeros de trabajo: Néstor, Gloria, Jorge, Iván, Sabrina, Gabriel, Gustavo, Juan, Paulina, José, Cecilia, Liliana, Liliana, Pablo, Héctor, Diego, Roxana, Judith, Cyntia, Andrés, Andrea, Lionel, Santiago, Liliana, Roxana, Carolina, Marina, Alfredo, Damián, Mónica, Gonzalo, Franco, Cristóbal, Graciela, Carlos.

Al INTI que como Institución tanto quiero y en donde he pasado más de la mitad de mi vida. A mis queridísimos amigos del INTI: Enrique Martinez y Patricia Bianchi.

A la Empresa Dropur SA que ha apoyado el trabajo y han trabajado para su concreción: Ing. Jorge Maskaric, Ing. Omar Maskaric, Martín Mirabal; Eloína.

A mis queridísimos amigos: profesor Alberto Pasión y su esposa Mabel.

A mis queridos y prestigiosos profesores directores de tesis y con quienes continúo trabajando: Carlos Ventura D'Alkaine y Gabriel Gordillo. A mi querido amigo Dr. Paulo Cezar Tulio y Eliangela.



A mis amigos de la facultad FCEN-UBA. Dr Ernesto Julio Calvo, Dr. Fernando Molina y Stela su esposa, Dra Graciela González, Dra Yanina Minaberry, Dr. Fernando Battaglini, Dr. Darío Estrin, Dra Cecilia Bonassola, Dr. Pedro Aramendía.

A mis amigos del INIFTA: Ing. Liliana Gassa, Ricardo Tucceri, Dionisio Posadas, Mi Queridas Maestras la Ing. Susana Marchiano y la Dra Ürsula Bohm, a mis queridos Dra. Cecilia Elsner, Dr. Agustín Bolzán.

A mis queridos amigos de CNEA-UNSAM: Dra. Norma Míngolo, Alicia Sarce, Dr. Miguel Ipo-horski, Dr. Gustavo Vigna, Dra. Elena Forlerer, Gladys Domici, Ana Kurcin Profesores de Filosofía. Palma, y Alvisu.

A mis amigos del Depto de Mecánica. Al Ing. Carlos Schnebelli, al Ing. Daniel Martinez Kramer, al Ing. Javier Bouton, Sebastián, a las señoras Rosario y Graciela Michelena, al Ing. Daniel Torres, a mi Querido Amigo: Jonathan Gagliardi, Pedro Olari, a la Lic. Belén Parodi, al Ing. Alejandro Burgueño, al Matemático: Lic. Gustavo Elvira, al Jefe del Taller Mecánico Tco. Eduardo Cidrón, Lucy Zahama, a mi amigo Gustavo Grillo, a mi amigo Antonio Iorio, a mi amigo Ing. Carlos Torreblanca, a mi amigo el Ing. Marcelo Crespo, a mi amiga: Valeria de la Concepción María, al Ing. Daniel Vega, al Ing. Daniel Ejidi y a mi amigo Roberto Avellaneda.

Gracias por el trabajo a mis amigos de Microscopía Electrónica del INTI: Jorge Pina, Carlos Serpi, Soledad Pereda, Mercedes Pianetti, Gisela Maxia.

A los investigadores de otras instituciones que tanto quiero, a los doctores: Carlos Dalkaine, Gabriel Gordillo, Liliana Gassa, Norma Míngolo, Gustavo Zinola, Silvia Real, Paulo Tulio, Eli Araujo, Elena Forlerer, Ricardo Tucceri, Verónica Diaz, Erika Teliz, y a mi queridísima amiga Betty Castro.

A mis amigos de Propiedad Intelectual de INTI: Dr. Pablo Gramajo, Lic. Alicia López.

A los bibliotecarios de la FCEN, de la CNEA y del INIFTA que me han ayudado en la búsqueda y a quienes los quiero con todo mi corazón.

Gracias por el trabajo a mis queridos amigos de la Biblioteca del INTI: Dr. Pedro Falcato, Licenciados: Cristina Tornese, Mónica Zein, Ricardo Cosalter, Anabel Dana, Mónica Bersano, Facundo Araujo, Alicia Carosio, Brunilia Lavalle, Leonor Garritani, Carmen Silva, Delfina Silva y y a mis queridos Silvia y Ernesto Cuelli.

A mis queridos amigos Ricardo Panizza, Néstor Alvarez, Gabriel Ybarra, Laura Caramian y Carlos Alonso.

A mis amigas y amigos del INTI, de todos los Centros, a mis amigos de Personal y a mis amigos de Física- INTI y otros Centros: Liliana Fraigi, Marina Miguez, Carlos Moina, Irene Alanis, Alicia Niño Gómez, Mabel Satriani, Pedro Torres, Francisco Dollman, Giselle Santana, Armando Fastman, Roberto Montes Monts, Eduardo Michelena, Cristina Catanese, Alejandro Sirota,

Lucy Zahama, María C. Cervera (Calu), Patricia Bares, Graciela Rodriguez, Nilda Gomez, María Gómez, Graciela Laguardia, Sol Pozzuto, Carmen Silva, Delfina Silva, Zogehil Puentes, Juan Valle, Jorge Fiora y Margarita Ezpeleta, Claudia Chapetta, Elizabeth Echeverría.

A mis amigos: José Iglesias, Cristina Bernasconi, Daniel Bagnado, Melin Crena, Sandra Bertero, Ing. Luis Di Tulio y su esposa María Elena Gorlero, María Ángela Di Fabio, Miguel Borrás y Nilda Gómez, Joaquín Valdez, Alejandro Ariosti, Marcelo Jimenez, Fernando Kornblit, Iván Carlos, María Cristina Distefano, Eugenia Seijó, Karina Domingo, Mirta Cuci, Eduardo Aphalo, Liliana Panelo, Mercedes Yamamoto, Pamela Laura Escobar, Paula (Pipi), Agustina Paez, Jorge Pina, Carlos Serpi, Laura Zamot Rabelo, Patricia Peñuela, Yandirah Galván, Jeaneeth Corredor, Cristina Lescano, Cristina Catanese, Delia Fucci, Yohanna Trad, Norma Beatriz Fernández, Laura Cairo, Marcelo Cazabat, Mayra Soledad, Olga Martino, Elsa Rodriguez, Elba Cardoso, Carlos Rozas, Héctor Tedesco, Diana Alina Yandemián, Haydée Montero, Zayda Joffre Astudillo, Leonardo Eidelson, Ofelia Duga. Silvia Aguilar, Verónica Fernández y Silvina Beatriz Caviglia, Marta Porfiri y Roberto Pereiro, Dra Liliana Petorella, Dra Graciela Petti, Ing. Eduardo Michelena, Lic. Pina Alí, Lic. Jorge Ferreirola, Lic. Alejandro Otero, Dr. Choren, Contador Vazquez, Lic. Jeanette Fariña, Dra. Graciela Muset, Roy Feldman, Julieta Walker, Juliana Volker. A otros amigos que tanto quiero: Mohsen Ali, Dr. Rubén Karim, Américo Yunes, Mahmud Abbas, Zuhail Hani Daher Akel, Elías Sleiman, Jorge Alberto Elías, Tamara Lalli, Daniel Cichero, Myriam Selman, Antonio Bozadjie, José Bozadjie, Daniel Majluf, Beatriz Gonzalez, Daiana Stoppini, Cristina Habib, Lidia Abineme, Marisa Murad, Marisel Haddad, Oscar Midley, Bushra Deep, Maria del Carmen Majluf, Omar y Carmen Abosaleh, Omar Attar, Yasmín y Erik Semaan, Leila Younes, Patricia Sinkari, Laila Hakim, Gustavo Galeb Moussa, Kamy Hakim, Leyla Isse, Samira Hatoum, Mufid, Samia Salim, Charito y Zacarías Jatib, Adam Hussein, Nizar Fórmica Masraani, Claudia Peñuela, Marcelo Ortiz, Salluma Chanta, Silvia El Jechin, Yasser Yassin, Silvia Chevel, Yuhaina Husain, Salma Mahmud, María del Carmen Majluf, Maria del Carmen Balul, Zacarías Jatib, Laura Cairo, Sarita Rodriguez Isa, Laila Hakim, Stella Petulla, Alejandra Achy, Alejandra Abosalech, Marcos Fernández, Liliana Assad, Zainab Caram, Tito Abram, Zulema Hassan, Maria Massouh, Ricardo Alí, Patricia Bares, Hector Daniel Pagliarecci, Cecilia Bermudez, Maria Teresa Plen, Zumaia Bacre, Karina Kruz, Daniel y Nora Attar, Cristina Bernasconi, Adry Tinku, Norma Beatriz Fernandez, Susana Beatriz Fernandez, Amelia Graziano, Miguel Manzur, Liliana Britos, Ana María Tedesco, Yasser Yassin, Charito Jatib, Daniel Merhej, Claudia Viviana Flores, Sofia Castro, Abdullah Cerrilla, Majo Amaya, Husein Amaya, Mahmud Eid, Mahmud Husain, Patricia Abraham, Karime Hamed, Mariano Selman, Zayda Joffre Astudillo, Marina Jalife, Pedro Olari, Guillermo y Mara Gozainy.

Esta larga lista podría continuar. Seguramente quedarán nombres sin mencionar aquí pero que están presentes en mi gratitud por el apoyo recibido durante este largo proceso de estudio y trabajo. A todos, ¡gracias!



# Índice

---

## Prólogos

"TODAS LAS VARIABLES PARA OBTENER UN RECUBRIMIENTO DE CALIDAD HAN SIDO ANALIZADAS MINUCIOSAMENTE". Liliana Mabel Gassa	17
"HEMOS LOGRADO UN LENGUAJE COMÚN, DIFÍCIL DE ALCANZAR, ENTRE CIENTÍFICOS Y TÉCNICOS DE LA INDUSTRIA". Jorge Andrés Maskaric y Omar Daniel Maskaric	19

Resumen	23
---------	----

Abstract	25
----------	----

## CAPÍTULO 1

ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ALEACIÓN DE ZINC-NÍQUEL (ZN-NI)	29
---	----

## CAPÍTULO 2

### REVISIÓN TEÓRICA

#### COMPORTAMIENTO CONTRA LA CORROSIÓN

2.1 Características del Zn-Ni	39
2.2 Corriente directa y corriente pulsante para la producción de la aleación	39
2.3 Composición de las soluciones que se usan para producir las aleaciones	40
2.4 Aditivos que suelen utilizarse para la electrodeposición de aleaciones	41
2.5 Composición química de las aleaciones relacionada con la composición de la solución	42
2.6 Aleaciones de uso industrial producidas en rack o en barril	42
2.7 Proceso de producción de Zn-Ni en la industria	43
2.8 Microestructura, refinamiento de grano y brillo	44
2.9 Relación con la adherencia del recubrimiento	45
2.10 Las aleaciones de Zn se comportan como semiconductores	45
2.11 Publicaciones de Zn y aleaciones de Zn en las que se utiliza cromatizado	45
2.12 Solución e inhibición	46
2.13 Presencia de partículas cerámicas, nanocristales	46
2.14 Densidad de corriente utilizada en la electrodeposición	47

2.15 Materiales compuestos “nanocomposites”	48
2.16 Desarrollo estructural de los depósitos. Cómo se relacionan las variables de operación del proceso y las fases presentes en la aleación de Zn-Ni	50
2.17 Electrodeposición anómala. Catálisis de deposición de Zn por deposición UPD e inhibición de Ni	52
2.18 Mecanismos que se mencionan para la deposición de Zn y sus aleaciones con metales del grupo del Fe	53
2.19 Cómo incide el contenido de Níquel y el espesor en relación a la resistencia a la corrosión. Fluorescencia de rayos X	54
2.20 Cómo se relaciona la resistencia a la corrosión con la Microestructura de los depósitos - Técnicas aplicadas	54

## CAPÍTULO 3

### Materiales y métodos

3.1 Equipamiento electroquímico	65
3.2 Celdas electroquímicas: su limpieza y preparación	66
3.3 Electroodos	67
3.4 Reactivos	67
3.5 Solución utilizada de electrodeposición de Zn-Ni con partículas y aditivos	68
3.6 Estudios electroquímicos	68
3.7 Estudios Cronopotenciométricos (Galvanostáticos)	69
3.8 Estudios de Corrosión por Espectroscopía de Impedancia electroquímica EIS y por las Curvas de Polarización	69
3.9 Estudios de “Distribución de Corriente en el cátodo” para medir el efecto de la temperatura en la calidad del material (contenido de níquel y espesor) con electrodo rotatorio	69
3.10 Estudios por Microscopía Electrónica de Barrido	71
3.11 Determinación por Fluorescencia de RX de Espesores y Contenidos de Ni	72
3.12 Estudio por Microscopía Óptica del recubrimiento en muestras en corte	72
3.13 Determinación de Durezas con el Microdurómetro	72
3.14 Técnicas Cristalográficas: determinación de texturas por Difracción de Rayos X	73
3.15 Estudios de la calidad de los recubrimientos de conversión, de tope a base de $\text{Cr}^{3+}$ (capítulo de Cromatizado)	74
3.16 Estudios Comparativos del Cincado cromatizado con Zn-Ni más sacarina	74
3.17 Estudios en cámara de niebla salina (tabla 5)	75

## **CAPÍTULO 4**

### **VARIABLES DE PROCESO. DEPÓSITOS CON MICROPARTÍCULAS**

#### **INTRODUCCIÓN**

4.1	Incorporación de CSi en la aleación de Zn-Ni	
	Efecto de la concentración de partículas en las propiedades del recubrimiento	78
4.2	Incorporación de $Al_2O_3$ en la aleación de Zn-Ni	81
4.3	Efecto de los espesores crecientes. Estudios de Difracción de rayos X	88
4.4	Efecto de los espesores crecientes en la microestructura de recubrimientos de Zn-Ni	101
4.5	Influencia de la presencia de partículas en la microestructura del recubrimiento. espesor constante	105

#### **CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO 5**

### **VARIABLES DE PROCESO. AGITACIÓN**

#### **INTRODUCCIÓN**

5.1	Estudios de la agitación en planta. Contenido de Ni y espesores	109
5.2	Estudio de la agitación en laboratorio	112
5.3	Transferencia de Materia	115

#### **CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO 6**

### **VARIABLES DE PROCESO: INFLUENCIA DEL TIPO DE PARTÍCULAS (CSI Y DE $Al_2O_3$ ) EN LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN**

6.1	Caracterización del Material mediante Curvas de Polarización	123
6.2	Voltametría catódica de deposición. Laboratorio	124
6.3	Estudios de Corrosión. Diagramas de Impedancia por EIS en el material	127

#### **CONCLUSIONES**

## **CAPÍTULO 7**

### **VARIABLES DE PROCESO. SELECCIÓN DE LAS CORRIENTES DE DEPOSICIÓN.**

7.1	Galvanostáticas de deposición a diferentes densidades de corriente, J, Influencia de J en el material resultante en presencia y en ausencia de partículas	135
7.2	Caracterización del material en función de J de deposición. EIS	137
7.3.	Efecto de la corriente de deposición en la Microestructura del recubrimiento	141

## CONCLUSIONES

### CAPÍTULO 8

#### VARIABLES DE PROCESO: TEMPERATURA.

8.1 Distribucion de corriente, a lo largo del cátodo en el electrodo de disco rotante	147
8.2. Obtención de Microestructuras por deposición galvanostática a T variable con electrodo rotatorio a 8A 10 min	154
8.3 Galvanostáticas de deposición. Efecto de las temperaturas	155
8.4 Potencial estable vs densidad de corriente J. Intensidad de texturas a cada J	158

## CONCLUSIONES

### CAPÍTULO 9

#### VARIABLES DE PROCESO: CAMBIO DE ESCALA

9.1 Comparación del Zn-Ni producido en el laboratorio y en planta industrial	161
9.2 Diagramas de Nyquist y de Bode que caracterizan al material de Zn-Ni + CSI en distintos medios	166

## CONCLUSIONES

### CAPÍTULO 10

#### VARIABLES DE PROCESO. ADITIVO SACARINA

10.1 Influencia de las partículas y el aditivo sacarina (en el porcentaje de Níquel y el espesor)	170
10.2 Influencia de la sacarina. Estudios de corrosión del Zn-Ni + CSI	170
10.3 Intensidad de texturas de la sacarina en muestras de Zn-Ni más CSI + sacarina	172
10.4 Variables de proceso: Sacarina + $Al_2O_3$	175
10.5 Efecto del aditivo sacarina en el Zn-Ni con partículas	179

## CONCLUSIONES

### CAPÍTULO 11

#### VARIABLES DE PROCESO: CROMATIZADO

11.1 Influencia de las partículas en muestras con $Cr^{3+}$	185
11.2 Influencia del Cromatizado en muestras con recubrimiento de Zn-Ni con CSI	187
11.3 Circuitos eléctricos	189

## CAPÍTULO 12

### TABLAS PRESENTADAS A LO LARGO DEL TRABAJO

#### Tabla 1

Estudios de Caracterización de muestras de Zn-Ni  
(sin y con partículas de alúmina) con espesores crecientes de  
5, 10 y 20 micrones en medio de bórico borato a pH 9 197

#### Tabla 2

Resumen de los valores de los Números adimensionales  
calculados en base a los experimentos presentados  
Coeficiente de transferencia de Materia 198

#### Tabla 3

Efecto de la sacarina en la calidad del material 199

#### Tabla 4

Resumen de los experimentos presentados a lo largo del trabajo 200

#### Tabla 5

Análisis de la resistencia a la corrosión por el  
ensayo acelerado de Niebla salina 201

#### Tabla 6

Estudios para el reemplazo de recubrimientos de Zn con  
Cromatizado, a base de Cromo hexavalente (Cr 6+)  
por otros sin Cromatizado 202

### CONCLUSIONES FINALES

203





## Prólogos

---

### **“Todas las variables para obtener un recubrimiento de calidad han sido analizadas minuciosamente”**

---

Por Liliana Mabel Gassa\*

*\* Liliana Mabel Gassa es ingeniera química por la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), profesora adjunta de Electroquímica de la Facultad de Ingeniería de la UNLP, investigadora independiente del CONICET, integrante de la Sección Corrosión y Protección de Metales y Aleaciones del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP), autora de numerosos artículos en revistas internacionales especializadas.*

La mayoría de los metales expuestos a la acción del ambiente sufren transformaciones fisicoquímicas que los degradan, reducen su utilidad y llegan a destruirlos. Los fenómenos que originan estos cambios se agrupan en el concepto de corrosión, o, con mayor amplitud, en el de deterioro de materiales.

Entre los diferentes métodos que se han ido desarrollando para mitigar el efecto de la corrosión, los recubrimientos metálicos se caracterizan no sólo por otorgar resistencia a la degradación de un sustrato, sino también para mejorar algunas propiedades de la superficie tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia al desgaste y al rayado, entre muchas otras.

Este trabajo de investigación ofrece información extensa de un tipo especial de recubrimiento metálico, el de la aleación zinc-níquel, que proporciona una excelente protección contra la corrosión, aún a altas temperaturas. Es por eso que el uso de este tipo de aleación está extendido desde hace muchos años en la industria automotriz, aeroespacial y de la construcción.

Lo novedoso de este trabajo es el análisis de las propiedades de estas aleaciones que se han preparado usando baños de electrodeposición tradicionales, en soluciones concentradas y en las concentraciones de los componentes, que son el resultado de mucho trabajo de investigación. A esos baños se les ha agregado micropartículas (carburo de silicio y alúmina) y aditivos no convencionales (sulfosuccinato de amilo y sacarina).

A través de los diferentes capítulos, la autora analiza, tras el empleo de una importante cantidad de técnicas electroquímicas y espectroscopías, el efecto de las variables de operación del proceso de electrólisis (composición del baño, condiciones hidrodinámicas, corriente, tiempo, temperatura) sobre la calidad del material obtenido y se determina la influencia del recubrimiento de tope (cromatizado) en el proceso de la protección del sustrato.

Mediante un adecuado cambio de escala, teniendo en cuenta un profundo estudio de los conceptos asociados a distribución de corriente, los resultados obtenidos en el laboratorio se encuentran en etapa de ser transferidos exitosamente a la industria.

**La lectura de este libro es recomendada tanto para académicos como para industriales. Pues todas las variables fundamentales para obtener un recubrimiento de calidad han sido analizadas minuciosamente, y los diferentes capítulos ofrecen desde los conocimientos básicos del proceso de electrodeposición, los métodos de obtención, la determinación de los valores óptimos de las variables operativas, la caracterización de los recubrimientos preparados en diferentes condiciones, hasta los cálculos que permitieron el cambio de escala para concretar la transferencia de los resultados a la industria.**

El desarrollo de nuevos materiales es siempre un desafío, pero también las innovaciones traen una importante recompensa, no sólo para sus autores sino para el entorno en el que ellas se desarrollan, motivando a seguir adelante en la investigación de manera de lograr mayores y más competitivas ventajas en los procesos de obtención de recubrimientos metálicos.

## **“Hemos logrado un lenguaje común, difícil de alcanzar, entre científicos y técnicos de la industria”**

---

Por Jorge Andrés Maskaric y Omar Daniel Maskaric\*

*\*Jorge Andrés Maskaric (padre) es ingeniero químico y Omar Daniel Maskaric (hijo) es ingeniero mecánico. Ambos lideran la empresa Dropur SA como presidente y gerente de ingeniería, respectivamente. Dropur SA es una firma con más de 20 años en el mercado de la galvanotecnia. Actualmente está abocada a tratamientos superficiales tales como pulido y cromado de componentes para la industria automotriz, y fosfatizado al manganeso, cobreado y estañado de piezas para la industria del gas y petróleo.*

Este libro presenta, además de una amplia reseña con bibliografía referente a materiales compuestos producidos por electrólisis, los resultados de una experiencia de trabajo conjunta entre el INTI y nuestra empresa que ha resuelto problemas científico-tecnológicos, en un intercambio amplio y fructífero de conocimientos y recursos.

La experiencia del cambio de escala para la obtención del zinc-níquel se llevó a cabo en laboratorios de la planta de Dropur SA, de acuerdo a nuestra experiencia en electrodeposición y a las investigaciones del INTI, lo que nos permitió asegurar una investigación aplicada de calidad.

Para la producción de los especímenes hechos por nosotros, en la industria, se hicieron basándonos en investigaciones del INTI, usando el mismo baño (solución) y en condiciones lo más parecidas posibles a las del laboratorio. Innovamos, utilizando el método científico con un meticuloso estudio de cada una de las variables, optimizándolas. Hemos evitado el método de “prueba y error” como suele usarse habitualmente en los desarrollos. A lo largo del tiempo logramos elaborar un trabajo conjunto, organizado de acuerdo a protocolos del INTI. Para ello, nos reuníamos con frecuencia a fin de analizar los resultados de los ensayos y tomar decisiones respecto de cómo seguir.

A lo largo del proceso de trabajo se ha constituido un grupo de profesionales y técnicos de la industria y el INTI, en el que hemos logrado un lenguaje común, difícil de alcanzar. Se produjeron discusiones fructíferas sobre los temas que conciernen a la producción del material y las condiciones de su producción industrial. Experimentamos una retroalimentación constante sobre las variables de operación en la producción industrial y, en función de los resultados de los análisis de las muestras de caracterización llevados a cabo en el INTI, se probaban nuevas variables hasta conseguir el producto final de calidad óptima.

De esta manera, en un trabajo continuo y sostenido en el tiempo, hemos analizado cada tema teórico o práctico a resolver. En tal sentido, pensamos cómo debía ser el proceso de producción: cuba electrolítica, elementos, diseño y criterios de diseño de las muestras

para una distribución de corriente adecuada. También determinamos cómo y en qué condiciones debíamos trabajar para conseguir un producto con buenas propiedades y homogéneas en cuanto al espesor del recubrimiento, el contenido de níquel y la distribución de las partículas.

Como es sabido, la agitación es clave en cualquier proceso de electrodeposición y más aún, en este caso, en el que se usan partículas y aditivos orgánicos. Se experimentó y luego se eligió el sistema de agitación más adecuado. Junto a investigadores del INTI se evaluaron los sistemas de agitación mecánica y por aire. Si bien en los resultados para los dos sistemas no se encontraron diferencias mayores al 10 por ciento en función de los resultados de espesores y porcentajes de níquel. Se eligió el método de agitación mecánica porque puede controlarse más fácilmente. A su vez, se consideró cómo debía ser la agitación mecánica en la industria, para controlar las condiciones de reproducibilidad de las mediciones.

Se dirigieron las investigaciones en planta para encontrar los medios adecuados y obtener una buena distribución de partículas en la aleación, con uniformidad de las propiedades en todo el recubrimiento. Nos referimos a la uniformidad en la microestructura, el refinamiento de grano, la dureza, el espesor y la concentración de níquel. Los resultados obtenidos en la planta industrial fueron similares a los del laboratorio del INTI.

En la caracterización de muestras, la medición presentó valores comparables entre las propiedades de las muestras producidas a mayor escala en la industria y las producidas en condiciones similares en los laboratorios del INTI (espesor, porcentaje de níquel, dureza, distribución de partículas). Podemos hablar de condiciones generales de disposición de los elementos en la cuba de electrólisis de la planta porque la agitación catódica se hace con un dispositivo que se mueve a diferentes velocidades en centímetros por segundo hasta obtener la deposición equivalente a la del laboratorio, permitiendo condiciones similares (en cuanto a las condiciones de deposición y la calidad del producto final obtenido).

Con la misma forma de trabajo, “igual modus operandi”, entre la industria y el INTI, se ha desarrollado una técnica de análisis químico en los laboratorios de nuestra planta y en los del INTI para la determinación de cada uno de los iones zinc, Zn(II), o níquel, Ni(II), juntos o separados en solución.

Hemos decidido estudiar la calidad de prototipos con el recubrimiento de espesores diferentes por la importancia que éstos tienen en la resistencia a la corrosión. Los que fueron producidos a una densidad de corriente constante a  $8\text{Adm}^{-2}$ , con espesores de 10 micrones tuvieron una resistencia a la corrosión mayor que en las producidas con otros espesores. Corroborando los estudios previos de Difracción de Rayos X en muestras producidas en el INTI, en iguales condiciones de electrodeposición.

Para los estudios del efecto de los aditivos y las partículas en el recubrimiento se produjeron muestras en la industria a distintas corrientes. Se programaron los trabajos de producción de: 1) Zn-Ni sin partículas y sin aditivos; y luego recubrimientos de 2) Zn-Ni con partículas de Carburo de Silicio o de Alúmina. Se produjeron también recubrimientos de 3) Zn-Ni sin y

con partículas, sumando a ellos aditivo sacarina y de 4) Zn-Ni sin y con partículas, más aditivo sulfosuccinato “SSA” y de 5) Zn-Ni sin y con partículas más sacarina más SSA.

En todos los casos, luego de la producción en planta de piezas se hicieron las determinaciones en el INTI, usando microscopios electrónicos con sus sistemas de análisis de aleación (composición de partículas) y un microscopio óptico para determinar la distribución de partículas. Se usó también un equipo de fluorescencia de rayos X para medir (espesor y contenido de níquel en la aleación) y un microdurómetro para las mediciones de dureza y se usaron las técnicas electroquímicas para determinar resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

Se experimentó y eligió un diseño en las piezas de producción, que ha permitido obtener espesores uniformes para una buena la distribución de corriente.

Se obtuvo en nuestra industria, al igual que en investigaciones previas del INTI, que es mayor la resistencia a la corrosión para piezas ensayadas a  $8\text{Adm}^{-2}$  aplicada durante 10 minutos, el espesor logrado es de 10 micrones es óptimo porque es mayor el contenido de fase gama, típica del Zn-Ni. Se lograron altos valores de concentración de Níquel en la aleación y valores de espesores uniformes.

Se han conseguido producir piezas a  $8\text{Adm}^{-2}$  10 minutos a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  con recubrimiento de Zn-Ni con micropartículas de CSi en las cuales la resistencia a la corrosión es 30 veces mayor que en muestras sin partículas (cambia la resistencia del material de 900 ohm a 27000 ohm).

Se logró un material de Zn-Ni con alúmina de muy buena calidad para muestras de 10 micrones: es mucho mayor la resistencia de transferencia de carga por ejemplo, de 20000 ohm por espectroscopía EIS, y se alcanza alto nivel de níquel en la aleación, cuando se usan iguales condiciones de corriente y tiempo en el proceso de producción. Además con una alta dureza de unos 350 Vickers, en el que se puede usar sacarina en concentraciones altas obteniendo un material mucho más noble que cuando no se usa sacarina.

En resumen se lograron buenos resultados en las experiencias de cambio de escala con el INTI. Sobre todo porque se corroboraron los resultados de densidad de corriente y de espesores óptimos. Además de conseguir un material de mayor calidad usando temperaturas altas y por medio del sistema de agitación mecánica. Se obtuvo una aleación zinc níquel de más calidad con partículas en tamaños de micrómetros, de carburo de silicio o de alúmina. Los valores de dureza del material logrados de 350 Vickers son altos comparados con los del zinc (200 Vickers) lo que permite utilizarlo en aplicaciones en las que se requiera desgaste. Los ensayos en niebla salina mostraron que a lo largo del tiempo, la superficie atacada por corrosión blanca es mucho menor cuando se usan partículas de alúmina.

Para concluir, creemos que este libro presenta un desarrollo, con teoría y técnicas. Realiza el estudio de las variables de producción y de las técnicas utilizadas para determinar la calidad del material. A su vez, produce el material variando las condiciones de operación (densidad de corriente  $\text{J Adm}^{-2}$ , tiempo, temperatura) y las técnicas se aplican para caracte-

rizar el material, por medio de mediciones de espesor y porcentaje de níquel, dureza, microestructura, tamaño de grano, corrientes de corrosión, horas hasta la corrosión blanca. Además, se explican los resultados obtenidos y cómo pueden interpretarse (ver las conclusiones preliminares).

A lo largo de los capítulos, hay referencias sobre cada tema que permiten ampliar las modalidades de trabajo y el conocimiento. El comportamiento del Zn-Ni y del zinc solo es similar, aunque el níquel de la aleación, hace que el material sea más noble, más protector y resistente contra la corrosión. Se aplican en ambos materiales, las mismas técnicas electroquímicas, cuando se hacen estudios de resistencia a la corrosión.

## Resumen

---

El material de aleación se obtiene por electrodeposición de una aleación de zinc y níquel (Zn-Ni) con y sin partículas cerámicas de carburo de silicio o alúmina sobre chapas metálicas, preferentemente acero. En el proceso se deposita una aleación de Zn y Ni más partículas cerámicas a partir de soluciones que contienen las sales de los dos metales y las partículas. Los usos posibles de este recubrimiento de aleación de Zn-Ni son aplicables en la industria automotriz, de las motos y motocicletas, de la construcción, de los electrodomésticos y accesorios (para industrias de procesos o del petróleo) cuando se necesita alta resistencia al desgaste. El material se obtiene mediante una deposición galvanostática, a corriente constante, y en un rango de densidades de corriente de trabajo,  $J$ , de  $8 \text{ Adm}^{-2}$  a  $26 \text{ Adm}^{-2}$ , con una velocidad de deposición comprendida entre  $1 \mu\text{ms}^{-1}$  y  $1,5 \mu\text{ms}^{-1}$ . La solución utilizada contiene sales de níquel en un rango de 0,8 a 1,4 M (Ni: 58,7 g/mol) y sales de zinc (Zn: 65,7 g/mol) entre 0,70 M y 0,90 M, a temperatura ambiente, siendo la acidez de la solución con un pH 4. Se adicionan partículas cerámicas de carburo de silicio o de alúmina a la solución en una concentración entre 20 g/l y 60 g/l. Las partículas se incorporan y se distribuyen uniformemente en todo el recubrimiento en la vista en corte por microscopio óptico y por microscopio electrónico de barrido, SEM. El espesor y el contenido de níquel del material se estudiaron por Fluorescencia de Rayos X, y la microdureza en el Microdurómetro. El porcentaje de Ni y la microdureza en la aleación aumentan cuanto mayor es la cantidad de partículas en la solución a todas las densidades de corriente  $J$  estudiadas. El aumento de dureza, tanto en la cara expuesta como en el material de recubrimiento en corte, es muy importante porque el material siendo más duro tiene una mayor resistencia al desgaste. En esta investigación, se estudiaron las variables de operación para la producción del material de recubrimiento a escala laboratorio; se encontraron las condiciones en las que el material tiene mayor protección: el baño óptimo, la concentración de partículas, la densidad de corriente, el tiempo y el espesor, temperatura, agitación; y se aplicaron en la industria, para el cambio de escala, las variables de proceso previamente estudiadas en el laboratorio. A escala industrial, el material de Zn-Ni más carburo de silicio, protege más que el Zn-Ni sin partículas y sin aditivos. Se midió en el recubrimiento obtenido en la industria, un valor del parámetro RTC por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Se encontró que es 30 veces mayor con partículas de CSi, en medio de sulfato de sodio a pH 6. Este valor alto de RTC implica una alta resistencia a la corrosión, en bajas frecuencias (largos tiempos). En el caso de un material de recubrimiento compacto, liso, duro y homogéneo que a bajas frecuencias por EIS, da un valor medido más alto de RTC, significa en general, que el Zn-Ni protege más. Pero es importante tener en cuenta, que en el proceso de disolución y de la formación de un film pasivo tienen mucha importancia las reacciones cinéticas en la superficie que pueden ser instantáneas o comenzar pasado el tiempo. Las reacciones que ocurren no son exactamente como indica la termodinámica. Por eso, es que se han utilizado técnicas independientes de evaluación de los materiales compuestos de 1- Zn-Ni con partículas de CSi; 2- Zn-Ni con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó 3- Zn-Ni con partículas y aditivos. El material de Zn-Ni + CSi + aditivos orgánicos, tiene una microestructura de grano más fino, que es deseable porque generalmente está relacionada con el brillo, con la mayor resistencia a la corrosión



y la microdureza. Dicha microestructura se observa en fotomicrografías, obtenidas por SEM en las condiciones óptimas de producción: densidad de corriente  $J$  igual a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, a  $40^\circ\text{C}$ , y utilizando concentraciones adecuadas (según los estudios) de aditivo sacarina y humectante SSA: sulfo - succinato de amilo. A partir de un espesor de 10 micrones se refuerzan las texturas medidas por difracción de rayos X, en presencia de partículas. El refuerzo de texturas es beneficioso para el material (hay más cristales orientados en la misma dirección). En las condiciones obtenidas en la investigación, se encontró que el material tiene mayor resistencia contra la corrosión, tanto el producido en la industria como el de laboratorio en el caso del Zn-Ni + CSi o el Zn-Ni +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se estudiaron por Niebla Salina muestras con el recubrimiento de Zn-Ni, Zn-Ni + CSi y Zn-Ni + Alúmina para comparar el área afectada por la corrosión blanca que resultó ser mucho menor en el último caso. Los análisis de caracterización y de resistencia a la corrosión en las muestras de laboratorio y de la industria, se llevaron a cabo por técnicas Potenciodinámicas (Voltametrías), Galvanostáticas, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Curvas de Polarización, además de estudios en los microscopios, Análisis por Microsonda EDX y de Fluorescencia de Rayos X. Se estudió como se modifica la calidad del material de Zn-Ni con la utilización de Cromatizado porque se usa en la industria como recubrimiento de tope, a base de  $\text{Cr}^{3+}$ . El material mejora su protección porque aumenta marcadamente la resistencia de transferencia de carga RTC y la capacidad del material C, a lo largo del tiempo de exposición del material en el medio de estudio. El gran aumento de la Capacidad, C, que se produce en presencia de Cromatizado, está relacionado con una enorme área A, en la superficie del Cromatizado ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y la Difusión de los iones a través de la película, concerniente al retardo del proceso de corrosión. El Cromatizado también se produce a partir de sales de  $\text{Cr}^{6+}$  y se aplica también al recubrimiento de cincado. Es útil reducir, los residuos peligrosos provenientes del cromo hexavalente porque daña el ambiente y la salud humana. Aunque puede ser reemplazado por el Zinc Níquel, porque según las investigaciones llevadas a cabo en los laboratorios del INTI, el Zn-Ni (sólo, sin partículas) +  $3 \times 10^{-5} \text{ M}$  de sacarina, resiste la misma cantidad de horas hasta la corrosión blanca (más de 400 hs) que el cincado sólo más cromatizado [Zn + Cr (VI)]. Se encontró un material en la industria el recubrimiento que es una aleación de Zn-Ni que tiene propiedades de protección mayores que el recubrimiento de Zn (en el Zn-Ni con alúmina 15 % de Ni y en el Zn-Ni con CSi 19 % de Ni). Con partículas el material es más duro, alcanza en la industria valores de 350 a 400 Hv. El material producido en la industria cumple las mismas tendencias en cuanto a sus propiedades en laboratorio. El material producido a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, tiene mayor resistencia de transferencia de carga, RTC, lo que asegura mayor resistencia a la corrosión. El Zn-Ni más alúmina y aditivos (sacarina y sulfosuccinato de amilo: SSA) producidos en la industria, refinan el grano. El recubrimiento de Zn-Ni con partículas y aditivos, en general, es más brillante, la corriente de corrosión  $j_0$  medida es muy baja ( $\sim 1 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) y el potencial del material, se desplaza a valores de potenciales, E, más positivos o nobles.

## Abstract

---

The Zn-Ni coatings are applied for years in the automotive, construction and aerospace industries. The innovation of this work was the selection of the composition of electrolytic bath that gives high Ni composition in the coating and the additions of particles to Zn-Ni. It is an electro-composite that gives the best properties of both coating hardness and corrosion protection. For Ni composition in Zn-Ni alloys, the phases in the alloy, thickness and the intensity of texture are substantial to have a good performance in the material. All those variables were studied.

The thicknesses of the alloys are highly relevant in the quality of the coatings. That is the reason why we have decided to study the association between thickness and structural development, study of textures intensity vs. thickness.

For Zn Ni alloys obtained by electrodeposition, nickel contents is essential (12-15%) because a high Ni contents increases the resistance of the material against corrosion. In this regard, it was found that particles added to the electrolytic solution are incorporated into the coating. The presence of particles increases the nickel composition and the micro-hardness of the coating, for all current densities studied. The particles are incorporated into the coating and distributed homogeneously when the system is under stirring. Studies of Ni contents by fluorescence of X-ray, microhardness of the coating and X rays diffraction diagrams have been performed. We have found that there are an optimum thickness in the coating of 10 microns, in which are better properties in terms of corrosion resistance (EIS, and salt spray). Characterization studies were carried out in INTI, CNEA, INIFTA and UBA.

The properties of coatings obtained from Ni-Zn electrodeposition baths containing micro-particles and additives are analyzed by numerous techniques. The incorporation of alumina or silicon carbide micro-particles improves properties of hardness and protection of the coating. The Ni contents in the alloys with particles measured by X-ray fluorescence, are between 10 and 20%, normally depends on the composition in the bath (particles additives, anions). Although in the case that Ni values are higher than 15%, the protection of the substrate (steel) is very high. The Zn-Ni plus particles and coatings shows a higher nickel content, micro-hardness, and corrosion resistance. The incorporation of uniformly distributed particles in the coatings is achieved under controlled conditions of current density and mechanical stirring. In the present investigation a current of electrolysis of 8 A/dm<sup>2</sup> is the optimal electrodeposition current density. Photomicrographs of the samples were made in front view by SEM and cross sectional area was studied by optical microscope, and the analysis was obtained by EDX microprobe. Structural characterization by X-ray diffraction, XRD were studied. It was found that  $\gamma$  (3,3,0) at 8Adm<sup>-2</sup> (10 microns) is reinforced with SiC (20g/l) within 10 minutes of electrodeposition and in the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the  $\eta$  stage (1,1,0) having a maximum appears to 10 min and compressive forces appear (which is good for the material).

The charge transfer resistance (RTC) obtained by EIS, is a measure of the resistance to corrosion of the coating and depends on its thickness. A high value of RTC corresponds to low corrosion currents (the best material performance). Experimental results showed that  $RTC_{10 \text{ microns}} > RTC_{20 \text{ microns}} > RTC_{5 \text{ microns}}$  and the corrosion current density between  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$  and  $2 \mu\text{Acm}^{-2}$ , these values indicates that good properties of the material were obtained at thickness of 10 microns (the electrodeposition current density was  $8 \text{Adm}^{-2}$ ). The temperature is an important variable in the kinetic process. Besides, at high temperature, the potentials move to more positive values (more noble alloys) by galvanostatic techniques at  $6 \text{Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{Adm}^{-2}$ ,  $10 \text{Adm}^{-2}$ .

In the industrial scale process the results are suitable and in accordance with the laboratory. This is in the electrolyzing of Zn-Ni-particles ( $\text{SiC}$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) at  $8 \text{Adm}^{-2}$  during 10 minutes  $8 \text{Adm}^{-2}$ , in samples with 10 microns, high Ni % measured (15 % to 20 %) at  $40^\circ\text{C}$ , with the same electrodes: (nickel anode and steel 1010 cathode) and controlled stirring. In the electrolysis, in the same conditions of those in laboratory, the Ni contents and the microhardness measured at different J are similar at each J ( $2 \text{Adm}^{-2}$ ,  $4 \text{Adm}^{-2}$ ,  $6 \text{Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{Adm}^{-2}$ ). For these reason, we have studied the adsorption of Zn in the microparticles, because the transference of matter was the same at all J.

The studied have shown that with the same concentration of alumina the transport of ions to the cathode is the same and more particles of alumina (more concentration in the solution) the transport of material in the solution is high, the occupied sites are high,  $S/V$  10.4 mM and  $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -20,4 \text{ kJ/mol}$ . The ions are adsorbed in the particles in the bath and are transported to the coating, then at the same concentration of particles, the properties of the material are the same at all current densities.

The charge transference resistance RTC obtained by EIS is for Zn-Ni alumina (industrial scale) results are  $RTC (8 \text{Adm}^{-2}) > RTC (10 \text{Adm}^{-2}) > RTC (6 \text{Adm}^{-2})$ . The optimum current density for electrolysis is  $8 \text{Adm}^{-2}$ . The Ni content in Zn-Ni with alumina microparticles at  $40^\circ\text{C}$ , is higher than Zn-Ni alumina at  $30^\circ\text{C}$ .

At the same condition the Zn-Ni-alumina microparticles added to the electrodeposition solution, the coating material obtained at  $8 \text{Adm}^{-2}$ , 10 min,  $40^\circ\text{C}$  with additives (saccharine and SSA) the average value in Ni content is 15 % ( $\pm 10$  %), and 350 Hv ( $\pm 10$  %) average in Vickers (measured in a Micro-durometer with charge: 25g).

In the characterization, to evaluate the quality of the material by EIS, in Zn-Ni solution with SiC microparticles 20 g/l, the RTC value is increased from  $900 \Omega$  (without microparticles) to  $27000 \Omega$  (with SiC) is increase 30 times (the solution used for the typical corrosion studies was sodium sulphate 0,1M). In Zn-Ni with SiC the resistance to corrosion measured is higher than Zn-Ni without particles. The material is improved with micro-particles.

At these conditions (Zn-Ni-SiC) produced in the industry, the Ni content is between 17 % and 19 %, the dissolution mechanism measured by EIS is controlled by charge transference (one semicircle). The operation variables obtained are optimum at the conditions:  $8 \text{Adm}^{-2}$ , 10 min

(thickness 10 microns at this J) and 40°C, and high concentration of Ni and Zn in the solution, with 20 g/l of ceramic particles (alumina or Silicon Carbide), saccharine concentration:  $1.2 \times 10^{-4}$  M to  $5.0 \times 10^{-4}$  M, SSA amyl sulfosuccinate  $10^{-5}$  M in acid media at pH 4, with stirring at high velocity near the cathode.

The variables used for Zn-Ni-alumina electrodeposition in the industry are the same conditions of Zn-Ni-SiC but saccharine concentration can reach to  $5.0 \times 10^{-4}$  M in which the value of the corrosion current density (polarization curves) is  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$  in borate-boric pH 9.2.

The saccharine used as additive in the electrodeposition solution is incorporated to the coating, Na and S were detected by EDS “electron probe micro-analyzer”. In the same way, the saccharin additive modifies the microstructure of alloys of Zn-Ni with SiC or Zn-Ni with alumina particles, and the grain size decreases.

Zn-Ni-CSi coatings showed a decrease in the crystal size was measured by SEM when saccharin and SSA additive are added to the electrodeposition solution.

At industry scale, the tendencies were similar to those in the laboratory. The properties of the material are similar (Ni percentage, micro-hardness) using the same current densities J, with the same disposition of the elements in the cell, and the proportional fluid flow velocity. We have studied the conditions (to achieve a high or at least the same Matter Transference) to obtain a uniform “Current Distribution in the specimen” (with the same average thickness in the sample). We have seen in the photomicrographs by SEM that in Zn-Ni-SiC coatings the studies showed a decrease in the crystal size when saccharin is added to the electrodeposition solution. In the laboratory, the coating material Zn-Ni-Alumina microparticles is more resistant to white corrosion in salt spray (the attacked area in Zn-Ni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is smaller than the area in Zn-Ni or Zn-Ni + SiC). The conversion solution chromatinized ( $\text{Cr}^{3+}$ ) were used as top coating applied in the Zn-Ni plus SiC.

In this work we have used EIS technique with the Bouckamp algorithm using equivalent electric circuits to the electrochemical system. The fitting system shows that the Capacity C, is increased from  $20 \mu\text{F/cm}^2$  (Zn-Ni-CSi) to  $90 \mu\text{F/cm}^2$  (Zn-Ni-CSi-chromatinized  $\text{Cr}^{3+}$ ). This means that in Zn-Ni SiC with chromatinized, the capacity, C, is increased proportionally to the area exposed to the solution in corrosion studies. The resistance to corrosion is increased with  $\text{Cr}^{3+}$  because the material has more exposed area and resists more.



## CAPÍTULO 1

### Estado actual del conocimiento de los recubrimientos de aleación de zinc níquel (Zn-Ni)

---

El material de Zn-Ni es utilizado en la industria desde hace más de cincuenta años. Este material de aleación se obtiene por electrodeposición y es alternativo al cincado, porque tal recubrimiento tiene muy buenas propiedades mecánicas y es muy protector contra la corrosión. Se obtiene a partir de soluciones que contienen las sales de los dos metales, aditivos y una distribución de tamaños de las micro-partículas de  $\text{CSi}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La novedad de este desarrollo es que en el proceso se deposita una aleación de Zn y Ni más partículas cerámicas que se incorporan al material. El porcentaje de Ni en la aleación de Zn-Ni aumenta en presencia de partículas a valores de hasta un 10 y 20%, debido a que el proceso es en un medio ácido. En medio alcalino, el porcentaje de Ni es mucho menor, del 6 al 9%. En este sentido, es importante destacar que a mayor cantidad de níquel en la aleación, mayor es la resistencia contra la corrosión. Normalmente, los recubrimientos tienen un potencial más negativo que el sustrato que está en contacto con ellos. Por eso, se disuelven preferencialmente respecto del sustrato actuando como ánodos de sacrificio, protegiendo así al metal de base (acero). Por otra parte, para valores del contenido de níquel menores al 10%, el recubrimiento (depósito) se vuelve más pasivo y también menos receptivo a recubrimientos posteriores como el cromatizado que se suele aplicar habitualmente a los cincados o aleaciones de zinc para lograr una mayor resistencia a la corrosión. El baño o solución de electrodeposición en este trabajo es un baño en base a sulfatos de níquel y de sulfatos de zinc.

Se publican en la bibliografía numerosas patentes sobre la producción de la aleación donde usan Baño de Watts (en base a cloruro de níquel más sulfato de níquel y más ácido bórico, que es el que se usa para depositar níquel sólo, con ánodos de Zn).

En el material desarrollado en este libro: Zn-Ni con partículas y aditivos, la temperatura que se usa en el proceso es la temperatura ambiente, y como se verá según nuestras investigaciones, en el caso en que se requiera calentamiento hasta  $40^\circ\text{C}$ , por lo que no hay degradación del baño porque no se usan altas temperaturas. Se emplean aditivos orgánicos como son el humectante y la sacarina, para lograr un recubrimiento con granos más finos, compacto y brillante como se usa en la mayoría de los recubrimientos metálicos. Los ánodos son de níquel pero pueden usarse ánodos de zinc, en ambos casos con bolsas de ánodos.

El sustrato o metal de base utilizado puede ser acero, zinc y otros metales con diferentes tratamientos. Los recubrimientos de zinc y los recubrimientos de aleaciones de Zn con Ni constituyen una buena barrera a la difusión de hidrógeno hacia el metal del sustrato que en este caso es acero y, por lo tanto, no ocurre la fragilización por hidrógeno del acero: "*Hydrogen embrittlement of the steel substrates*". Este fenómeno puede ocurrir cuando comienza la deposición y

el sustrato se contamina con el hidrógeno, al formarse las primeras capas de zinc o aleaciones de zinc. El problema del ampollamiento (blistering) en el recubrimiento, es debido a las ampollas de hidrógeno que quedan ocluidas en la superficie y que provienen del acero de base. La utilización de solución en medio ácido es ventajosa y las altas densidades de corriente que deben aplicarse en el proceso, disminuyen el riesgo de fragilización por hidrógeno.

El agregado de partículas a la solución de electrólisis de Zn-Ni redundaría en su incorporación al depósito modificando las propiedades del recubrimiento. Las partículas adicionadas a la solución aumentan aún más la dureza del Zn-Ni que alcanza a valores de unos 400 ó 500 Vickers, según las partículas adicionadas, en relación a la dureza de 200 Vickers que tiene el zinc sólo. Los usos posibles de este recubrimiento de aleación de Zn-Ni son para la industria automotriz en bastidores del motor recubiertos en la industria de autopartes, aeroespacial, de la construcción en tornillos, sujetadores y en motocicletas, con buenas propiedades protectoras, anticorrosivas.

Se reportan para la producción de aleaciones de Zn-Ni, soluciones ácidas en medio de cloruros y sulfatos, además de la obtención a partir de soluciones alcalinas. Existen procesos industriales en soluciones ácidas que se operan a pH entre 4 y 6 (Abd El Rehim, et al, 1996), (Ashassi-Sorkhabi, H et al, 2001), (Beltowska-Lehman, 2002). (SANKARAPAPAVINASM,1989), (Basavanna, 2009), (Abou-Krishna et al, 2005), (Hirsch, 1907).

Los recubrimientos de Zn-Ni que se obtienen a partir de medios básicos, no cianurados, tienen contenidos de Ni menores que los que se obtienen a partir de las soluciones ácidas (Müller, C. et al, 2003), (Mosavat, S. H. et al, 2011), (Hosseini, M.G. et al, 2008). Como es sabido, se usan aditivos en soluciones de electrodeposición para modificar la estructura superficial, lograr el abrillantado y el nivelado de la superficie del recubrimiento o endurecer los depósitos. Los aditivos producen también el complejamiento y regulan la llegada del metal que se está depositando, mejorando la calidad del recubrimiento. Lo hacen regulando el pH y los tensioactivos se usan para eliminar las burbujas del hidrógeno mejorando la calidad del recubrimiento durante la electrodeposición. La composición de aditivos en las soluciones de electrólisis se usan en niveles de ( $\mu\text{g/litro}$ ) mejorando significativamente las propiedades de los depósitos, por ejemplo sacarina, tensioactivos o humectantes y endurecedores que permiten obtener un producto más liso, brillante, compacto, duro, según lo que se necesite del recubrimiento.

Los aditivos pueden ser inorgánicos; orgánicos: alifáticos o aromáticos, deben ser estables durante la reacción de reducción; y de oxidación, deben tener adecuada solubilidad en la solución y química reproducible. La mayoría figuran en las patentes y son abrillantadores de clase I, son compuestos aromáticos sulfonados; y los aditivos de clase II tienen grupos con unión  $\text{-C=N}$  como en la piridina, el grupo  $\text{-C=C-}$  como en la cumarina, o como en el butenodiol. Los aditivos que brindan electrodeposiciones con buenas cualidades de refinamiento y brillo son algunos de los que siguen: sacarina, gelatina, cumarina, tiourea, el butenodiol y otros como el ácido fórmico, los glicoles (etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol) (Jack Dini, 1998), (Z. Mahmud. et al. SAM. Asociación Argentina de Materiales, 2009), (Albalat, Muller et al, 1991), (Carlos, I. et al, 2009), (Soares, M.E et al, 2005). Según Jack Dini (Electrodepo-

sition, 1998), muchos de los aditivos que podemos mencionar son ácidos y algunos son sulfonatos, como son los bencenosulfonatos.

Las partículas como los aditivos que se adicionan a soluciones de electrodeposición, modifican las propiedades de los recubrimientos Matriz Metálica Composites MMCs y pueden ser del tipo: Ni + partículas, o zinc níquel ZnNi + partículas + aditivos, (Mahmud, Z. et al, 2015 revista *Procedia-Materials Science*). Los materiales de aleación estudiados suelen contener aparte del Zn, metales del grupo del Fe, ellos son: Ni, Co o Fe y se indican en los trabajos y patentes una infinidad de partículas, como son: carburo de silicio, carburo de tungsteno, sílice, alúmina, dióxido de zirconio, ó dióxido de titanio, grafito, y fibra de vidrio, PTFE teflón y otras.

Para evaluar la protección que brindan los materiales de recubrimientos metálicos y aleaciones se analizan en casi todos los trabajos técnicas electroquímicas y además se usan técnicas electroanalíticas de superficie. Habitualmente se emplean las curvas de polarización (barrido de potenciales alrededor del potencial de equilibrio, y se miden corrientes de corrosión en el medio de estudio elegido: bórico borato, sulfato de sodio, o cloruro de sodio). Se usa además como técnica la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) donde se hace un barrido de frecuencias y se mide la Resistencia de Transferencia de Carga (RTC). Este valor es un índice que cuantifica el aumento de la resistencia a la corrosión o la protección de un material en un determinado medio de estudio.

Algunos sistemas presentados en las publicaciones están constituidos por Zn o sus aleaciones con elementos metálicos y nano partículas de  $\text{TiO}_2$  (Gomes et al, 2012), (Bobi, B. et al, 2009), (Praveen et al, 2009). Estos estudios demostraron que la inclusión de nano partículas mejora marcadamente la resistencia a la corrosión, la dureza y la resistencia al desgaste. Los investigadores comprobaron por SEM que el tamaño de grano era fino y mucho menor que el tamaño de grano del Zn-Ni solo (sin partículas y sin aditivos) en iguales condiciones, confirmando esta característica por determinaciones de texturas, y por difracción de rayos X. La resistencia a la corrosión se determinó por las técnicas habituales (Curvas de Polarización, EIS, pérdida de peso, niebla salina, SEM, Microsonda para análisis, y texturas por Difracción de rayos X. Existen numerosos estudios en la electrodeposición de Zn-Ni, sobre la influencia del sustrato. Se estudian metales de base o sustratos como el platino, el carbono vítreo y el acero: (De Oliveira et al, 2011) (tesis Mahmud, Z.A, 2010). En soluciones con pH alcalino o ácido es fundamental la preparación superficial del material de base, la elección de la densidad de corriente que se adopte, el tiempo, la temperatura, los componentes de la solución, los buffers, los aditivos, el pH, y la temperatura, porque tienen incidencia directa en la calidad del recubrimiento.

Entre los mecanismos de deposición se mencionan, a bajos sobrepotenciales:

1) la competencia entre el Zn y el Ni adsorbidos. Al inicio de la electrodeposición, en la zona de bajos sobrepotenciales, la deposición ocurre con la formación de unas pocas monocapas de Zn y de las aleaciones de Zn, tema que se ha mencionado en cuantiosos trabajos pero se ha investigado en pocos (underpotential deposition “UPD del Zn”), (Aramata, Akiko. et al, 1998), (tesis Mahmud, Z. A. 2010). A medida que transcurre la electrodeposición, a sobrepotenciales negativos



aún mayores, ocurre el mecanismo 2) en el que se deposita el recubrimiento de Ni, que a muy bajas corrientes, es brillante y adherente, pero no tiene aún las características del Ni.

A sobrepotenciales de deposición masiva, en que se deposita la aleación, ocurre el llamado mecanismo 3) de deposición anómala (anomalous deposition) en el que predomina la electro-deposición de Zn y en menor concentración el Ni u otros metales del grupo del Fe que constituyen la aleación (según los iones presentes en la solución y su concentración). En incontables trabajos se estudia la zona de potenciales de deposición masiva, en la que se depositan juntos el Zn y el Ni, que se comprueba utilizando la disolución de los depósitos (stripping). Esta técnica se usa mucho para identificar las características del recubrimiento y la eficiencia de reacción de deposición, que está dada por el cociente entre la carga de disolución y la carga de deposición. En el caso de la aleación de Zn-Co, se utilizó esta técnica de disolución o stripping del recubrimiento y se demostró que el cobalto permanecía en la superficie. Los estudios se hicieron por los análisis por Difracción de Rayos X (XRD), en los que se obtuvieron porcentajes de Co bajos, de un 3%, en relación al otro componente de la aleación, el Zn, y en el que predominaba la fase  $\gamma$  (3,3,0), típica, en estas aleaciones (Zn-Ni, ZnCo, ZnFe) (Lallemant, F. et al, 2004), (Gómez, E. et al, 2001). Para el cincado (Zn), el niquelado (Ni) y la deposición del zinc-niquel (Zn-Ni), en la zona próxima a la corriente límite difusional, el mecanismo 4) de la alcalinización superficial que ocurre a altas corrientes o altos sobrepotenciales durante la deposición del Zn o Ni, con la formación de NiOH, ZnOH o ambos y de un depósito oscuro (“se queman los depósitos”). La alcalinización es muy estudiada por ser una reacción que ocurre y que no resulta deseable. El Zn (-0,76V) es más negativo que el Ni (-0,25V). En el cátodo, la deposición comienza con la deposición normal de Ni a bajas densidades de corriente, que es el más positivo o noble en el cátodo, que es metaestable y con características menos nobles que las del Ni (que es duro). En el cátodo, en lugar de depositarse el Ni que tiene el potencial más positivo o noble masivamente por “electrodeposición normal”, ocurre el mecanismo denominado por “deposición anómala”. En la bibliografía se explican diferentes mecanismos de electrodeposición en toda la zona de potenciales de deposición masiva, donde la deposición de Zn cambia abruptamente de normal a anómala. La deposición anómala es aquella en la que se deposita masivamente el Zn en lugar del Ni que por su potencial noble debería depositarse masivamente en el cátodo. Se deposita más Zn que Ni que se deposita en la aleación, en menor proporción. La deposición masiva de Zn más Ni se designa como “anomalous codeposition” (Akiyama, ISIJ International, 1992). Fukushima (1990) y otras publicaciones señalan que durante la electrodeposición masiva del Zn-Ni, se cataliza la deposición del Zn, a la vez que se inhibe la deposición del Ni. A. Brenner, en su libro “Electrodeposition of alloys, 1963, p. 194, remarca “la interrupción del proceso de deposición normal a deposición anómala que se favorece con el aumento de la densidad de corriente”. “Se depositan en deposición anómala, desde un 3% a un 90% de Zn, pero la transición de la deposición normal a anómala no depende de una determinada composición de la aleación, sino de las variables de operación como son la densidad de corriente J, la temperatura, la composición de la solución, y el pH”. Schoch y Hirsch explican la deposición anómala, comparándola con la “teoría de los agentes de adición” (Schoch and Hirsch, J. Am. Chem. Soc. 29, 314-321, 1907; Brenner pp. 236). La teoría de deposición anómala, la explican por un aumento de la densidad de corriente, J, que provoca un aumento del pH y de la temperatura en la capa límite difusional. Este fenómeno implica, según los autores, “una tendencia hacia la adsorción en la que se favorece la deposición anómala” y

la “co-deposición normal” la explican por el decrecimiento de la adsorción en el cátodo. Por otra parte, el desarrollo estructural y las características del recubrimiento del zinc níquel dependen, en los primeros estadios, de la electrodeposición en el sustrato y después, a medida que transcurre el proceso, de la solución y de las variables del mismo. Las fases presentes de la aleación de Zn-Ni tienen una composición y texturas de las fases predominantes:  $\gamma$  (3,3,0) y el  $\eta$  (1,1,0) (Petrauskas, A. et al, 2005).

Las variables de operación como son la densidad de corriente utilizada, la temperatura, la composición química de la solución, y el pH, influyen de manera muy determinante en el depósito. Los componentes de la solución regulan la velocidad de deposición: los aditivos y su acción en la superficie si hubiera adsorción, el grado de complejamiento del aditivo con el ión metálico  $Zn^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  es regulado por la constante de estabilidad del complejo que se forma. La velocidad de deposición y la calidad del depósito, la determinan la solución y el pH, los aditivos, los aniones presentes como son los cloruros o sulfatos, y la adsorción de aniones y aditivos. Todas estas variables determinan el valor de la corriente de intercambio,  $j_0$ , que debe ser bajo para que la constante de velocidad de reacción,  $k$ , de deposición sea baja. Cabe recordar que  $j_0 = k \cdot C^\circ$ , donde  $C^\circ$  es la concentración del ión metálico que se está depositando. La composición de la solución determina que la velocidad de deposición sea baja, controlada y el material electrodepositado tenga mejor calidad. Para Zn-Ni, se utilizan soluciones que contienen antimonio como aditivo, en aleaciones con un contenido de Ni del 11 al 14% con mejor acabado superficial y que son más resistentes a la corrosión (O'Keefe, 1996). Se sugieren para la electrolisis, densidades de corriente,  $J$ , entre 0,5 A 60  $Adm^{-2}$ . Se publicaron valores de  $J$  entre 0,5 y 8  $Adm^{-2}$  en los que a altas  $J$ , el tamaño de grano decrece rápidamente (Rashidi, A.M. et al, 2008). Sin embargo, se reporta que para valores mayores que 8  $Adm^{-2}$  se obtienen nanocristales y los recubrimientos tienen en su composición, sólo la fase  $\gamma$  (GALVANOTECHNIK. 10, 2011).

Las aleaciones de Zn-Ni, de ZnCo, y Zn Fe se denominan aleaciones de Zn, con los elementos del grupo del Fe y tienen comportamientos similares en cuanto al mecanismo de electrodeposición y a la protección contra la corrosión. (Bajat, J. B. et al, 2010).

La proporción de Zn Ni en la superficie depende de la relación de iones en la solución y es por deposición normal o anómala de acuerdo a las definiciones de Brenner, según los potenciales de los metales que se depositan.

El contenido de Ni influye en la microestructura y por consiguiente en la protección. (Ramanauskas, R. et al, 1997), (Ramanauskas, R. et al, 1998). La aleación de Zn-Ni con una composición de única fase (gama) se comporta como si fuera un solo metal. Comienza a depositarse en un sobrepotencial más negativo, que el del zinc. El potencial del zinc es (-0,76V), mucho más negativo que el del sustrato, siendo el potencial del Fe (-0,44V). Por eso, el Zn se usa como protección catódica del acero.

Por otra parte, en este libro y en los trabajos relativos, se ha encontrado que el Zn-Ni con sacarina puede reemplazar al Zn cromatizado, protegiendo al sustrato de acero. De este modo, no se necesita usar Zn más cromatizado, lo cual es muy bueno porque el Cr(VI) del cromatizado es perjudicial para el ambiente y la salud humana (ver la tabla 6)1. La protección superficial

del Zn-Ni es óptima, reemplaza al Cd (patente empresa Boeing US4765871) donde se presenta un método para producir un recubrimiento de aleación de zinc níquel resistente a la corrosión y que minimiza la fragilización por hidrógeno. La solución de electrodeposición se obtiene a partir de una sal de amonio, una sal de níquel y una sal de zinc, con aditivos surfactantes alquílicos y un componente regulador de pH: buffer bórico y un abrillantador, 1988) (Dini, J. et al. Conference: Workshop on alternatives for cadmium electroplating in metal finishing, Gaithersburg, MD, USA, 4 Oct 1977).

A continuación se enumeran algunos trabajos relativos al proceso de producción y al material de la aleación y sus características estructurales.

## BAÑOS ÁCIDOS

- Abd El Rehim, S. S. et al. Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths, *Electrochimica Acta*, 1996.
- Ashassi-sorkhabi, H et al, Zinc -nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current, *Surface and Coatings Technology*, 2001.
- SANKARAPAPAVINASM, *Metal Finishing* 1989.
- Basavanna, S. Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from acid chloride bath, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009.
- Hirsch J. *Am. Soc.* 1907.
- Abou-Krishna et al, Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in sulphate bath, *Applied Surface Science*, 2005.
- Beltowska-Lehman, E. Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths, *Surface and Coatings Technology*, 2002.

## BAÑOS ALCALINOS NO CIANURADOS

- Müller, C. et al, Zn-Ni/SiC composites obtained from an alkaline bath, *Surface and Coatings Technology*, 2003.
- Mosavat, S. H. et al, Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive, *Applied Surface Science*, 2011.
- Hosseini, M.G. et al, Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent, *Surface and Coatings Technology*, 2008.

## ADITIVOS

- Jack Dini, Electrodeposition, 1998.
- Z. Mahmud. et al. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zn-Ni, SAM. Asociación Argentina de Materiales, 2009.
- Albalat, Muller et al. Zinc-nickel coatings: Relationship between additives and deposit properties, Journal of Applied Electrochemistry, 1991.
- Carlos, I. et al. Zn-Ni alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of Zn-Ni deposits, Journal of Applied Electrochemistry, 2009.
- Soares, M.E et al Characteristics of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin, Materials Science and Engineering, 2005.

## PARTÍCULAS Y ADITIVOS UTILIZADOS EN LOS MATERIALES COMPUESTOS "COMPOSITES"

- Mahmud, Z. et al, Zn + Ni + microparticles, Procedia, Materials Science, 2015.
- Gomes, A. Almeida, I. et al, Stability of Zn-Ni-TiO<sub>2</sub> and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions, Journal of Nanoparticle Research, 2012.
- Bobi, B. et al, Corrosion of aluminium and zinc-aluminium alloys based metal-matrix composites, Tribology in Industry, 2009.
- Praveen, B.M.et al, Electrodeposition and properties of Zn-Ni-CNT composite coatings, Journal of Alloys and Compounds, 2009.

## SUSTRATO

- De Oliveira, et al, Chemical, physical and morphological characterization of Zn-Ni films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol, Surface and Coatings Technology, 2011.

## MECANISMOS

- Aramata, Akiko. et al, Underpotential deposition of zinc ions at single crystal electrodes and the effect of the adsorbed anions, Electrochimica Acta, 1998.

- Mahmud, Z. A. Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. Universidad de Buenos Aires, UBA 2010.
- [http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis\\_4634\\_Mahmud](http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_4634_Mahmud)
- Lallemand, F. et al, The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte, Applied Surface Science, 2004.
- Gómez, E. et al, Characterisation of zinc + cobalt alloy phases obtained by electrodeposition, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001.
- Akiyama, Tetsuya Fukushima, Hisaaki, Recent Study on the Mechanism of the Electrodeposition of Iron-group Metal Alloys, ISIJ International, 1992.

## **FASES PRESENTES - TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. TÉCNICAS DE STRIPPING**

- Petrauskas, A. et al, Studies of phase composition of Zn-Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping, Electrochimica Acta, 2005.

## **DENSIDAD DE CORRIENTE DE ELECTRÓLISIS-TAMAÑO DE GRANO**

- O'Keefe, Plating al and Surface Finishing 1996.
- Rashidi, A.M. et al, The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, Surface and Coatings Technology, 2008.
- Galvanotechnik. 10, 2011.

## **ALEACIONES DEL GRUPO DEL Fe, ZnCo**

- Bajat, J. B. et al, Corrosion stability of Zn-Co alloys deposited from baths with high and low Co content - The influence of deposition current density, Surface and Coatings Technology, 2010.

## **CORROSIÓN - MICROESTRUCTURA - CONTENIDO DE NÍQUEL**

- Ramanauskas, R. et al, Corrosion resistance and consequent microstructure of electrodeposited Zn and % Ni alloy coatings, Surface and Coatings Technology, 1997.

- Ramanauskas, R. et al, Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests, Corrosion Science, 1998.

## ALTERNATIVAS AL CADMIO

- Dini, J. et al. Corrosion resistance of Zinc and Zinc-Nickel Alloys Coatings, Conference: Workshop on alternatives for cadmium electroplating in metal finishing, Gaithersburg, MD, USA, 4 Oct 1977.
- Patente empresa Boeing US4765871



Imagen 1. Certificado del 1º premio obtenido en las Jornadas de Desarrollo e Innovación del INTI, edición 2010.



## CAPÍTULO 2

### Revisión teórica

---

Se analizó la bibliografía sobre recubrimientos de Zn-Ni y otros materiales de aleación, como son las del grupo del Fe (ZnFe y el ZnCo), comparadas con el recubrimiento metálico de Zn o Ni. También se examinó bibliografía sobre electroless (níquel químico). Todos ellos son materiales que se mencionan en la literatura cuando se necesita muy buen desempeño y resistencia a la corrosión.

### COMPORTAMIENTO CONTRA LA CORROSIÓN

#### 2.1 Características del Zn-Ni

La resistencia a la corrosión en aleaciones de zinc (Zn) es mayor que en el caso del zinc solo. En aleaciones con níquel Zn-Ni [1-5] o el Zn con metales del grupo del Fe: Zn-Fe [6], o Zn con Cobalto: Zn-Co [7,8]. Las aleaciones de Zn-Ni tienen un contenido de Ni de 11 a 20% de Ni. Por su desempeño contra la corrosión, muy superior al del Zn sólo, se usan para la industria automotriz. Su excelente resistencia contra la corrosión resuelve problemas ecológicos, reemplazando al cadmio, Cd [2]. Además tienen propiedades mecánicas como el fácil trabajado, la soldabilidad y [2-4]. Los recubrimientos de Zinc Níquel tienen más alta dureza, [4-5,9,10] y propiedades más protectoras [9,11,12,13,24-25] y decorativas que el Zn [8,9,11,14,15,16,17].

Por los valores de dureza de recubrimientos obtenidos de Zn-Ni con alúmina [18], estos han mostrado ser muy superiores a los de Zn. Por ejemplo, para el Zn-Ni se han obtenido valores entre 400 a 500 Hv, mientras que para el metal solo la dureza es del orden de los 200 Hv.

La determinación del contenido de níquel por fluorescencia de rayos X, medida directamente sobre el recubrimiento en la cara expuesta, mostró que el contenido de Ni y la microdureza en la aleación se incrementan con el aumento de la concentración de micropartículas de alúmina en la solución.

#### 2.2 Corriente directa y corriente pulsante para la producción de la aleación

Gnanamuthu, R. y otros [3,10,12,14,19], realizaron estudios de corrosión de las aleaciones de Zn-Ni obtenidas a partir de soluciones de cloruros y sulfatos [20,21,22,23] con concentraciones crecientes de sacarina, aplicando la técnica de corriente directa y corriente pulsante [13,23]. La observación por microscopía electrónica de barrido de las aleaciones obtenidas mostraron mejores microestructuras [26-35] al utilizar corriente pulsante [16,21,23] y sacarina  $5 \times 10^{-2} \text{M}$  [26,36,69]. Los autores mostraron que en estas condiciones, se minimizan las corrientes de corrosión, que es deseable porque el material es más protector [20-33, 37-42].



Gavrila y otros han mencionado el importante rol que juega el Ni en la resistencia a la corrosión [19,38,46,47,48,49,56] de estas aleaciones de Zn-Ni. El contenido recomendado de Ni en la aleación debe tener valores de entre un 10 y 15 por ciento, y hasta un 20%. Para valores más altos que un 15% de Ni en la aleación, según algunos autores, disminuyen las propiedades de sacrificio del recubrimiento. Sin embargo, en investigaciones y publicaciones recientes se ha encontrado que valores altos de Ni en la aleación (>15%) mejoran su comportamiento de protección, hasta cuatro veces. A la vez, es conocido que al aumentar el porcentaje de Ni en la aleación, “solución sólida”, se modifican las fases presentes y cambia su composición de  $\gamma$  a  $\beta$  y  $\alpha$  [19].

En el estudio de la influencia del espesor en la calidad del recubrimiento de Zn-Ni más partículas se estudiaron las fases presentes por DRX. Se refuerza la fase  $\gamma$  con el espesor de 10  $\mu\text{m}$  cuando se incorporan partículas de (CSi) al Zn-Ni. En el recubrimiento de 10 micrones de Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se produce un máximo de la fase presente  $\eta$ , en ese espesor [4,31,39-42,68]. El Zn-Ni con partículas de CSi o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un espesor de 10 micrómetros, posee muy buena protección [42].

Se demostró que la aleación de Zn-Ni muestra mayor contenido de Ni y mayor dureza con partículas micrométricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o de CSi a todas las densidades de corriente de electrólisis estudiadas [4,5,14].

Gómez y otros [20] resaltaron la estabilidad en el comportamiento frente a la corrosión del Zn más  $\text{TiO}_2$  y del Zn-Ni más  $\text{TiO}_2$  que es mayor que para el caso del contenido de Ni que se duplica en presencia de partículas. Experimentaron los valores de los potenciales a circuito abierto, midiendo un potencial alto en presencia de Ni, en Zn-Ni +  $\text{TiO}_2$  un  $E = -1,32 \text{ V}$  y en Zn +  $\text{TiO}_2$  un  $E = -1,51 \text{ V}$  respecto de un electrodo de referencia de Hg/ Sulfato de Hg. Ellos encontraron que los valores se volvían más positivos sumergidos 24 horas en la solución 0,05M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a -1,10 V y -1,49 V respectivamente en estado estacionario. Este comportamiento está adjudicado al enriquecimiento de Ni en la aleación y a los productos de corrosión presentes en el material. S.A. Lajevardi y otros [21], presentaron un trabajo utilizando corriente pulsante y sus efectos, como lo hiciera previamente Landolt, modificando notablemente la microestructura y otras propiedades de los depósitos. M. Praveen[22] y otros investigaron los nanocompuestos o nanocomposite de Zn- $\text{TiO}_2$  [20-23] que tienen mucho mayor resistencia a la corrosión y microdureza (1,5 a 2 veces), mayor aún que el Zn sólo.

## 2.3 Composición de las soluciones que se usan para producir las aleaciones

La resistencia a la corrosión en aleaciones de Zinc con Níquel o del Zn con metales del grupo del Fe es mayor que en el Zn. Las soluciones “baños” que se usan para electrodepositar la aleación son de dos tipos: ácidas [13,19,24,25] y alcalinas [Short et al, 1989 73], [Bates et al 1994]. Los baños ácidos consisten de una solución que es una mezcla de sales de zinc y sales de níquel, con un componente que funcione como buffer o regulador de pH y un agente refinador de grano y/o un abrillantador.

El mecanismo de la reacción de electrodeposición de Zn-Ni y su efecto en las propiedades del material obtenido (estructura cristalina, fases presentes) ha sido estudiado tanto en medio de sulfatos [29,30] como en electrolitos en base a medio de cloruros [31,32], en presencia o en ausencia de iones amonio. En función de la composición del baño será la composición de la aleación que depende fuertemente del contenido de Zn en la aleación (hasta 30 % predomina la fase  $\alpha$ , hasta 50 % la fase  $\alpha+\beta'$ , entre 55 y 75 % la fase es  $\beta'+\gamma'$ , entre 75 y 90 %  $\gamma'$  y  $\gamma$ ; entre 90 y 100 %  $\delta+\eta$ ).

Sin embargo, se sabe que las sustancias adicionadas a la solución, como es en el caso de los iones amonio, por ser complejantes dificultan el tratamiento de los efluentes industriales. Por eso, en varios trabajos publicados referentes a la deposición de Zn-Ni se utilizan soluciones de electrolitos de acetato, libres de amonio \*R. G. Baker and Holden, 1985] ; y baños de acetato sulfatos: Beltowska-Lehman [30].

Abu Krisha [25] estudió el Zn y el Ni independientemente, en un baño de Zn-Ni a partir de sulfato de Níquel, sulfato de Zn más ácido bórico usando voltametría, galvanostáticas, en el estudio de la electrodeposición de Zn-Ni. Discutió la deposición anómala, mediante la técnica voltamétrica, primero ocurre la deposición del Ni solo y también cómo se ve interrumpida la deposición del Ni y favorecida la del  $\text{Zn}^{2+}$  en la electrodeposición de Zn-Ni por la presencia del  $\text{Zn}^{2+}$  en solución. Mientras que la deposición del Ni sólo comienza a un potencial de -0.85V; el Ni en presencia de  $\text{Zn}^{2+}$ , comienza a depositarse a potenciales mucho más negativos, para iguales concentraciones de Ni en ambas soluciones, en la del Ni solo y en la del Zn Ni. Los resultados revelaron en la difracción de rayos X, la presencia en la aleación obtenida de la fase  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ) y una mezcla de  $\delta$ ( $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ ) +  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ).

## 2.4 Aditivos que suelen utilizarse para la electrodeposición de las aleaciones

Z. Mahmud y otros [17-19] encontraron que en el Zn-Ni en medio ácido con aditivos: tiourea; sacarina; butinodiol; y tiourea más butinodiol, se modifican tanto el contenido de Ni en la aleación de Zn-Ni como la microestructura de los depósitos. A la vez, en los estudios en cámara de humedad, comparando el recubrimiento de cinc cromatizado, con el Zn-Ni más sacarina, el Zn-Ni con sacarina rinde el doble en horas hasta la corrosión blanca que el cinc, Zn con Cr(VI). Por otra parte, los resultados de resistencia contra la corrosión del (Zn-Ni con sacarina) comparado con el (Zn más cromatizado amarillo) revelaron que el Zn-Ni con sacarina, tiene un mejor comportamiento en horas hasta la corrosión blanca en cámara de humedad. Esta conclusión es importante porque se obtienen para el Zn-Ni más sacarina, iguales o mejores resultados que los que da el Zn más cromatizado. Así, se puede lograr igual protección contra la corrosión con la aleación de Zn-Ni más sacarina sin usar el cromo Cr (VI) que es dañoso para el ambiente. Por supuesto, que aunque el contenido o el porcentaje de níquel en la aleación sea mayor o igual para el caso en presencia o ausencia de aditivo en la solución, siempre conviene realizar la electrodeposición con aditivo, porque se modifican en los depósitos la morfología, la microestructura y, por consiguiente, las propiedades del material como son el refinamiento de grano, la dureza, la adherencia y el brillo.

## 2.5 Composición química de las aleaciones relacionada con la composición de la solución

T. V. Byk y Tsybulskaya [33,34], estudiaron los comportamientos de aleaciones producidas a partir de composiciones de baños en un amplio rango. Dichas relaciones de concentración de Ni a concentración de Zn, en la solución fueron tales que el pH era ácido hasta levemente alcalino. Los recubrimientos de aleación de Zn-Ni obtenidos presentan fase  $\gamma$ , con estructura cúbica. Tohru Watanabe ha presentado un diagrama de fases con la composición y estructura de la aleación de zinc níquel en función de algunas condiciones de operación (a densidades de corriente entre 20 y 500 A/m<sup>2</sup>). La fase  $\gamma$  es típica del Zn-Ni, aparecen también la fase sólida del Ni y la fase sólida del Zn. Ha expuesto sobre la codeposición normal y anómala de Zn y Ni, que puede ser obtenida por el cambio de la composición del baño y las condiciones de deposición. El contenido de Ni resultante en la aleación varía de 2 a 90%. Explicaba que “el electrolito de difosfato de amonio permite la deposición de Ni de los recubrimientos de Zn-Ni con una estructura homogénea de la fase, intermetálicos (soluciones sólidas de Zn y Ni: Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> y Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, o una solución sólida de Ni en Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>); mientras que el electrolito débilmente ácido de cloruros, produce recubrimientos de dos fases consistiendo de Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> con una mezcla de Zn o Ni poli-cristalino. El recubrimiento de Zn-Ni con un contenido de Ni de 19 % con una composición de la fase de intermetálico Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> con una alta resistencia a la corrosión”.

H. Ashassi Sorkhabi (Ashassi-Sorkhabi et al., 2001) y otros, en el estudio de la electrodeposición de Zn-Ni con corriente pulsante destacaron una mejora en el brillo del recubrimiento obtenido además de un decrecimiento de la precipitación de hidróxido de zinc Zn(OH)<sub>2</sub> en la superficie del electrodo. Señalaron que “la temperatura tiene un fuerte efecto en la composición de la aleación [13-20], aumenta notablemente el contenido de Ni en la aleación, y también aumenta fuertemente la dureza del recubrimiento”. Encontraron que tanto para corriente directa, como para corriente pulsante, el %Ni vs J, es alto a bajas J y decrece con la densidad de corriente. Este fenómeno se explica por un aumento de pH local, o alcalinización superficial, que ocurre a altas J. Con corriente pulsante, en el tiempo de relajación, la alcalinización superficial cesa. La corriente pulsante, según ellos, desplaza la curva de polarización hacia valores más positivos, se incrementa el contenido de Ni en la aleación y aumenta la eficiencia de corriente en el proceso. En corriente pulsante, la frecuencia y el llamado “duty cycle” (porcentaje de un período en el cual el signo es con aplicación de corriente “on”), no tienen influencia en el contenido de Ni pero sí un alto impacto en la eficiencia del porcentaje de corriente.

## 2.6 Aleaciones de uso industrial producidas en rack o en barril

El tipo de baño alcalino de Zn-Ni es esencialmente idéntico al baño de cincado. Los electrolitos consisten en hidróxido de sodio usando ánodos convencionales de zinc. El Ni se puede suplir con un aditivo líquido y un agente abrillantador [27, 36-37]. La resistencia a la corrosión fue reportada por Fratesi y Roventi [38], quienes han encontrado muy buenos resultados en la producción de aleaciones a nivel industrial. Estos autores [38], en aleaciones de Zn-Ni en rack, obtuvieron mejores resultados de comportamiento contra la corrosión, respecto de los recubrimientos obtenidos en barril. Los potenciales de circuito abierto, en las piezas con recubrimiento obtenido en rack, sin pasaje de corriente, eran más positivos que los recubrimientos

obtenidos en barril. Es decir, en rack los potenciales del recubrimiento se desplazaban en sentido noble, lo que indicaba un recubrimiento mejor para piezas en rack.

## 2.7 Proceso patentado de producción de Zn-Ni en la industria

Este proceso está patentado y se comparan en este libro los resultados del laboratorio con los resultados de la industria. Las aleaciones de Zn-Ni se obtuvieron por electrólisis sobre acero 1010, en soluciones en medio de sulfatos en soluciones concentradas a pH 3,5, a temperatura ambiente, con un tipo de agitación de la solución, que es importante porque ayuda a la incorporación de las partículas y cuál es su concentración en el cátodo. Las piezas fueron obtenidas como se hace en la industria, galvanostáticamente a densidad de corriente  $J$ , fija durante un tiempo, con electrodos enfrentados. Se realizaron muestras a diferentes densidades de corriente y se encontró que en presencia de partículas cerámicas, aumentan la dureza y el contenido de Ni de la aleación. Se ha encontrado que el contenido de níquel oscila entre 10 y 15 % en la aleación y depende tanto de la densidad de corriente aplicada (entre 2 y 25  $\text{Adm}^{-2}$ ) y de la concentración de partículas (de 20 ó 60 g/l). La dureza de la aleación de Zn-Ni depende también de las mismas variables. Dependiendo del tipo de partículas, la dureza del material de recubrimiento puede llegar a duplicarse [39]. La composición y la estructura de la aleación varía según la densidad de corriente aplicada  $j$ , el tiempo, la composición, la temperatura de la solución y el pH. Teniendo en cuenta que a una densidad de corriente,  $j$ ,  $8\text{Adm}^{-2}$  se deposita aproximadamente  $1\mu\text{m}/\text{min}$ , los tiempos utilizados para realizar estudios a distintos espesores han sido de 5, 10 ó 20 minutos, que corresponden a espesores de 5, 10, y 20  $\mu\text{m}$ . Se ha comprobado que el recubrimiento ofrece mayor protección en las muestras con espesor de 10  $\mu\text{m}$ . Las mediciones se hicieron en muestras con espesores crecientes de 5, 10 y 20  $\mu\text{m}$  por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización. En las muestras con espesor de 10  $\mu\text{m}$ , se midieron altos valores de Resistencia de Transferencia de Carga (RTC) a bajas frecuencias y bajos valores de corrientes de corrosión [40], lo que es deseable, porque se relacionan con una mejor calidad del material de recubrimiento. Los valores de resistencia de transferencia de Carga medidos por EIS, en muestras obtenidas a  $8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, dieron los mejores resultados. La comparación de resultados puede expresarse así:  $\text{RTCA-Al}_2\text{O}_3 > \text{RTCCSi} > \text{RTC sólo}$ . Por eso, se considera que en el espesor de 10  $\mu\text{m}$ , el Zn-Ni con alúmina es más resistente a la corrosión que el Zn-Ni con carburo de silicio (CSi), y éste a la vez es mejor que el Zn-Ni solo. El valor del espesor es óptimo porque el material tiene mejores características comprobado por técnicas independientes (electroquímicas y no electroquímicas). En esa condición se comprobó que con recubrimiento de Zn-Ni más  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10  $\mu\text{m}$ , el material es más protector. Esto se corroboró por las mediciones de EIS, como por las de difracción de rayos X, DRX “XRD” en que se refuerzan las intensidades de las texturas del material, y por las fuerzas compresivas que aparecen que mejoran el material en el caso en que hubiera grietas [9]. Se midió un mayor contenido de Ni en presencia de partículas, debido a que la aleación se enriquece en el componente más noble (Ni respecto a Zn) que está relacionado con una mayor protección contra la corrosión [41]. Se ha demostrado que las partículas se incorporan uniformemente al recubrimiento mediante fotomicrografías del recubrimiento en corte [40].

Según Jack Dini, Electrodeposition 1992, “mayor agitación implica la reducción del tamaño de grano”. Corroborando este hecho, se observó en esta investigación que la agitación tiene

un rol fundamental en el proceso de deposición. Es así porque se produjo la incorporación de partículas al recubrimiento en forma uniforme, lo que trajo aparejado el enriquecimiento de Ni en la aleación y el aumento de la microdureza del material y la disminución del tamaño de grano con la mayor protección contra la corrosión, además de la mejores propiedades del recubrimiento [22,42].

Por otra parte, I. Brooks [43] afirmaba que en las aleaciones de Zn-Ni fue observado que un aumento de la dureza podía estar relacionado con un aumento del contenido de Ni en la aleación, que es independiente del tamaño de grano y de la textura. I.Brooks demostró que “Las propiedades mecánicas del material dependen estequiométricamente de su composición”.

## 2.8 Microestructura, refinamiento de grano y brillo

Los estudios de la microestructura del Zn-Ni con partículas de CSi y aditivo sacarina han mostrado refinamiento de grano y mayor brillo en los recubrimientos [23], por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM. Se obtuvieron modelos matemáticos teóricos en los que se produjo correlacionan los datos experimentales: la densidad de corriente aplicada vs el tamaño de grano del níquel nano-cristalino obtenido. El material estudiado se produjo desde un baño de Watts con 5g/l de sacarina, aplicando una densidad de corriente de 7,5 Adm<sup>2</sup>, disminuyendo el tamaño de grano del níquel electrodepositado y logrando los mejores resultados. “Es un proceso fácil de implementarse industrialmente por Chemical Vapor Deposition (CVD) o Physical Vapor Deposition (PVD) resultando un muy buen material protector contra la corrosión [36-36b]”. S. H. Mosavat y otros [26] midieron la composición del Zn-Ni y las fases presentes por XRD. En este trabajo se utilizó un baño alcalino constituido por ZnO más NiSO<sub>4</sub> más aditivos, en el que se relacionaron las propiedades como la dureza con el tamaño de grano promedio de los nanocristales que se midieron por Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). El tamaño y la distribución de nanocristales se midieron por TEM, los valores fueron consistentes con los obtenidos por XRD que según los autores, “XRD es un método adecuado para medir tamaño de nanocristales”. Se estudiaron el efecto de la concentración de sacarina en g/l y la densidad de corriente, tanto en el tamaño de grano en nm como en la rugosidad superficial, encontrando que el tamaño de grano promedio disminuía con el aumento de la concentración de sacarina. Se observó además una disminución del tamaño de grano promedio con el aumento de la densidad de corriente. En las fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observaron agrupaciones de cristales que “son granos (que se agrupan como colonias) cuyo tamaño depende de la densidad de corriente aplicada”. Según la teoría: “el tamaño de grano, las tensiones internas y la porosidad están relacionadas con la microdureza”. Decían que “si no se toman en cuenta la porosidad y las tensiones internas, se puede aplicar la relación lineal entre dureza Hv y tamaño de los cristallitos  $d^{-1/2}$ , que está dada por la relación de Hall y Pech donde dureza:  $H_v = H_0 + k d^{-1/2}$  siendo  $H_0$  y  $k$  constantes” Concluían que la microdureza del metal depende del tamaño de los nano-cristales, para el material obtenido, en la composición del baño del trabajo [3,26].

## 2.9 Relación con la adherencia del recubrimiento

R. Ramanauskas y colaboradores [14] investigaron aleaciones de Zn, ZnCo y Zn-Ni e hicieron estudios en distintas condiciones climáticas para determinar cuál es la resistencia contra la corrosión. Los recubrimientos reportados tenían mayor adherencia que el zinc solo. Por lo tanto, ellos concluían que “las aleaciones por tener mayor adherencia y resistencia a la corrosión son mejores para la industria automotriz”. Es conocido que la resistencia a la corrosión aumenta notablemente cuando al zinc se le agregan aleantes. Esto se debe a dos razones: la estructura del recubrimiento y el film con sus características electrónicas. Cuando la aleación de Zn no tiene cromatizado, sus características contra la corrosión aumentan según los productos de corrosión y las características pasivantes de los metales que constituyen la aleación, por ejemplo, en el caso del ZnCo que tiene mayor resistencia que la aleación de ZnFe. Los parámetros de red y las imperfecciones de la red metálica también son responsables de la mayor o menor resistencia a la corrosión [25,46].

## 2.10 Las aleaciones de Zn se comportan como semiconductores

Ramanauskas y Quintana [47] y J. R. Vilche [48] han estudiado los sistemas de zinc dopado, con técnicas electroquímicas y foto-electroquímicas. Vilche explicaba que “el Zn dopado con Ni o Co, uniformemente distribuidos forman el Zn-Ni, y el ZnCo que se comportan como semiconductores, formando películas pasivas de ZnO”.

## 2.11 Publicaciones de Zn y aleaciones de Zn en las que se utiliza cromatizado

Es conocido que en las aleaciones del Zn con cromatizado, a partir de soluciones de Cr (VI) en las películas de los recubrimientos aumenta la resistencia a la corrosión. El zinc y las aleaciones de ZnFe y ZnCo [1], se han investigado por las técnicas electroquímicas habituales como son la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización. Mediante curvas de polarización, hallaron en aleaciones de Zn menores las corrientes de corrosión, lo que significa que las aleaciones son más resistentes a la corrosión que el Zn [1]. Se usan también otras técnicas de análisis de superficies, como son las espectroscopías XPS y Auger (en las que se analiza la superficie en la nanoescala).

En las aleaciones de Zn Ni con un 13 % al 20 % de Ni en general, tiene predominio la fase (3, 3, 0) típica del Zn-Ni y una mayor resistencia contra la corrosión. Los depósitos de tales aleaciones fueron obtenidos a partir de soluciones que contienen sales de sulfatos de zinc 0,5 M y de sulfato de níquel 0,5 M en presencia de ácidos orgánicos como son: acetato de sodio como agente complejante, o citrato de sodio ó ácido bórico y ácido succínico a pH 4,5 y T de 40 °C a densidades de corriente, entre 0,4 Adm<sup>-2</sup> a 50 Adm<sup>-2</sup>. La mejora de la resistencia contra la corrosión en presencia de Zn-Ni y ZnAl con cromatizado se presenta en los trabajos de la referencia [37b] Muller Sarret Benballa (2001); [37c] Wang OKeefe (1996); [35].

E. Gómez, C. Muller y colaboradores intentaron desarrollar condiciones para la industria que fueran adecuadas y obtener recubrimientos que tuvieran buenas cualidades y buena resistencia contra la corrosión [4,9,14,16,37,51], para eso en el baño se analizan cloruros Cl<sup>-</sup> y ácido

bórico [17,35,52]. Los aditivos que suelen usarse son compuestos orgánicos, derivados fenólicos, carboxilatos, bencil-cetona y benzoato de sodio [Abd El Rehim et al 1996]. Los estudios de las aleaciones en cuanto a la resistencia a la corrosión se investigaron antes y después del tratamiento con Cr(VI) [54].

Los depósitos de Zn y aleaciones de Zn, en presencia de los cromatizados con Cr(VI), tienen una mayor protección contra la corrosión respecto del metal o aleación con pasivado de Cr III [55]. Otros trabajos referentes al cromatizado azul y verde en cincados, aplicables a Zn-Ni se dan en las referencias de N. Martyak cita tensiones internas en los recubrimientos, que originan microcracks que se incrementan en ancho y en profundidad en los cromatizados [50-51].

## 2.12 Solución e inhibición

Beltowska, Lehman y col. [12] observaron que los electrolitos de Zn-Ni son estabilizados con aditivos conteniendo ión acetato a pH entre 2 y 5,2. Un incremento del pH conduce a un aumento del contenido de níquel en los depósitos. Por otra parte, el aumento del porcentaje de Ni en la aleación es inhibido por la formación de complejos de acetatos. La velocidad de corrosión de los depósitos disminuye cuando aumenta el contenido de níquel en los recubrimientos. El cambio del potencial es en el sentido noble (hacia potenciales positivos) en las aleaciones de Zn-Ni respecto de los potenciales del Zn sólo. Dicho cambio es debido a la variación de estructura en los depósitos y a la formación de fases gama y delta. En la solución de electrodeposición se usan componentes como el acetato de sodio o el citrato de sodio (complejantes), que adicionados a la solución de electrodeposición o el electroless (por ejemplo el níquel químico), aumentan la velocidad de deposición hasta un máximo que luego disminuye. Los complejantes (ácido aminoacético, ácido succínico, ácido láctico) disminuyen el catión libre en solución impidiendo que ocurra polarización por concentración. La concentración de estos complejantes en solución determina la velocidad de deposición. Los ligandos ejercen una acción buffer en los complejantes estabilizando la solución y la velocidad de deposición. Esto se da por la constante de estabilidad del complejo; se mencionan “las soluciones o los baños que son adecuados porque redundan en un material electrodepositado de calidad”. Según [35] Schlesinger, M. & Paunovic (2011), “los mejores resultados en el material de aleación o de electroless, se obtienen utilizando soluciones que operan a pH 4,5 a 40°C con valores de densidades de corriente,  $J$ , entre  $0,4 \text{ Adm}^{-2}$  y  $50 \text{ Adm}^{-2}$ ”. En el caso en que se use solución alcalina, ésta suele contener sulfato o cloruro de zinc en medio de NaOH, y se opera con ánodos de zinc solubles o ánodos de acero insolubles para controlar el aumento de zinc en la solución [35]. Luego de aplicarse el recubrimiento metálico de Zn o Zn-Ni, se aplica el recubrimiento de conversión para incrementar la resistencia del material contra la corrosión [35].

## 2.13 Presencia de partículas cerámicas, nanocristales

En los últimos años se ha mostrado un interés creciente en el desarrollo de materiales nanocrystalinos, por ejemplo, materiales con cristales ultrafinos, con un tamaño menor que 100 nm. Existe un gran número de materiales metálicos, aleaciones, materiales compuestos y materiales cerámicos que se electrodepositan con un tamaño de cristal menor que 100 nm. G. Palumbo y otros [58] reportaron que la electrodeposición ocurre o por la formación de cristales

existentes o por la formación de nuevos cristales. Los dos mecanismos fundamentales que se reportan son la formación de ad-átomos o de ad-iones en la superficie del electrodo y luego, la difusión superficial de ad-iones para formar parte de los cristales en la superficie, y la formación de clusters en la superficie [59] [72, Choo et al, Journal of Applied Electrochemistry 25 (1995)384]. Proponen que uno de los factores clave es la “evolución microestructural de los electrodepósitos, en término del tamaño de grano y de la inhibición” que resulta en la reducción de superficie disponible para la llegada de iones a la superficie [60, 61, 62]. En el caso de altos campos difusionales sobre los núcleos, se dificulta la llegada de materia entre núcleos y por lo tanto, la formación de nuevos núcleos durante la electrodeposición. Cuando los campos difusionales son bajos en la superficie, la llegada de materia a los núcleos es más controlada, por lo tanto se promueve la formación de nuevos núcleos en el proceso de deposición [62,63].

Ian Brooks [43] relaciona para la electrodeposición de Zn-Ni, las variables de operación con las propiedades del material. El autor muestra un aumento de la dureza con el contenido de Ni de la aleación. Un aumento del contenido de Ni con la temperatura. Destaca la acción como refina-dores de grano de aditivos como la sacarina (previamente usada para electrodeposición de Ni) y el TBAC (cloruro de tetrabutilamonio), ambos usados en concentraciones de 0,1 a 0,2 g/l.

Se sintetizaron y caracterizaron electro-depósitos de Zn-Ni con granos ultra-finos 33. I. Brooks y Erb [43] estudiaron los parámetros para la electrodeposición con corriente pulsante usando electrolitos con diferentes composiciones, obteniendo aleaciones con la fase gama predominante con un 9 a 18 % de Ni, en depósitos en nanómetros de 15 a 20 nm. Estos autores encontraron que la región composicional exhibe un valor máximo de dureza y cristalinidad cuando el contenido de Ni varía entre (15 y 20% Ni) con un desempeño óptimo. En el libro de J. Dini, Electrodeposition, Noyes Publications -1992. pág 166, capítulo 6, sobre Estructura de los recubrimientos”. Según (J. DINI, 1940), “las texturas afectan una variedad de propiedades en los materiales, entre ellas: la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la porosidad y la dureza”. Refiriéndose a la solución de electrólisis y a las condiciones de operación, Dini explicaba: “Ajustando los parámetros de la electrodeposición, la composición de la solución de electrólisis, se puede impartir una textura esperada, además se puede mejorar y prevenir fisuras o crack de los recubrimientos” [35]. M. Benballa et al [24, 65, 78] remarcaban las aplicaciones del Zn-Ni y las propiedades funcionales de los recubrimientos: resistencia al desgaste, autolubricación, y de resistencia contra la corrosión del recubrimiento, aunque resaltaban la importancia creciente de las nanopartículas en áreas como la electrocatálisis, en materiales fotoactivos, y para el almacenamiento de energía [28,28b].

## 2.14 Densidad de corriente utilizada en la electrodeposición

A. M. Rashidi y otros [45] relacionaron densidades de corriente aplicadas con el tamaño de grano para un recubrimiento de níquel. Midieron el tamaño de nano-cristales por difracción de rayos X, XRD. Encontraron la relación entre  $\log d$  vs  $\log i$  para corrientes aplicadas entre 1 y 7,5  $\text{Adm}^{-2}$ , siendo el tamaño de grano  $d$  menor para densidades de corriente de hasta  $j = 7,5 \text{ Adm}^{-2}$ . Para valores de  $j$  de 50  $\text{mAcm}^{-2}$ , los valores de tamaño de grano promedio reportados han sido de aproximadamente 30nm. El tamaño de grano decrece rápidamente cuando las densidades de corriente se incrementan de 0,5  $\text{Adm}^{-2}$  a 8  $\text{Adm}^{-2}$ [9]. El efecto de la densidad



de corriente en el tamaño de grano se estudia para densidades de corriente menores que  $7,5 \text{ Adm}^{-2}$  [45].

Baker y Holden Electrodeposition Dini, página 274 [64] y en el libro “Corrosion Resistance of Zn and Zinc Alloys” [66] muestra una tabla aplicando la Norma DIN 50021, con valores (horas) hasta la Corrosión blanca y roja en aleaciones de ZnCo- Zn-Ni y Zn solo, para un espesor de  $7,5 \mu\text{m}$  hasta corrosión blanca (ZnCo140-160, Zn-Ni 300-400, Zn 96-120 Horas) y hasta corrosión roja (ZnCo400-600, Zn-Ni1000-1200, Zn250-300 Hs). Reportaron la obtención de depósitos de zinc níquel con contenidos de níquel menores a 15 % desde soluciones de sulfato de níquel 0,5M y sulfato de zinc 0,5 M a densidades de corriente catódicas de  $0,2 \text{ Adm}^{-2}$  a  $5 \text{ Adm}^{-2}$  (Tohru Watanabe- Nanoplatinig- Elsevier- First Edition- 2004-pag 653). Watanabe muestra dos figuras. En la primera figura, presenta el diagrama de fases de la aleación de Zn-Ni, las fases presentes son  $\gamma$  y  $\delta$ , para la composición de la aleación de Zn-Ni cuya composición es normalmente, 85% de Zn más 15% de Ni. A continuación, una segunda figura que presenta: Potencial vs Composición de la aleación, a las densidades de corriente aplicadas. Las fases que predominan dependen de las densidades de corriente de deposición,  $\alpha$  y  $\gamma$  juntas entre 5 y  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  a un potencial estable,  $E_e$ , de deposición de  $-0,9 \text{ V}$ , con mayores densidades de corrientes los valores de potencial se desplazan a valores mucho más negativos y predominan las fases  $\alpha$  y  $\eta$ .

Mosavat y otros [36,67], reportaron un tamaño de cristal o de grano de  $37 \text{ nm}$  en el caso de aplicar una densidad de corriente,  $J$ , con valores en un rango de 8 a  $60 \text{ Adm}^{-2}$ , siendo la composición de la fase gama ( $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{50}$ ) en el recubrimiento nanocristalino, con excelentes propiedades contra la corrosión comparado con los baños convencionales de Zn.

## 2.15 Materiales compuestos “nanocomposites”

Los compuestos cerámicos denominados “nanocomposites” normalmente constan de una matriz cerámica conteniendo una dispersión de una segunda fase con partículas que le dan al material compuesto propiedades más nobles y otras propiedades de comportamiento como son: más dureza, más lubricación, inercia a las altas temperaturas, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y mayor compatibilidad química y biológica [7,80-83]. La electrodeposición es una de las más importantes tecnologías para producir recubrimientos micro [9,68] y nano-compuestos con nano-cristales [27,34,58,67,69] debido a las ventajas de controlar el proceso a temperatura ambiente, los bajos requerimientos de energía, las altas velocidades de deposición, la posibilidad de utilizar geometrías complejas, los bajos costos, el simple cambio de escala con equipos de fácil mantenimiento [35,70].

Normalmente cuando se busca un material noble con alta dureza, resistencia al desgaste, se suele usar Ni (electroless o una aleación con otro metal), una aleación metálica electrodepositada de Zn con otro metal del grupo del Fe, ya sea Zn-Ni o Zn-Co u otras, cualquiera de esas aleaciones con partículas adicionadas de CSi [79,107,1,72], Zn-Ni más  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6,17,41], Zn-Ni con  $\text{ZrO}_2$  [73], Zn-Ni con  $\text{TiO}_2$  [20,23], Zn-Ni con  $\text{SiO}_2$  [74]. K. Kubota [75], en la patente US 20080028976 presenta las horas hasta corrosión blanca y roja de Aleaciones de Zn con metales del grupo de Fe con partículas (Zr,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) donde se muestran muy buenos resultados de los materiales contra la corrosión con cada tipo de partícula. Miyoshi, en la patente39

“EP0174019A1” para Zn-Ni con partículas inorgánicas varias (óxidos, sílice, boruros, carburos, fosfuros, nitruros, sulfuros) remarca buenas propiedades mecánicas (soldabilidad, desgaste, trabajabilidad).

SHINDOU YOSHIO (“Patente Japonesa 60141898 COMPOSITE ELECTROPLATED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION”) en la patente se produce un recubrimiento de Zn-Ni sobre acero, se prepara a partir de soluciones concentradas con sales de Zn y sales de otro u otros metales que pueden ser: Ni, Fe, Co más aditivos orgánicos en medio ácido a pH que varían entre 1 y 4. El material es una aleación de Zn Ni con partículas dispersas que pueden ser: ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Destaca que el material tiene excelentes propiedades contra la corrosión. Sarret y Muller [27,7] afirmaban que las partículas de CSi en el Zn-Ni modifican la morfología de los depósitos, haciéndolos más compactos. Además enfatizaban que las partículas modifican las propiedades físico-mecánicas de los depósitos, el brillo, los niveles de stress, la ductilidad, la dureza, y que producen una mayor resistencia al desgaste.

Mahmud y otros [40,41], demostraron que el Zn-Ni en la presencia de alúmina en el recubrimiento, mejora la resistencia a la corrosión en niebla salina y es menor la superficie afectada hasta la corrosión blanca comparada con las muestras de Zn-Ni sin la adición de partículas a la solución. De la misma forma, se comprobó que el Zn-Ni con partículas tiene mayor resistencia a la corrosión que el Zn-Ni solo, con técnicas electroquímicas. Gómez y otros [20] resaltaron la estabilidad en el comportamiento frente a la corrosión del Zn más  $\text{TiO}_2$  [20, 23, 78] que la atribuyeron al contenido de Ni que se duplicaba en presencia de partículas. J. Tuaweri, T. J. & Wilcox, [74], señalaron que el Zn-Ni más las partículas de  $\text{SiO}_2$  con tamaño de aproximadamente  $2\mu\text{m}$ , se incorporaban en mayor concentración a los depósitos respecto al caso de las partículas más pequeñas (20nm), y que con aditivo N-N dimetil-dodecil amina, era mayor la incorporación al recubrimiento de partículas de mayor tamaño. “Las partículas se incorporan con el propósito de mejorar las propiedades morfológicas del material, así como incrementan la concentración de Ni, o Co o cualquiera de los elementos del grupo del Fe, con el consiguiente aumento de las propiedades de protección contra la corrosión y la dureza, su resistencia al desgaste”. Además investigaron las condiciones de operación para una mayor incorporación de las partículas al recubrimiento (agitación, y condiciones de agitación y, la acción del aditivo). Se reportó que la incorporación de micro o de nano-partículas a matrices metal-partículas mejoran el desempeño en cuanto a sus propiedades mecánicas, así como su desempeño en cuanto a resistencia al desgaste [74].

Shi y col. [79] obtuvieron un recubrimiento con nano partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en un depósito de Ni-Co. Los recubrimientos tenían alta micro-dureza y muy buena resistencia al desgaste respecto del Ni-Co solo, que atribuían a los granos finos y la dispersión de partículas en la matriz metal partículas, afectan la resistencia contra la corrosión de la aleación con partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

En la patente US 2008/0028976 41, se usan aleaciones de Zn -Ni, y de otros metales como el tungsteno, W. En el texto de la patente muestran una tabla en la que presentan varios recubrimientos posibles. Un ejemplo que dan, es un depósito de Zn: 80%, Ni: 10% y W: 10% y un aditivo que es resina 5, del tipo bisfenol A. Básicamente, se utilizan partículas cerámicas. Resaltan que los usos posibles son para la Industria automovilística. El metal de base es acero y el post

tratamiento es cromatizado, fosfatos y pintura. La tecnología de electrodeposición usando corriente continua DC, es un método que se utiliza para producir un recubrimiento “composite: matriz metálica-partículas”. La solución contiene partículas inertes que son micro-polvos suspendidos que se incorporan al recubrimiento durante la electrólisis, agitando. Las partículas como antes se dijo, son carburos, nitratos, óxidos, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CSi}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , diamante, y materiales sólidos lubricantes tales como PTFE (teflón), grafito o el SMO. Praveen y Vanteska han desarrollado compuestos de aplicación industrial de  $\text{ZnTiO}_2$  [22], y nanocomposites: Zn-Ni con nano-partículas de CNT (materiales reforzados con Nanotubos de C) patente [72]. Ranganatha reportó un nano-compuesto de Zn-Ce que fue “exitosamente fabricado sobre acero con bromuro de cetil triamonio como aditivo” [80]. El Ni- $\text{ZrO}_2$ , se ha preparado por las técnicas de Corriente pulsante PC y Corriente pulsante reversible PRC dando excelentes resultados. Los recubrimientos compuestos pueden obtenerse por codeposición de la matriz metálica con partículas inertes a partir de un baño electrolítico o un baño electroless. El electroless Ni-P es ampliamente usado por las industrias por su resistencia al desgaste, alta resistencia a la corrosión [5] y su espesor uniforme. Además es conocido que la incorporación de partículas en la matriz Ni-P, incrementa las propiedades de la superficie dependiendo de la naturaleza de las partículas [81]. El desarrollo de nanotecnologías han aumentado el interés en los recubrimientos matriz metálica nanocompuestos por sus propiedades únicas, tanto mecánicas, como magnéticas y ópticas [3,21,23,58,67,71,79]. Muller y colaboradores [83] han obtenido electroless NiP incorporando dos tipos de partículas SiC y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Seleccionaron partículas con tamaños en un rango entre unos nm y hasta una medida de 2  $\mu\text{m}$ , para estudiar la influencia del tamaño en relación a la cantidad de partículas contenidas en el recubrimiento. Los resultados indican que mientras casi no hay diferencias en la cantidad de partículas incorporadas para el caso de carburos y nitratos en tamaños en el rango de los micrómetros,  $\mu\text{m}$ . Pero si, encontraron diferencias en los resultados para el caso de las partículas en un rango de tamaños del orden de los nanómetros [83]. Se encuentra que el efecto en el mecanismo de crecimiento de la matriz metálica, se modifica más en el caso del agregado de nanopartículas, que cuando se usan micropartículas. El electroless de Ni-P con partículas de PTFE tiene muy buenas propiedades de adhesión y puede usarse en intercambiadores de calor para evitar incrustaciones o los depósitos que suelen producirse durante la operación [83].

## 2.16 Desarrollo estructural de los depósitos. Cómo se relacionan las variables de operación del proceso y las fases presentes en la aleación de Zn-Ni

Amblard y otros [84] postularon que el desarrollo estructural de los electrodepositos involucra estados iniciales, estados de transición y estados finales [59]. Se considera que el estado inicial es fuertemente influenciado por el material del metal de base o cátodo mientras que el estado final es fuertemente controlado por la composición y las condiciones de operación de la electrólisis [85]. Lehmberg y colaboradores [86] estudiaron el efecto de la electrodeposición de Zn-Ni sobre sustratos distintos: Cu y Fe, y encontraron que sobre Cu la composición de la aleación no varía notablemente. Mientras que sí se modifica la composición de la aleación, cuando se deposita sobre Fe. Ellos enfatizaron que la descarga de Ni-Zn sobre Fe, es inicialmente fácil en los primeros estadios, mientras que la relación de concentraciones se revierte cuando el depósito crece y cubre la superficie del cátodo. En los recubrimientos de ZnN, está presente la fase  $\gamma$ , con estructura cristalina bcc, centrada en el cuerpo.

En las piezas de Zn-Ni con partículas de alúmina obtenidas electrolíticamente [5], encontraron que a  $J$  igual a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , durante 10 minutos, se refuerzan en presencia de CSI, las texturas de la fase  $\gamma$  (3,3,0) que fueron medidas por difracción de rayos X. En muestras preparadas en igual condición con alúmina, durante 10 minutos, aparece la textura  $\eta$  (1,1,0) con un máximo respecto de las muestras preparadas igualmente a  $8 \text{Adm}^{-2}$  en tiempos de 5 ó 20 minutos [87].

Para la electrodeposición del Zn-Ni en medio básico, Müller y colaboradores encontraron que las partículas no modifican significativamente el contenido de Níquel en la aleación, que es de un 15% aunque si modifican la microestructura del recubrimiento. Otros autores también abordaron el tema [24,65]. En el libro (Nanoplatinig- Tohru Watanabe- Elsevier- First Edition- 2004-page 653), se explican algunas características de la electrodeposición de aleaciones. El autor explicaba: “A muy bajos sobrepotenciales, a bajas densidades de corriente,  $J$ , la aleación obtenida es prácticamente níquel puro, pero sin las características del níquel (de metal noble o de dureza), la deposición de la aleación es con las características de fase  $\alpha$ . Luego, a sobrepotenciales catódicos mayores, que corresponden a altas densidades de corriente, predomina la fase  $\gamma$ , lo cual es muy bueno para el depósito, porque es la fase típica del Zn-Ni. El retardo en la deposición del Ni para que se deposite con el Zn en el Zn-Ni, puede ser atribuido al fenómeno de la “adsorción” con el mismo concepto de la adsorción de aditivos en el caso de la electrodeposición del Ni, donde hasta una cierta concentración crítica no se deposita Ni, donde la histéresis a la zona de de bajas concentraciones de Ni puede ser por un proceso similar a “la desorción del aditivo”. René Winand [88] insiste que en la electrodeposición “la electrocristalización del Zn con un metal del grupo del Fe (Fe, Ni o Co) se obtiene co-deposición con la deposición anómala del menos noble, en este caso el zinc. El fenómeno puede atribuirse a la alcalinización superficial, aumenta el pH por la evolución de hidrógeno, el producto de reacción es el hidróxido de zinc [60,89], que actúa como una barrera a la deposición del níquel y se inhibe la deposición de Ni. Se ha sugerido que la descarga de níquel ocurre por activación, mientras que el proceso de deposición de zinc es controlado por difusión. El último proceso, la difusión se incrementa, por agitación de la solución. La deposición preferencial es de zinc y a la vez se forman núcleos de níquel, además de la formación de hidrógeno”.

R. Wiart [90] sugiere que durante la deposición de la aleación se forma un intermediario que es el (Zn-Ni) ad que juega un rol importante en la deposición preferencial de zinc, esta conclusión la obtiene a partir de las mediciones de impedancia, EIS.

T. Ohtsuka and A. Komori [91], durante la electrodeposición de Zn-Ni in situ, usando elipsoimetría sobre oro, detectaron que se forman capas iniciales de Zn, de Ni y de la aleación de Zn-Ni a partir de baños de sulfatos. Analizaron por Espectroscopía Auger, AES (Auger Electron Spectroscopy), y por Espectroscopía de Emisión Atómica, la deposición de Zinc UPD, pero no encontraron níquel. Según ellos, la capa de Zn formada inhibe el crecimiento de núcleos de níquel.

La fase  $\alpha$ , Ni, de la aleación de Zn-Ni es la que se forma en los primeros estadios de la electrodeposición. Sin embargo, la fase  $\gamma$  es la más estable, el porcentaje de Ni en el recubrimiento es de 12 % a 20 %. Más altos porcentajes de Ni en el Zn-Ni conducen al ennoblecimiento del potencial (desplazamiento del potencial hacia valores más positivos). Petrauskas et al [92] iden-

tificaron las fases  $\eta$  y  $\gamma$ . Reportaron en cuanto a la disolución o “stripping” de recubrimientos de aleaciones de Zn-Ni en un electrolito de cloruros con acetato bajo condiciones potenciodinámicas y galvanostáticas. Encontraron que en el caso de Zn-Ni con un contenido de Ni < 12%, predomina la fase  $\eta$  mientras que para la aleación con un porcentaje de Ni > 16 % predominan las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ .

Los estudios de composición de fases usando las técnicas de disolución anódica mediante “stripping” y de Difracción de rayos X (XRD) han sido utilizadas por [92,93]. Se ha determinado que en la aleación electrodepositada de Zn-Ni se observan las fases  $\eta$ ,  $\alpha$ , y  $\gamma$ , según la relación entre concentraciones de Zn-Ni en la solución, son la fases presentes en la aleación. En el Zn-Ni obtenido por pirometalurgia se observan las fases  $\beta$  y  $\delta$ . Para la aleación de Zn-Ni obtenido potenciodinámicamente por “stripping”, los picos de corriente pueden ser atribuidos a la disolución de Zn-Ni de una fase en particular y normalmente los picos de disolución suelen ser correspondientes al Zn, al Ni, y al Zn-Ni [94].

## 2.17 Electrodeposición anómala. Catálisis de deposición de Zn por deposición UPD e inhibición de Ni

Brenner ha enunciado la deposición anómala del Zn-Ni, con deposición preferencial del Zn, que es el componente menos noble (-0,76V), potencial más electronegativo que el Ni (-0,25V) [95]. Pero dicha deposición anómala, normalmente comienza por la deposición de níquel que es la deposición normal, del metal más noble y luego, hay una transición a la deposición anómala. Brenner señala que el tipo de transición a la deposición anómala, depende de la densidad de corriente, de la temperatura, de la agitación, del anión que compone la solución, del material del electrodo que constituye el sustrato. Determinó que la cantidad de níquel en las aleaciones de Zn-Ni depende de la relación de concentraciones de iones de  $\text{Ni}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$  en la solución.

Muchos intentos se han hecho para entender las etapas y características del proceso fisicoquímico de la deposición (usando técnicas como las potenciodinámicas o voltametrías y otras como la impedancia EIS) [89,92,93,96,97]. T. Otshuda y A. Komory [91] y otros estudiaron la formación de la primera capa en el mecanismo de deposición del Zn con metales del grupo del hierro usando elipsometría subrayando que “se forma Zn UPD, que pudo ser observado, a un potencial más positivo que el potencial reversible y es como si hubiera Ni UPD que no pudo ser observado, se alcaliniza la superficie formándose el ZnOH que inhibe la deposición del  $\text{Ni}^{2+}$  y no se observó el NiOH” [96,98]. Fukushima y otros [99] marcaban que la formación de  $\text{Zn(OH)}_2$  se produce por la evolución de hidrógeno durante la deposición de Zn, además de la inhibición de la reacción de formación de Ni en la aleación lo que determina un material más protector a la corrosión [100].

E. Gómez, E. Pelaez, E. Valles y otros [101] también analizaron el mecanismo de formación de Zn-Ni atribuyendo a la adsorción del Zn, y la deposición de Zn UPD, el favorecer el proceso de la deposición de Zn, y al mecanismo de deposición de Zn aleado con elementos del grupo del Fe. C. Lehmborg, D. Lewis, G. Marshall y otros [86] han estudiado las características para la deposición del sistema de Zn-Ni con otros metales como son Cu y Fe. Ellos señalaron que el com-

portamiento durante la deposición puede ser normal o anómalo, según si el proceso sigue o no la clasificación de Brenner. Otro argumento que se usó para explicar tales anomalías es “el mecanismo de supresión del hidróxido” aunque otros investigadores han propuesto el concepto de la deposición a sub-potenciales para explicar tal anomalía [91, 102, 103].

## 2.18 Mecanismos que se mencionan para la deposición de Zn y sus aleaciones con metales del grupo del Fe

El proceso se inicia con la deposición de Ni y luego, se inhibe dicho proceso hasta que cesa [104]. Se produce una transición y comienza la deposición de zinc (denominada deposición anómala) [96,104-106].

Díaz, Mattos, Barcia, Fabri Miranda [89,105] han discutido y analizado cómo influye el pH en el proceso de deposición anómala. Encontraron que las curvas de polarización se derivan hacia potenciales más positivos a medida que aumenta el pH, fenómeno asociado a la deposición anómala. Encontraron que la deposición anómala también se favorecía en presencia de cloruros, porque la curva de polarización mostraba que la zona de deposición anómala, de altos sobrepotenciales, ocurría a potenciales más anódicos (positivos) en medio de cloruros, que los potenciales, en medio de sulfatos, contrariamente a lo que dicen varios trabajos. Matulis y Slizys[42] en su trabajo sobre deposición de ZnFe, en medio de cloruros donde los cloruros presentes, como aniones en solución actuaban como complejantes del Fe. Concluían que había una consecuente desestabilización del OH- adsorbido y por lo tanto, insistían que lo que se produce es la catálisis de la deposición del Fe contrariamente a la inhibición de la deposición del Fe.

El inicio del proceso de deposición es “Deposición a subpotencial, UPD”, de Zn y de Ni [90,100,101]. Aunque solo se ha podido observar la deposición UPD del Zn que se inicia a potenciales más positivos que el potencial reversible  $E_{Zn^{2+}/Zn}$ . Ocurre primero la deposición a subpotenciales UPD y luego, la electrocristalización, EC, [60,63,106]. Ambas favorecen la alta velocidad de deposición de Zn.

Se produce la alcalinización superficial [49] por la evolución de Hidrógeno, formándose ZnO-Hads, con el incremento del pH superficial, el film actúa como una barrera superficial a la reducción de Ni [44]. K. Song, K. Kim y otros [103,110] midieron con Microbalanza de Cristal de Cuarzo, EQCM, el peso del ZnOHads, además de separar cuánto de la corriente total: corresponde a la evolución de  $H_2$  y cuánto a la adsorción de  $H_2$  y cuánto al Ni que se deposita.

Los adiones intermediarios de (Zn-Ni + ad ó Zn + ad) actúan como catalizadores para la deposición del Zn, J. Fabri Miranda et al, 1997.

E. Chassaing, M. Jousset, R. Wiart [111] determinaron por Curvas de Polarización y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS, para la deposición de Ni, en presencia de dos aditivos, benceno sulfonato de sodio, y 1,4-buteno diol, y lo asociaron al Ni adsorbido que crece y al hidrógeno  $H^*$ , adsorbido a la superficie del Ni, generando inhibición del proceso de evolución de  $H_2$ , con un aumento del loop capacitivo, en presencia de sulfatos.

Según Brenner “La cinética de deposición del Ni es inhibida por la deposición de Zn” [52].

El metal de base o sustrato, influye notablemente en la forma de depositarse. Se ha indicado que no es igual, sobre Fe o sobre Cu, el modo de depositarse del Zn-Ni o del Zn con aleantes del grupo del Fe (Fe Ni Co). Orikanova y otros también estudiaron la morfología de los recubrimientos considerando la evolución de hidrógeno, a partir de baños con distintas composiciones, pH, aditivos sobre diferentes sustratos [53].

\*J. Fabri Miranda et al J, Electrochem. Soc 144 (1997) 3441.

## **2.19 Cómo incide el contenido de Níquel y el espesor en relación a la resistencia a la corrosión. Fluorescencia de rayos X**

El contenido de níquel alcanza un valor máximo a bajas densidades de corriente, J, y llegado cierto valor de J el contenido de níquel decrece. El contenido de níquel se incrementa con la concentración de sal de níquel hasta un valor máximo. El contenido óptimo de níquel en el electrodeósito de Zn-Ni, varía en un rango entre 11 y 15 %, pero la presencia de partículas pueden modificar éstos porcentajes que pueden llegar hasta un 20 % [54, 37].

Wang y O’Keefe (“O Keefe Journal of Applied Electrochemistry,” 2014) [31, Wang y O’Keefe Plating and Surface Finishing 5 (1996)149] encontraron que pequeñas adiciones de antimonio (III) en bajas concentraciones del orden de los 5mg/l incrementan el contenido de Co durante la deposición de aleaciones de ZnCo y modifican el proceso de deposición anómala.

Kalantary y otros [114] encontraron que una resistencia a la corrosión óptima se obtiene para aleaciones con un contenido de Ni entre 11 y 13 % de Ni. Las condiciones de operación que se publican son temperaturas de operación de 25° a 30°C con valores de pH ~ 5 y 5,5.

Un valor del espesor óptimo utilizado en muchas aplicaciones varía entre 5 y 8 micrones. Según Mahmud y colaboradores, se ha encontrado un valor de espesor del recubrimiento de 10 micrones en el que se modifica la estructura del recubrimiento, y la composición de las fases presentes [58]. De acuerdo a las referencias [21, 23, 33, 34], los recubrimientos que contienen entre 10 y 15 % de Ni exhiben la mejor resistencia a la corrosión. Mientras que las publicaciones mencionan, en general, que el porcentaje de Ni entre 12-15 % tienen la mejor resistencia a la corrosión [35, 36,42].

## **2.20 Cómo se relaciona la resistencia a la corrosión con la Microestructura de los depósitos- Técnicas aplicadas**

La resistencia a la corrosión reportada por Bates [20, Plating and Surface Finishing 4(1994) 36] es de hasta 384 hs hasta la corrosión roja (5% del área afectada). La resistencia a la corrosión decrece en relación con el crecimiento de los cristales en el depósito en el orden: whisker > nodular > piramidal > dendrítico [35].

La resistencia a la corrosión del recubrimiento de Zn-Ni ha sido testeado a través de una variedad de técnicas. Se usa la Cámara de Niebla salina que es un ensayo acelerado utilizado para

determinar comparativamente la calidad de los materiales ensayados. Se observan las piezas y se determina el tiempo para cada material hasta que ocurre la aparición de corrosión blanca o roja. Las mediciones de potencial dan una indicación de la posible mejora de resistencia a la corrosión en la aleación porque el potencial se desplaza en el sentido positivo o noble de potenciales, cuando el porcentaje de níquel aumenta. Las curvas E/I obtenidas bajo condiciones potencioestáticas revelan que potenciales más positivos con menores densidades de corriente de corrosión,  $j$ , en general, coinciden con un aumento del porcentaje de Ni en la aleación, ver nuestros resultados en éste trabajo y en [59].

La técnica de impedancia electroquímica EIS es una herramienta efectiva para testear la influencia del Ni en mejorar la resistencia a la corrosión. Gavrilu [19] estudió un sistema de aleación de Zn-Ni en una Cámara de niebla salina neutral en ambiente húmedo. La estabilidad de las propiedades de sacrificio se determinaron por medidas del potencial a lo largo del tiempo (EOC “open circuit potencial” o ECA “potencial de circuito abierto, sin pasaje de corriente”). La velocidad de corrosión fue evaluada usando Mediciones de Resistencia de polarización y voltametría. El comportamiento del material en cuanto a la resistencia a la corrosión está ligado al contenido de níquel y está menos ligado a su estructura [6]. Sin embargo, en nuestra opinión, el desarrollo estructural y las texturas están directamente ligadas al comportamiento del material contra la corrosión [15,18,40,42].

O. Hammami, et al. [19, 33, 42, 46, 94] investigaron el mecanismo de la corrosión de recubrimientos de Zn-Ni sobre acero. Describió como son los transientes de corriente y los saltos de potencial para Zn-Ni producido a diferentes  $J$ . Éstos autores usaron EIS para caracterizar el material. Ozga y Bielanska (Beltowska-Lehman et al., 2002) determinaron las velocidades de corrosión del Zn-Ni y mostraron la cinética de dezincificación de las capas de la aleación durante el proceso de corrosión. Esto último se caracterizó por tres sucesivos estados: 1) decincificación de la aleación en un primero y segundo estado causado por el incremento de níquel en la aleación, 2) La velocidad de corrosión medida por Curvas de Polarización lineal y reversa LPR fue compatible con los valores medidos por la técnica de Microsonda EDX.

La exposición de muestras a la atmósfera bajo diferentes condiciones de temperatura, humedad o polución (carbón o dióxidos de azufre) revela el efecto benéfico de las aleaciones de Zn con Ni a través del incremento de la resistencia a la corrosión atmosférica. Ramanauskas y colaboradores [47] investigaron el comportamiento de Zinc y aleaciones de Zn en atmósfera tropical con humedad y altas contaminaciones de cloruros. La presencia de 12,5 % de Ni en la matriz metálica incrementa la resistencia a la corrosión. Los test de corrosión acelerada en cámaras de Niebla salina “neutral salt spray” mostraron resultados similares a los test en atmósfera marina.

Sohi et al [51] investigaron el comportamiento de los recubrimientos electrodepositados de aleación de Zinc Níquel sobre acero usando un test con spray neutral. Ellos encontraron que Zn-13%Ni dieron la mejor protección y que los cromatos utilizados, como recubrimiento de protección incrementaron la resistencia a la corrosión por tres o cuatro veces. La película formada sobre las aleaciones fue examinada con Microscopio Óptico y con Microscopio de Transmisión “TEM”, Difracción de rayos X “XRD” y Microsonda para análisis, “EDS”. La corrosión y



resistencia a la abrasión fueron discutidas a la luz de la forma y el grado de refinamiento de las capas superficiales. Éstos a su vez dependían del tipo de aditivos y los agentes complejantes contenidos en la solución de electrodeposición.

M Heydarzadeh Sohi, M Jalali Study of the corrosion properties of zinc–nickel alloy electrodeposits before and after chromating. *Journal of Materials Processing Technology*. *Journal of Materials Processing Technology* Volume 138, Issues 1–3, 20 July 2003, Pages 63–66

---

<sup>1</sup> Ramanauskas, R., Gudaviciute, L., Diaz-Ballote, L., Bartolo-Perez, P. & Quintana, P. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits. *Surf. Coatings Technol.* 140, 109–115 (2001).

<sup>2</sup> Conde, A., Arenas, M. A. & Damborenea, J. J. De. Electrodeposition of Zn – Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corros. Sci.* 53, 1489–1497 (2011).

<sup>3</sup> Mosavat, S. H., Shariat, M. H. & Bahrololoom, M. E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn–Ni alloy coatings. *Corros. Sci.* 59, 81–87 (2012).

<sup>4</sup> Murai, T. Performance characteristics of zinc-nickel alloys and dip-spin coatings. *Met. Finish.* 107, 41–46 (2009).

<sup>5</sup> Grosjean, A., Rezrazi, M., Takadoun, J. & Berçot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. *Surf. Coatings Technol.* 137, 92–96 (2001).

<sup>6</sup> Zhang, Z. et al. Study on the behavior of Zn–Fe alloy electroplating. *J. Electroanal. Chem.* 516, 127–130 (2001).

<sup>7</sup> Tulio, Paulo. Carlos, I. The effects of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo. I. Electrodeposition in the absence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (2007).

<sup>8</sup> Gharahcheshmeh, M. H. & Sohi, M. H. Pulse electrodeposition of Zn e Co alloy coatings obtained from an alkaline bath. *Mater. Chem. Phys.* 134, 1146–1152 (2012).

<sup>9</sup> Mahmud, Z. Á. Boletín de Patentes de Invención y Modelos de Utilidad N°767, pag 20. 2014. 20 (2014). doi:<http://www.inpi.gob.ar/Boletines/Archivos/767.pdf>

<sup>10</sup> Gnanamuthu, R., Mohan, S., Saravanan, G. & Lee, C. W. Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *J. Alloys Compd.* 513, 449–454 (2012).

<sup>11</sup> Park, H. & Szpunar, J. a. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. *Corros. Sci.* 40, 525–545 (1998).

<sup>12</sup> Beltowska-Lehman, E., Ozga, P., Swiatek, Z. & Lupi, C. Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn–Ni coatings. *Cryst. Eng.* 5, 335–345 (2002).

<sup>13</sup> Ashassi-sorkhabi, H., Hagrah, A., Parvini-ahmadi, N. & Manzoori, J. Zinc – nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. 278–283 (2001).

<sup>14</sup> Ramanauskas, R., Muleshkova, L. & Dobrovolskisb, P. OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF Zn AND Zn ALLOY ELECTRODEPOSITS : ATMOSPHERIC AND ACCELERATED TESTS. 40, (1998).

- <sup>15</sup> Mahmud, Z. A. (INTI), Mingolo, N. (CNEA) & Gordillo G. (FCEN, U. THE TEXTURES OF ZINC ELECTRODEPOSITS ON STEEL AND THEIR EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE. 1, 15–25 (2010).
- <sup>16</sup> Youssef, K. M. ., Koch, C. . & Fedkiw, P. . Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition. *Corros. Sci.* 46, 51–64 (2004).
- <sup>17</sup> Mahmud, Z. A. Alanis, I. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zn-Ni. *Revista SAM. Asoc. Argentina Mater. Regist. N° ISSN 1668-4788 6 N° 1*, 5–11 (2009).
- <sup>18</sup> Mahmud, Z. Á., Gordillo, G., Areas, P., Míngolo, N. & C  zar, P. Efecto del agregado de   lmina en la calidad del recubrimiento de aleaci  n de Zinc N  quel. in *Congreso Internacional de Materiales- CIM - Colombia 2–7* (2011).
- <sup>19</sup> Gavril  , M., Millet, J. P., Mazille, H., Marchandise, D. & Cuntz, J. M. Corrosion behaviour of zinc – nickel coatings , electrodeposited on steel. 123, 164–172 (2000).
- <sup>20</sup> Gomes, A., Almeida, I., Frade, T. & Tavares, a. C. Stability of Zn–Ni–TiO<sub>2</sub> and Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions. *J. Nanoparticle Res.* 14, 692 (2012).
- <sup>21</sup> Lajevardi, S. a. & Shahrabi, T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 256, 6775–6781 (2010).
- <sup>22</sup> Praveen, B. M. & Venkatesha, T. V. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 254, 2418–2424 (2008).
- <sup>23</sup> Frade, T., Bouzon, V., Gomes, a. & da Silva Pereira, M. I. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. *Surf. Coatings Technol.* 204, 3592–3598 (2010).
- <sup>24</sup> Benballa, M., Nils, L., Sarret, M. & Mu, C. Zinc – nickel codeposition in ammonium baths. *Surface and Coatings Technology* 123, 55–61 (2000).
- <sup>25</sup> Abou-krissha, M. M. Electrochemical studies of zinc – nickel codeposition in sulphate bath. 252, 1035–1048 (2005).
- <sup>26</sup> Mosavat, S. H., Bahrololoom, M. E. & Shariat, M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Appl. Surf. Sci.* 257, 8311–8316 (2011).
- <sup>27</sup> Sarret, M. & Benballa, M. Zn-Ni y SiC composites obtained from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology* , 162, 49–53 (2002).
- <sup>28</sup> Li, G. Y., Lian, J. S., Niu, L. Y. & Jiang, Z. H. Investigation of nanocrystalline zinc–nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath. *Surf. Coatings Technol.* 191, 59–67 (2005).
- <sup>28b</sup> Choo et al, *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995)384.
- <sup>29</sup> Abou-Krissha, M. M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Appl. Surf. Sci.* 252, 1035–1048 (2005).
- <sup>30</sup> Beltowska-Lehman, E., Ozga, P., Swiatek, Z. & Lupi, C. Electrodeposition of Zn–Ni protective coatings from sulfate–acetate baths. *Surf. Coatings Technol.* 151-152, 444–448 (2002).
- <sup>31</sup> Petrauskas, A., Grincevii  n, L.,   snien, A. & Ju  sknas, R. Studies of phase composition of Zn–Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. *Electrochim. Acta* 50, 1189–1196 (2005).

- <sup>32</sup> Soares, M. E., Souza, C. a. C. & Kuri, S. E. Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. *Surf. Coatings Technol.* 201, 2953–2959 (2006).
- <sup>33</sup> Byk, T. V., Gaevskaya, T. V. & Tsybulskaya, L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surf. Coatings Technol.* 202, 5817–5823 (2008).
- <sup>34</sup> Tsybulskaya, L. S., Gaevskaya, T. V., Purovskaya, O. G. & Byk, T. V. Electrochemical deposition of zinc–nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath. *Surf. Coatings Technol.* 203, 234–239 (2008).
- <sup>35</sup> Schlesinger, M. & Paunovic, M. *Modern Electroplating: Fifth Edition.* Modern Electroplating: Fifth Edition (2011). doi:10.1002/9780470602638
- <sup>36</sup> Mosavat, S. H., Bahrololoom, M. E. & Shariat, M. H. Applied Surface Science Electrodeposition of nanocrystalline Zn – Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Appl. Surf. Sci.* 257, 8311–8316 (2011).
- <sup>36b</sup> Automotive Corrosion and Prevention Conference; Warrendale, PA, 1983, 81
- <sup>37</sup> Matsuzaki, a., Yamaji, T. & Yamashita, M. Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55% Al–Zn alloy coated steel sheet. *Surf. Coatings Technol.* 169-170, 655–657 (2003).
- <sup>37b</sup> [Muller Sarret Benballa, *Electrochimica Acta*, 46(2001)2811.
- <sup>37c</sup> Wang OKeefe, *Plating and Surface Finishing* 5(1996)149.
- <sup>38</sup> Fratesi, R. & Roventi, G. Corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings in industrial production. *Surf. Coatings Technol.* 82, 158–164 (1996).
- <sup>39</sup> Mahmud, Z. Gordillo, G. Efecto del agregado de partículas cerámicas en la composición de la aleación de Zinc Niquel. in XII Congreso Iberoamericano de Materiales-IBEROMAT 5–8 (2012).
- <sup>40</sup> Mahmud Z. Paulo T. Gordillo, J. M. N. Efecto del agregado de partículas cerámicas en la composición de la aleación de Zinc Niquel. in XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Electroquímica 2–3 (2012).
- <sup>41</sup> Mahmud, Z. A. Pina, J. Mingolo N. Gassa, L. Gordillo, J. RECUBRIMIENTO CONSTITUÍDO DE UNA ALEACIÓN DE Zn–Ni MÁS PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO DE SILICIO Ó ALÚMINA. in Encuentro de Primavera INTI (2010).
- <sup>42</sup> Zulema Ángela Mahmud, Franco Amelotti, Norma Mingolo, Liliana Gassa, Paulo Tulio, G. G. New material comprising a Zn metal matrix and ceramic particles having very good mechanical properties and high corrosion resistance Alumina incorporated steel. in EUROMAT 2013- European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Process 148 (2013).
- <sup>43</sup> Brooks, I. Characterization of Nanocrystalline Single. (1998).
- <sup>44</sup> Mahmud, Z. A. Pina, J. Mingolo N. Gassa, L. Gordillo, J. MATERIAL DE ALEACIÓN DE ZINC-NIQUEL CON PARTÍCULAS CERÁMICAS Y ADITIVOS: ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN. in Jornadas INTI 2013. (2013).
- <sup>45</sup> Rashidi, A. M. & Amadeh, A. The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surf. Coatings Technol.* 202, 3772–3776 (2008).
- <sup>46</sup> Ramanauskas, R. & Gudaviciute, L. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits. 109–115 (2001).
- <sup>47</sup> Ramanauskas, R., Quintana, P., Maldonado, L. & Porn, R. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Ni alloy coatings. 92, 16–21 (1997).

- <sup>48</sup> Vilche, J. R. et al. Semiconductor properties of passive films on Zn, Zn–Co, and Zn–Ni substrates and ZnO single crystals. *Corros. Sci.* 31, 679–684 (1990).
- <sup>49</sup> Act, C. W. et al. Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Nickel Coatings.
- <sup>50</sup> Treatment, T. C., Elizabeth, P. & Krishnan, R. M. Zinc Electrodeposits from Sulfamate Solutions and Their Chromating Treatment. (1997).
- <sup>51</sup> Sohi, M. H., Ahmadabadi, M. N. & Vahdat, A. B. The role of austempering parameters on the structure and mechanical properties of heavy section ADI. *J. Mater. Process. Technol.* 153-154, 203–208 (2004).
- <sup>52</sup> De Oliveira, E. M. & Carlos, I. A. Chemical, physical and morphological characterization of Zn-Ni films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surf. Coatings Technol.* 206, 250–256 (2011).
- <sup>53</sup> Soares, M. E., Souza, C. a. C. & Kuri, S. E. Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. *Mater. Sci. Eng. A* 402, 16–21 (2005).
- <sup>54</sup> Heydarzadeh Sohi, M. & Jalali, M. Study of the corrosion properties of zinc–nickel alloy electrodeposits before and after chromating. *J. Mater. Process. Technol.* 138, 63–66 (2003).
- <sup>55</sup> Bellezze, T., Roventi, G. & Fratesi, R. Electrochemical study on the corrosion resistance of Cr III-based conversion layers on zinc coatings. *Surf. Coatings Technol.* 155, 221–230 (2002).
- <sup>56</sup> Martyak, N. M., Mccaskie, J. E. & Harrison, L. Corrosion Behavior of Zinc Chromate Coatings. *Met. Finish.* 65–67 (1996).
- <sup>57</sup> Martyak, N. M. Internal stresses in zinc-chromate coatings. 88, 139–146 (1996).
- <sup>58</sup> Robertson, A., Erb, U. & Palumbo, G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials. *Nanostructured Mater.* 12, 1035–1040 (1999).
- <sup>59</sup> Paunovic, Milan. Schlesinger, M. FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION, SECOND EDITION. (2006).
- <sup>60</sup> Winand, R. Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating. *J. Appl. Electrochem.* 21, 377–385 (1991).
- <sup>61</sup> Budevski, E., Staikov, G. & Lorenz, W. J. Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena. *Electrochim. Acta* 45, 2559–2574 (2000).
- <sup>62</sup> Mahmud, Z. A. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS UTILIZADOS EN EL CINCADO EN MEDIO ACIDO. (UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, UBA, 2010). doi:[http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis\\_4634\\_Mahmud](http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_4634_Mahmud)
- <sup>63</sup> Milchev, A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces. *Russian Journal of Electrochemistry* 44, 619–645 (2008).
- <sup>64</sup> DINI. Electrodeposition (1940).
- <sup>65</sup> Elkhatabi, F., Benballa, M., Sarret, M. & Mu, C. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn ± Ni alloys. 44, 1645–1653 (1999).
- <sup>66</sup> Dini, J. et al. Corrosion resistance of Zinc and Zinc-Nickel Alloys Coatings. in Conference: Workshop on alternatives for cadmium electroplating in metal finishing, Gaithersburg, MD, USA, 4 Oct 1977 (1977).

- <sup>67</sup> Tanaka, K., Sakakibara, M. & Kimachi, H. Grain-size effect on fatigue properties of nanocrystalline nickel thin films made by electrodeposition. in *Procedia Engineering* 10, 542–547 (2011).
- <sup>68</sup> Tulio, P. C., Rodrigues, S. E. B. & Carlos, I. a. The influence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrometric particles on the electrodeposition of Zn-Ni films and the obtainment of Zn-Ni-SiC and Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrocomposite coatings from slightly acidic solutions. *Surf. Coatings Technol.* 202, 91–99 (2007).
- <sup>69</sup> Mosavat, S. H., Bahrololoom, M. E. & Shariat, M. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Appl. Surf. Sci.* 257, 8311–8316 (2011).
- <sup>70</sup> Schwarzhacher, W. Electrodeposition: A Technology for the Future. *Electrochem. Soc. Interface* 15, 32–35 (2006).
- <sup>71</sup> Rudnik, E., Burzyska, L., Dolasiski, Ł. & Misiak, M. Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Appl. Surf. Sci.* 256, 7414–7420 (2010).
- <sup>72</sup> Praveen, B. M. & Venkatesha, T. V. Electrodeposition and properties of Zn-Ni-CNT composite coatings. *J. Alloys Compd.* 482, 53–57 (2009).
- <sup>73</sup> Xia, X., Zhitomirsky, I. & McDermid, J. R. Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings. *J. Mater. Process. Technol.* 209, 2632–2640 (2009).
- <sup>74</sup> Tuaweri, T. J. & Wilcox, G. D. Behaviour of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine. *Surf. Coatings Technol.* 200, 5921–5930 (2006).
- <sup>75</sup> Kubota, K. Patente/US20080028976/Zn-Ni composite (withW). (2008).
- <sup>76</sup> Miyoshi. Patente EP0174019A1 Steel strip plated with a zinc based coating layer containing an inorganic dispersoid. (1986).
- <sup>77</sup> Patente Japonesa: US5618634A Composite zinc- or zinc alloy-electroplated metal sheet and method for the production thereof. Yasushi Hosoda 1997
- <sup>78</sup> Myagmarjav, S. et al. Characterization of the Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Synthesized by the Liquid-Phase Selective-Deposition Method. *MATERIALS TRANSACTIONS* 45, 2035–2038 (2004).
- <sup>79</sup> Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F. & Liu, W. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating. *Appl. Surf. Sci.* 252, 3591–3599 (2006).
- <sup>80</sup> Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., Vathsala, K. & kumar, M. K. P. Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 208, 64–72 (2012).
- <sup>81</sup> Dini, J. W. & Snyder, D. D. in *Modern Electroplating: Fifth Edition* 33–78 (2011). doi:10.1002/9780470602638.ch2
- <sup>82</sup> Balaraju, J. N., Seshadri, S. K., Division, M. S., Laboratories, N. A. & Centre, M. Electroless Ni – P composite coatings. 807–816 (2003).
- <sup>83</sup> Zhao, Q., Liu, Y., Müller-Steinhagen, H. & Liu, G. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications. *Surf. Coatings Technol.* 155, 279–284 (2002).
- <sup>84</sup> Amblard, J., Froment, M., Maurin, G., Spyrellis, N. & Trevisan-Souteyrand, E. Nickel electrocrystallization—from nucleation to textures. *Electrochim. Acta* 28, 909–915 (1983).

- <sup>85</sup> Z. Mahmud y otros. IBEROMET XI X CONAMET/SAM 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE. in IberometXI-X Conamet SAM - 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, Chile (2010).
- <sup>86</sup> Lehmberg, C. E., Lewis, D. B. & Marshall, G. W. Composition and structure of thin electrodeposited zinc–nickel coatings. *Surf. Coatings Technol.* 192, 269–277 (2005).
- <sup>87</sup> Mahmud, Z. A., Tulio, P., Areas, P. & Míngolo, N. Caracterización estructural del recubrimiento de aleación de Zn-Ni con partículas de CSi o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por electrodeposición. in *Proceedings del Congreso SAM Conamet 2011* 2–6 (2011).
- <sup>88</sup> Winand, R. Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta* 39, 1091–1105 (1994).
- <sup>89</sup> Miranda, F. J. F., Barcia, O. E., Díaz, S. L., Mattos, O. R. & Wíart, R. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochim. Acta* 41, 1041–1049 (1996).
- <sup>90</sup> Wíart, R. Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 35, 1587–1593 (1990).
- <sup>91</sup> Ohtsuka, T. & Komori, A. Study of initial layer formation of Zn–Ni alloy electrodeposition by in situ ellipsometry. *Electrochim. Acta* 43, 3269–3276 (1998).
- <sup>92</sup> Petrauskas, A., Grincevien, L., ešnien, A. & Jušknas, R. Studies of phase composition of Zn–Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. *Electrochim. Acta* 50, 1189–1196 (2005).
- <sup>93</sup> Ju<sup>ˆ</sup>, R. Studies of phase composition of Zn – Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. 50, 1189–1196 (2005).
- <sup>94</sup> Hammami, O., Dhouibi, L. & Triki, E. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surf. Coatings Technol.* 203, 2863–2870 (2009).
- <sup>95</sup> Bajat, J. B. & Miškovi-Stankovi, V. B. Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloys. *Prog. Org. Coatings* 49, 183–196 (2004).
- <sup>96</sup> Díaz, S. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochim. Acta* 47, 4091–4100 (2002).
- <sup>97</sup> Cavallotti, P. L., Nobili, L. & Vincenzo, a. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochim. Acta* 50, 4557–4565 (2005).
- <sup>98</sup> Zhang, Z. et al. Study on the behavior of Zn – Fe alloy electroplating. 516, 127–130 (2001).
- <sup>99</sup> Akiyama, T. & Fukushima, H. Recent Study on the Mechanism of the Electrodeposition of Iron-group Metal Alloys. *ISIJ Int.* 32, 787–798 (1992).
- <sup>100</sup> Winand, R. in *Modern Electroplating: Fifth Edition* 285–307 (John Wiley and Sons, 2011).
- <sup>101</sup> Gomez, E., Pelaez, E. & Valle, E. Electrodeposition of zinc + iron alloys I . Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. 469, 139–149 (1999).
- <sup>102</sup> Nicol, M. J. & Philip, H. I. Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 70, 233–237 (1976).

- <sup>103</sup> Song, K.-D., Kim, K. B., Han, S. H. & Lee, H. K. A study on effect of hydrogen reduction reaction on the initial stage of Ni electrodeposition using EQCM. *Electrochem. commun.* 5, 460–466 (2003).
- <sup>104</sup> Swathirajan, S. Electrodeposition of zinc + nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 221, 211–228 (1987).
- <sup>105</sup> Mattos, O. R., Barcia, O. E. & Miranda, F. J. F. ZnFe anomalous electrodeposition : stationaries and local pH measurements. 47, (2002).
- <sup>106</sup> Lallemand, F., Ricq, L., Wery, M., Berçot, P. & Pagetti, J. The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte. *Appl. Surf. Sci.* 228, 326–333 (2004).
- <sup>107</sup> Matulis, J. & Sližys, R. On some characteristics of cathodic processes in nickel electrodeposition. *Electrochim. Acta* 9, 1177–1188 (1964).
- <sup>108</sup> Plieth, W. Electrocrystallization-factors influencing structure. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 1417–1423 (2011).
- <sup>109</sup> Winand, R. ELECTRODEPOSITION OF METALS AND ALLOYS - NEW RESULTS AND PERSPECTIVES. *ELECTROCHIMICA ACTA* 39, 1091–1105 (1994).
- <sup>110</sup> Song, K.-D., Kim, K.-B., Han, S.-H. & Lee, H. Effect of Additives on Hydrogen Evolution and Absorption during Zn Electrodeposition Investigated by EQCM. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, C20 (2004).
- <sup>111</sup> Chassaing, E., Jousselein, M. & Wiert, R. The kinetics of nickel electrodeposition. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 157, 75–88 (1983).
- <sup>112</sup> Oriáková, R., Turoová, A., Kladeková, D., Gálová, M. & Smith, R. M. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *J. Appl. Electrochem.* 36, 957–972 (2006).
- <sup>113</sup> O Keefe. Microstructural Characterization and Corrosion Behavior of Electroless Ni-Zn-P Thin Films. *Journal of Metallurgy*, Volume 2014 (2014), Article ID 827393, 6 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/827393>
- <sup>114</sup> Kalantary, M. R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection. *Plat. Surf. Finish.* 81, 80–88 (1994).
- <sup>115</sup> Solmaz, R. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. 48, 583–591 (2007).
- <sup>116</sup> De Oliveira, E. M. & Carlos, I. A. Chemical, physical and morphological characterization of Zn-Ni films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surf. Coatings Technol.* 206, 250–256 (2011).
- <sup>117</sup> Sohi, M. H. & Jalali, M. Study of the corrosion properties of zinc – nickel alloy electrodeposits before and after chromating. 138, 63–66 (2003).
- <sup>118</sup> Bard, A. & Faulkner, L. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001. Russ. J. *Electrochem.* (2002). doi:10.1023/A:1021637209564
- <sup>119</sup> Darowicki, K. & Iepski, P. Instantaneous electrochemical impedance spectroscopy of electrode reactions. *Electrochim. Acta* 49, 763–772 (2004).
- <sup>120</sup> Short et al, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 67, (1989) 73.

<sup>121</sup> Bates et al Plating and Surface Finishing 4 (1994)36.

<sup>122</sup> R, G, Baker and Holden, Plating and Surface Finishing 3(1985)54

<sup>123</sup> Jack. Dini-Electrodeposition 1992 - Noyes Ed., Ch 6: Electrodeposition- Structure Page 147.

<sup>124</sup> Abd El Rehim et al Electrochimica Acta 41(1996)1413.

20 BOLETÍN DE PATENTES - 12 DE FEBRERO DE 2014

(10) AR087065 A1  
(21) P120102434  
(22) 05/07/12  
(51) C04B 16/00  
(54) FORMULACIONES PARA LA CONSTRUCCION DE PAREDES PARA TANQUES DE AGUA RESISTENTES A LA INTemperie  
(57) Trata de una formulación constituida por material termoplástico aditivado con arena sílice, que le otorga gran resistencia y durabilidad a la intemperie de los tanques de agua, como también mayor resistencia a golpes y rajaduras. Estos tanques pueden contener y fabricarse desde una capacidad de 50 litros hasta 10.000 litros. El campo de aplicación son los tanques de agua, especialmente los destinados a ser usados en la intemperie, pudiendo contener agua potable, productos alimenticios y productos químicos.

(71) FRANCIOSA, JUAN  
FORMOSA Y SAN SEBASTIAN, (1959) DEL VISO, PROV. DE BUENOS AIRES, AR  
(72) FRANCIOSA, JUAN  
(74) 565  
(41) Fecha : 12/02/2014  
Bol. Nro.: 767

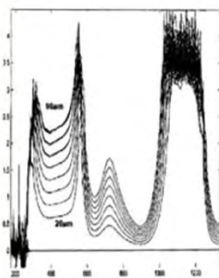
(10) AR087065 A1  
(21) P120102435  
(22) 05/07/12  
(51) C25C 1/00  
(54) MATERIAL DE ALEACION DE Zn CON PROPIEDADES MAS PROTECTORAS CONTRA LA CORROSION  
(57) Método de electrodeposición de una aleación de Zn-Ni con partículas cerámicas de Carburo de silicio o Alúmina sobre chapas metálicas, preferentemente acero. En el proceso se deposita una aleación de Zn y Ni más partículas cerámicas a partir de soluciones que contienen las sales de los dos metales y las partículas. Los usos posibles de este recubrimiento de aleación de Zn-Ni son aplicables en la industria automotriz, de las motos y motocicletas, de la construcción, de los electrodomésticos, accesorios para industrias de procesos o del petróleo, cuando se necesita alta resistencia al desgaste. Dicho método comprende llevar a cabo una deposición galvanostática, a corriente constante, y en donde el rango de densidades de corriente de trabajo se ubica entre 8 A/dm<sup>2</sup> a 26 A/dm<sup>2</sup>, estando la velocidad de deposición comprendida entre 1 µm/s y 1,5 µm/s, y en donde la solución utilizada lleva sales de Niquel en un rango de 0,8 a 1,4 M (Ni: 58,7 g/mol) y sales de Zinc (Zn: 65,7 g/mol) entre 0,70 M y 0,90 M a temperatura ambiente, siendo la acidez del baño con un pH 3. A partir de un espesor de 10 µm se modifican las texturas y el material tiene mayor resistencia contra la corrosión.

(71) INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL - INTI

COLECTORA INTI, GRAL. PAZ 545, BARRIO SAN MARTIN, PROV. DE BUENOS AIRES, AR  
(72) MAHMLUD, ZULEMA ANGELA  
(74) 2013  
(41) Fecha : 12/02/2014  
Bol. Nro.: 767

(10) AR087067 A1  
(21) P120102436  
(22) 05/07/12  
(30) PCT/EP2011/054302 19/08/11  
(51) G01J 3/28, 3/45  
(54) COMPENSACION DE AMPLITUD DE DERIVA EN UN ESPECTROMETRO  
(57) Un método para compensar la amplitud de deriva en un espectrómetro que incluye: Efectuar rendimientos sucesivos de un proceso de estandarización para generar, en cada rendimiento, una transformada matemática que compense la amplitud de deriva que será aplicada mediante una unidad aritmética a un espectro obtenido mediante el espectrómetro en un intervalo entre los ensayos, modificando la transformada matemática con una función dependiente de los datos del espectro a partir de un material cero medido en relación con un proceso de estandarización y el espectro cero de haz de luz único medido en un intervalo entre los ensayos, y aplicando la transformada matemática modificada a un espectro a partir de una muestra desconocida.

(71) FOGS ANALYTICAL AIS  
BLUNGERLUNDADE 69, DK-3400 MILLEROD, DK  
(74) 894  
(41) Fecha : 12/02/2014  
Bol. Nro.: 767



Boletín Nro.: 767 12 DE FEBRERO DE 2014 ISSN: 0325-6545

Boletín de Patentes de Invención y Modelos de Utilidad

INPI  
INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL  
ARGENTINA

Administrador:  
Presidente: Contador Mario Roberto Aramburu.  
Vicepresidente: Dr. Mario E. Díaz.

Sumario:  
Código: 2  
Publicaciones Trámite Normal: 3  
Disposición ANP N° PNU/2014/0100079 62

Presidencia de la Nación INDUSTRIA INDUSTRIA ARGENTINA

Imagen 2. Patente publicada en el Boletín del Instituto Nacional de Propiedad Industrial (INPI). Febrero de 2014, página 20. Link a la patente publicada en el sitio Espacenet: <https://bit.ly/2HtLvT4>





## **CAPÍTULO 3**

### **Materiales y métodos**

---

#### **INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presentan los equipos y procedimientos utilizados para el estudio del efecto de las variables de operación del proceso sobre la calidad del material. Se controlaron la densidad de corriente, la temperatura y la agitación durante los procesos desarrollados tanto en planta como en el laboratorio.

Los depósitos obtenidos bajo diferentes condiciones de operación utilizando técnicas Galvanostáticas y Voltametrías bajo condiciones hidrodinámicas controladas, fueron colocadas en desecador hasta la realización de los estudios de caracterización del material. Sobre ellos se determinaron:

- a. Resistencia a la corrosión. Para ello se utilizaron Curvas de Polarización, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS: diagramas de Nyquist y de Bode,
- b. Propiedades mecánicas (Mediciones de Dureza con microdurómetro)
- c. Composición química del recubrimiento. El contenido de Ni y los espesores se determinaron por fluorescencia de rayos X (FRX),
- d. Caracterización superficial mediante técnicas Microscópicas (Óptica, SEM, EDX),
- e. Textura. El desarrollo estructural del material se estudió por difracción de rayos X (DRX).
- f. Estudio del Zn-Ni con sacarina, en cámara de humedad para el reemplazo del Cincado Cromatizado con  $\text{Cr}^{6+}$  (malo para el ambiente, que se usa en la industria).

#### **3.1 Equipamiento electroquímico**

Las experiencias se realizaron con un potencióstato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A. Se utilizó el programa M352 para los experimentos de electrodeposición y el Programa Power Suite de Gamry para las curvas de polarización y las experiencias de Impedancia Electroquímica, EIS, para la caracterización del material de recubrimiento.

## 3.2 Celdas electroquímicas: su limpieza y preparación

### 3.2.1 Celdas para estudios electroquímicos básicos:

Para electrodeposición se utilizó una celda con arreglo de 3 electrodos: el electrodo de trabajo de acero, ET, el contraelectrodo de platino, CE, y el electrodo de referencia, ER, de calomel saturado. En todos los experimentos presentados en este libro, se lavó la celda con dos soluciones: primero con una solución de permanganato de potasio en medio básico, que es un oxidante fuerte y sirve para eliminar la materia orgánica del vidrio y segundo un lavado con solución de agua oxigenada en medio ácido, que elimina el óxido de manganeso que se pudiera formar. Después del tratamiento con permanganato se llevaron a cabo enjuagues con agua corriente y agua bidestilada. Luego, el tratamiento con agua oxigenada, un doble enjuague final.

### 3.2.2 Celda con electrodos enfrentados para estudios en laboratorio:

En el laboratorio se utilizó una celda de sección rectangular, de 500 ml de capacidad, con electrodos de superficie plana de 50 cm<sup>2</sup> y enfrentados. Los electrodos estaban distanciados unos 5 cm. La celda poseía un dispositivo no conductor, que se movía a 1 cm del cátodo y que se usó para lograr un aumento de la transferencia de materia hacia el cátodo, y una mayor concentración de los componentes de la solución a la superficie. Además para homogeneizar la concentración de la aleación. Se trabajó en condiciones de densidad de corriente constante.

Al inicio antes de la electrodeposición, el tratamiento de la superficie de acero cincado (importadas) se hizo con ácido clorhídrico de concentración 10 % V/V y una vez eliminado el Zn de protección, se puede hacer la electrodeposición. Se hizo así: se lavó el acero desnudo, y luego, se llevó a cabo la electrólisis para depositar la aleación de Zn-Ni. Por último se efectuó el lavado con ultrasonido para eliminar las posibles partículas superficiales, que podían haber quedado no incorporadas en el recubrimiento. Se secaron las muestras y seguidamente, se determinaron las propiedades mecánicas y la dureza del recubrimiento.

### 3.2.3. Celda con electrodos enfrentados en la planta:

Se utilizó una celda de 30 litros. Esto permitió realizar el análisis referido al cambio de escala. Los electrodos se mantuvieron separados unos 2 cm y la velocidad de agitación se logró con el electrodo de trabajo que se movía a una velocidad de unos 5 cms<sup>-1</sup>, y permanecía paralelo al contraelectrodo durante la electrodeposición. El cátodo era de acero 1010 y el ánodo un electrodo de níquel con una bolsa de ánodos para evitar que las partículas de níquel del ánodo se depositaran en el fondo de la cuba. Los dos electrodos eran levemente curvados y enfrentados para lograr una mejor distribución de corriente (las líneas de corriente, salían perpendiculares de un electrodo y llegaban perpendiculares al otro). Esa forma de electrodos es la recomendada para una distribución de corriente uniforme en toda la superficie, que es indispensable para tener espesores parejos en toda la pieza.

Se deben observar los detalles de cierre de la celda. Además es importante ver como el electrodo rotatorio está sumergido en la solución. El electrodo tiene un o'ring marrón que impide que la solución se introduzca en el metal de bronce que hace contacto dentro del electrodo. Y, así se impide que por el líquido estanco se produzca corrosión por "crevice".



Imagen 4. celda hermética con electrodo de acero sumergido en la solución de electrólisis. El electrodo de acero está conectado con bronce roscado a una barra del Sistema rotatorio.



Imagen 5. celda con electrodo de acero removible

### 3.3 Electroodos

#### 3.3.1 Electrodo de trabajo ET utilizado para las mediciones electroquímicas:

Se utilizó un electrodo de acero 1010, de bajo contenido de carbono, cuya composición química en C es de 0,10 %. El acero del electrodo de trabajo, se ensambló en resina epoxi, con el objeto de evitar problemas de corrosión por rendijas denominada comúnmente “crevice corrosion”. De este modo, se logra una mejor protección del electrodo de trabajo y se evitan medidas incorrectas de la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición. La superficie expuesta del electrodo de trabajo (curvas de polarización, rotatorio) ha sido de 0,2cm<sup>2</sup>. Antes de cada una de las experiencias, y en todos los casos, se pulió el acero con esmeril 600 al agua, luego se lavó cuidadosamente el electrodo: con agua corriente y destilada, se secó con papel tissue, antes de introducirlo en la celda. Inmediatamente se sumergió en la solución de electrodeposición. Se descartó el pulido con otros elementos como por ejemplo alúmina porque resulta difícil eliminar el aluminio como contaminante superficial, después del pulido.

### 3.4 Reactivos

Las drogas que se usaron para preparar las soluciones fueron en todos los casos de calidad p.a. Mallinkrodt, Riedel y Aldrich de pureza 99,99 %. La sacarina utilizada de marca Mallinkrodt, tenía una pureza de 99,99 %. El humectante A 62 es comercial, es tensioactivo y se usa en la industria, en una concentración de 0,2ml/l. Se analizó en INTI, por IR, su fórmula es “SSA: sulfosuccinato de amilo”.

### 3.5 Solución de electrodeposición de Zn-Ni con partículas y aditivos

La solución utilizada era concentrada con una concentración de 1,3 a 1,4 M de Ni y de 0,8 M a 0,9 M de Zn en medio de sulfatos a pH 4, con micropartículas de carburo de silicio (con una distribución de partículas de aproximadamente 1-5  $\mu\text{m}$ ) o micropartículas de alúmina (con una distribución de tamaños de partículas de 1-2  $\mu\text{m}$ ). La concentración de partículas en solución: 20 g/l a 60 g/l adicionadas a la solución. Para los casos en que se utilizó aditivo sacarina se preparó 100 ml de solución de sacarina con una concentración 0,05M. Luego, se tomaron alícuotas de la solución, de sacarina (~5ml) y se adicionaron a la celda electroquímica con 500 ml de solución de electrodeposición, para alcanzar una concentración del aditivo sacarina en la solución de  $5 \times 10^{-4}$  M. Se prepararon soluciones de  $1 \times 10^{-4}$  M hasta una concentración de  $5 \times 10^{-4}$  M de solución de electrodeposición con sacarina. De igual modo, se procedió, para lograr concentraciones similares de sacarina en planta.

Para definir las temperaturas del proceso, las electrólisis se llevaron a cabo a 30° ó 40°C en la celda de laboratorio con rotatorio (aparece en ítem 4.5 en que se estudian las temperaturas). Se usó un dispositivo con sensor y control de temperatura en todos los sistemas utilizados.

### 3.6 Estudios electroquímicos

#### 3.6.1 Voltametrías sobre acero 1010

Las voltametrías se hicieron mediante un barrido desde el potencial inicial  $E_i$ , aproximado al potencial de circuito abierto, cuando no circula corriente, hasta el potencial final  $E_f$  elegido de -1,8 V. Se registra corriente vs potencial a una velocidad de 10 mVs<sup>-1</sup>, en la mayoría de las voltametrías presentadas en éste trabajo. Cada zona de potenciales corresponde a un proceso físicoquímico que ocurre en la superficie. Se encontró en estudios sobre deposición de Zn-Ni, que en la zona de potenciales entre el  $E_i$  inicial de -1,0 V a -1,2V ocurre la reducción del protón, y la deposición de zinc UPD, "Underpotential Deposition", Deposición a subpotenciales, luego a potenciales más negativos comienza la deposición del Ni a corrientes bajas (fase  $\alpha$ , sin las características físicoquímicas del Ni). Seguidamente la deposición masiva del Zn más Ni (aleación de Zn-Ni). Finalmente, la reacción a altos sobrepotenciales de reducción o descomposición del agua que compete con la deposición de Zn-Ni.

#### 3.6.2 Voltametrías con Electrodo Gotero de Mercurio

Se hizo primero con Zn sólo, para separar ambos iones y no tener en solución los dos iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . Se prepararon muestras en 10 tubos de 10 ml, con una concentración constante de Zn ( $\text{ZnSO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y concentraciones crecientes de alúmina hasta llegar a la concentración de 0,2 g/l (20 g/l). Se deja equilibrar. Se agitaron los tubos durante un día. Finalmente, se hicieron las voltametrías. Se encontró adsorción de Zn en las partículas.

Luego, se hicieron los estudios por espectrofotometría de absorción, usando 10 tubos con  $\text{Ni}^{2+}$  solo en concentración constante y concentraciones crecientes de alúmina. No se encontró adsorción de Ni en las partículas de alúmina.

### 3.7 Estudios Cronopotenciométricos (Galvanostáticos)

Se realizó un salto galvanostático de  $I_0$  hasta  $I_g$ , de deposición. Se registra el potencial medido en el tiempo. Inicialmente una vez conectados los electrodos, después del acondicionamiento del electrodo a  $E_i$ , potenciostatizando al potencial de 5mV más positivos que el potencial de circuito abierto ECA hasta que alcanza  $I_0$  después de 10 minutos. Luego, se hace el salto a  $I_g$ . Se mantuvo el valor en esa corriente un cierto tiempo, hasta alcanzar una carga  $Q$  / Coulomb =  $A \cdot s$ , definida en función del espesor. Se puede sacar información útil, en función de la evolución de los potenciales obtenidos, a medida que transcurre el proceso de electrodeposición, si se desplazan los potenciales. Es así, en el caso del Zn-Ni con adiciones de partículas o aditivos, respecto de los potenciales en Zn-Ni solo. Además, se puede entender más el proceso de electrodeposición, por las modificaciones del potencial, durante el estudio de alguna variable de operación, o las fluctuaciones de potencial por el desprendimiento de hidrógeno.

### 3.8 Estudios de Corrosión por Espectroscopía de Impedancia electroquímica EIS y por las Curvas de Polarización

Se hicieron las Impedancias en muestras producidas a  $j = 8 \text{Adm}^{-2}$  (densidades de corriente seleccionadas). Se hicieron en solución de bórico-borato a pH 9, o de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M a pH 6, de NaCl 5%. Se hicieron potenciostatizando en el potencial de circuito abierto (porque así se asegura que el sistema se mantiene lineal, condición necesaria para aplicar impedancia), en el rango de frecuencias de 100KHz a 5mHz. La perturbación es una onda de pequeña amplitud. En la perturbación se usó la función senoidal, cada 5mV pico a pico. El resultado es el Diagrama de Impedancia que da información sobre la naturaleza de los procesos que ocurren en la superficie. Se tomaron 5 puntos por década. Se registraron los gráficos o Diagramas de Nyquist ( $Z''/\Omega$  vs  $Z'/\Omega$ ), ( $\log |Z|/\Omega$  vs frecuencia / Hz), ( $\log |I_\phi|^\circ$  vs frecuencia / Hz).

Las Curvas de polarización se hicieron a una velocidad de barrido baja, en éste caso se utilizó 1mVs-1, desde un potencial a 150mV más catódico y hasta 150mV más positivos que el potencial de circuito abierto ECA. La corriente de corrosión se determina en el potencial de equilibrio que debe ser estable.

### 3.9 Estudios de “Distribución de Corriente en el cátodo” para medir el efecto de la temperatura en la calidad del material (contenido de níquel y espesor) con electrodo rotatorio

El sistema tiene una celda convencional de tres electrodos, en la que se hace la electrodeposición. Donde el electrodo de trabajo, el cátodo, es un disco plano, de acero (sustrato). El cátodo rotatorio se usa para favorecer la transferencia de materia de zinc y níquel de la solución a la superficie del electrodo. El contraelectrodo de platino se utiliza para cerrar el circuito. Las mediciones de potencial y corriente se hacen con un electrodo de referencia de calomel. El potenciostato Par 273 se usa para las mediciones voltamétricas y las galvanostáticas.

La fotografía del sistema, muestra la celda de 150 ml con un sistema que rota el electrodo a la velocidad que se desee, normalmente 600 rpm. El contraelectrodo y el electrodo de referencia están dentro de la celda, fijos y poco visibles en la fotografía.

Los tres electrodos se conectan a la punta electrométrica del potenciostato PAR 273, con el que se aplica corriente o potencial.

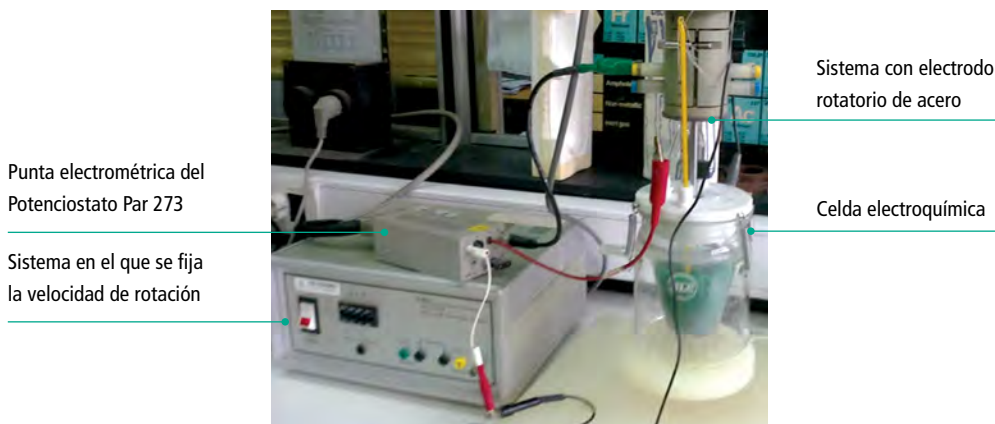


Imagen 6.

Antes de comenzar el proceso de electrólisis, el electrodo de  $0,20$  a  $0,27 \text{ cm}^2$  se pulió con esmeril 600, se enjuagó, se secó y luego se colocó en la celda y se polarizó a un potencial próximo al potencial de circuito abierto, de  $5 \text{ mV}$  más positivo, hasta que el electrodo de trabajo, alcanzó una densidad de corriente,  $j_{\text{inicial}} < 100 \mu\text{Acm}^{-2}$ , estacionaria y positiva. Luego, se inicia el salto para la deposición galvanostática aplicando una  $j$  constante, por un tiempo determinado en éste caso, de unos 10 minutos. Después, de la electrodeposición se lavó el electrodo con agua corriente y destilada. Se eliminaron las partículas de la superficie tratándolas con ultrasonido. Se secó el electrodo con papel tissue. Una vez aplicado el recubrimiento, limpio y seco, el estudio de distribución de corriente se hizo por Fluorescencia de rayos X.

Electrodo de Disco de acero en el que se aplica el ZnNi

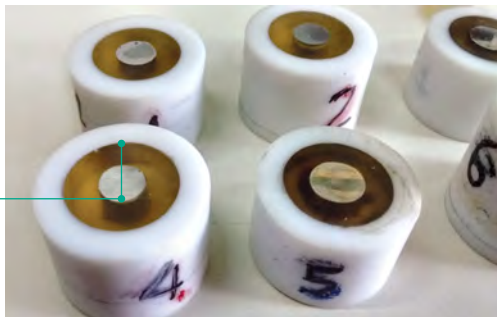


Imagen 7. Electrodo de Disco de acero en el que se aplica el ZnNi

La distribución de corriente se hace midiendo en cada punto, el espesor y el contenido de Ni, en el electrodo de acero con el recubrimiento. En la pantalla, arriba, con la imagen del electrodo de disco, se ajusta una escala del equipo, a lo largo del diámetro del electrodo. Se toman mediciones sobre el disco desde 0, cada 1 mm hasta 6 mm. Se hace simultáneamente, en cada punto, el promedio del espesor y del contenido de Ni %. Se determinan de éste modo, los perfiles de espesor y contenido de Ni a lo largo del cátodo. Cada vez que se usa el equipo de Fluorescencia, para comprobar su funcionamiento, se utilizan patrones Fischer con recubrimiento de Zn-Ni. Los rayos X inciden en la muestra con el recubrimiento sobre la mesa. Luego, fluorescen los elementos de la muestra, y el análisis es en función de la energía que llega al detector. Los patrones son válidos en un rango de espesores. En este caso se usa el patrón de Zn-Ni que tenga un espesor similar a la pieza a medir.



Imagen 9. Conjunto de patrones que se usan en el equipo de Fluorescencia para cada tipo de recubrimiento.

### 3.10 Estudios por Microscopía Electrónica de Barrido

Se usan microscopios electrónicos de barrido Modelos Philips SEM 505 y FEI QUANTA FEG 250. Los detectores de electrones secundarios que inciden en la muestra, tienen una energía de unos 25 Kev. Las Fotomicrografías se hacen en las muestras con el propósito de estudiar las microestructuras, y los tamaños de grano de la aleación. Se estudian cómo afectan las variables de proceso de electrodeposición a la microestructura o morfología de los depósitos: espesor, densidad de corriente del proceso, tiempo, temperatura, la presencia de aditivos (sacarina y humectante).

Para determinar la composición de los electrocompuestos, se usa una Microsonda Dispersiva en Energía, EDX, que permite obtener elementos presentes en distintos puntos de la muestra.



Por otro lado, con EDX se analiza la composición de los elementos presentes en la muestra del Zn-Ni en la superficie.

Se analizan en el trabajo, las muestras con partículas y sacarina obtenidas en laboratorio y en planta industrial y se encontró que la sacarina (refinador de grano) que se incorpora en el recubrimiento. Se determina, por Microsonda EDX, en el análisis semicuantitativo. Los elementos del recubrimiento obtenidos son: el S y el Na típicos de la sacarina en muestras de laboratorio. Sin embargo, no se encontró sacarina incorporada en muestras obtenidas en la industria.

### **3.11 Determinación por Fluorescencia de RX de Espesores y Contenidos de Ni**

Los porcentajes de níquel y los espesores del recubrimiento (aleación) se midieron con un equipo de Fluorescencia de rayos X XUVm que sigue la norma ASTM B 568-98 (2014). La medición de espesor y el contenido de Ni, en cada punto, es el promedio de cinco mediciones. El funcionamiento del equipo se controla habitualmente con patrones de Zn-Ni. En este caso, se elige un patrón de marca Fischer (espesor y % Ni) que expresa nominalmente el valor del rango de medición de las muestras.

La incertidumbre en la medición del espesor de recubrimiento, con el procedimiento empleado, en el rango de espesor medido es de  $\pm 1,0 \mu\text{m}$  y de  $\pm 10 \%$  de Ni.

### **3.12 Estudio por Microscopía Óptica del recubrimiento en muestras en corte**

Para obtener las muestras del recubrimiento de Zn-Ni (corte transversal), como en las Figuras 3 y 8, se realizó la electrólisis a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante 20 minutos a temperatura ambiente, en una celda de electrodos enfrentados y separados 5 cm. Luego, se realizó la inclusión en resina epoxi del Zn-Ni sobre acero. Después de la inclusión, la resina se curó durante 24 hs, las muestras se desmoldaron y se pulieron. Luego de pulirlas se lavaron y secaron para su observación en el Microscopio Óptico y también al Microscopio Electrónico de Barrido SEM. Se analizaron semicuantitativamente en la Microsonda EDX.

### **3.13 Determinación de Durezas con el Microdurómetro**

Para las mediciones de microdurezas, se usaron las muestras obtenidas y se midieron las durezas en la cara expuesta (vista de arriba), o en una sección transversal del recubrimiento. Se utilizó un equipo marca Leitz Miniload 2. Se eligió para la determinación de la dureza del recubrimiento de Zn-Ni, una carga adecuada de 25 g, que se obtiene de tablas, según el metal del recubrimiento que se mide. En éste caso se consideró Ni porque es el metal más duro de los dos que constituyen la aleación, es más duro que el Zn y, además teniendo en cuenta las durezas esperadas para éste material. Se determina mediante la herramienta del equipo, una impronta. La misma es un rombo cuyas diagonales no deben diferir en más de un 10 % (para ser aceptada la medición). En tablas provistas con el equipo, con el valor promedio de las diagonales y el valor de la carga aplicada, se determina el valor de la Dureza. El espesor del re-

cubrimiento debe ser el doble que la medida de la impronta producida, para que la medición no sea influenciada por el sustrato.

### 3.14 Técnicas Cristalográficas: determinación de texturas por Difracción de Rayos X

Se efectuó el registro de los diagramas de difracción de los depósitos de Zn utilizando radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) y monocromador para el haz difractado en un equipo Philips X'Pert PRO. El rango utilizado en  $2\theta$  fue de  $30^\circ$  a  $95^\circ$ , paso de medida en  $2\theta$  de  $0.02^\circ$  y tiempo por paso de 1.5s. El voltaje utilizado fue de 40 kV y la corriente de 45 mA. Se muestran los registros de las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción  $2\theta$  para los diagramas correspondientes a los diferentes depósitos de Zn. A partir de un programa de refinamiento Podwer Cell [1] de los diagramas experimentales se obtuvieron los valores de las posiciones  $2\theta$  de los picos de difracción y los parámetros de red  $a$  y  $c$  de la celda cristalina del Zn.

La determinación experimental de la textura cristalográfica en depósitos de Zn fue realizada con un equipo de rayos X Philips X'Pert PRO, el cual cuenta con un goniómetro adaptado para realizar los movimientos requeridos en la muestra en distintas direcciones del material. Un haz monocromático de rayos X (de longitud de onda  $\lambda$ ) se irradia sobre la superficie de la muestra ubicada en el centro del goniómetro de textura. El haz incidente proveniente de la fuente de rayos X y el eje del detector (contador) en dirección al haz difractado forman un ángulo  $2\theta$ . Los planos cristalinos  $\{hkl\}$  que se encuentran en condición de difractar según la ley de Bragg producen una intensidad difractada proporcional a la intensidad incidente y al volumen  $V$  de los cristales con sus planos  $\{hkl\}$  en posición de difracción.

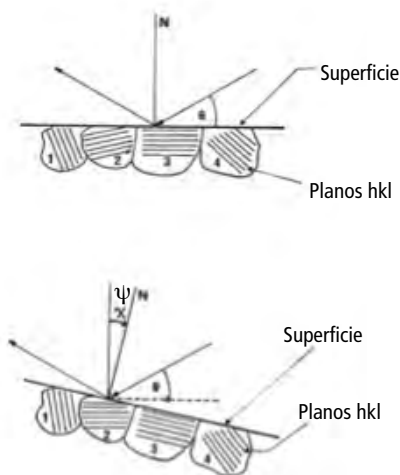


Imagen 10. Difracción de rayos X en un policristal para distintas orientaciones de la muestra. N: normal a la superficie de la muestra. n: normal a la familia de planos difractantes  $\{hkl\}$ .  $\psi$ : ángulo entre N y n

A fin de obtener la distribución de las orientaciones preferenciales de los cristales en el material, se determinaron las denominadas figuras de polos (FDP) experimentales para los planos cristalinos (002), (100), (101), (103) y (110) en la notación de 3 índices o los planos (0002), (10  $\bar{1}$  0), (10  $\bar{1}$  1), (10  $\bar{1}$  3) y (11  $\bar{2}$  0) en la notación de 4 índices. A partir de las figuras de polos se obtiene la distribución de las intensidades difractadas por los planos cristalinos (hkl) o (hkil) analizados según distintas direcciones de la muestra mediante la técnica de reflexión.

Para medir texturas, se prepararon muestras a una densidad de corriente de  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante tiempos de deposición crecientes de 5, 10 y 20 minutos. Las texturas del recubrimiento metálico de Zn Ni fueron obtenidas a  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , con espesores crecientes porque se quiso estudiar el efecto del espesor - cambio estructural del material y su resistencia contra la corrosión. Para eso, se prepararon muestras de Zn-Ni con micropartículas de alúmina y carburo de silicio incorporadas, con espesores crecientes, muestras de Zn-Ni o de Zn-Ni más micropartículas de CSi ó  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otras muestras iguales pero con aditivo sacarina.

De igual modo, se prepararon muestras en el Laboratorio para estudiar por Difracción de rayos X, la influencia en relación a la intensidad de las texturas y la composición de las fases presentes en la aleación. Los estudios de intensidad de texturas en Zn-Ni (sin partículas, con partículas y con partículas y aditivos) proporcionan en un barrido a  $360^\circ$ , las orientaciones preferenciales, en las que predominan determinadas orientaciones. En esas orientaciones, preferenciales, con la intensidad de textura, se tiene la medida comparativa de cuantos cristales hay en esa orientación (medidos en relación a ejes tomados como referencia).

Ese valor de Intensidad de textura, se relaciona con la calidad del material a cada J (densidad de corriente). Se hace el estudio para comparar los materiales obtenidos a distintas condiciones de operación. Las muestras fueron preparadas a densidades de corriente crecientes de 2, 4, 6, 8,  $10 \text{ Adm}^{-2}$  sin aditivo y en presencia de sacarina durante 10 minutos de electrólisis. De esta manera, se han determinado Intensidades de texturas en materiales constituidos por Zn-Ni más partículas de CSi y luego en Zn-Ni más partículas de CSi más sacarina en concentraciones de  $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$  ó  $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Por las intensidades de texturas medidas, se puede determinar en qué condiciones tiene mejores características el recubrimiento.

### **3.15 Estudios de la calidad de los recubrimientos de conversión, de tope a base de $\text{Cr}^{3+}$ (capítulo de cromatizado)**

Las muestras se prepararon con Cromatizado, luego de aplicar el Zn-Ni, al final de la deposición, sumergiéndolas las muestras en solución de cromatizado comercial, secando las muestras en estufa a  $50^\circ\text{C}$  durante 1 hora y luego, la aplicación de la técnica EIS al material.

### **3.16 Estudios Comparativos del Cincado cromatizado con Zn-Ni y sacarina**

Con el propósito de reemplazar al cromatizado  $\text{CrVI}$ , se prepararon muestras con cincado cromatizado y muestras de Zn-Ni en presencia y ausencia de sacarina. Las muestras han sido

preparadas en Celda de electrodos enfrentados y fueron ensayadas en Cámara de humedad a 40°C.

Los especímenes de Zn-Ni se prepararon con un baño de  $\text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4$  en soluciones 1M de ambos iones, a temperatura ambiente, a  $j = 8 \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos de electrólisis.

El electrolito de cincado utilizado de  $\text{ZnSO}_4$  de 400 g/l durante 10 min de electrólisis a densidad de corriente  $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ , con igual fuerza iónica que la solución de Sulfato de Niquel más Sulfato de Zinc. El cincado cromatizado se hizo sumergiendo las muestras con cincado, en un baño comercial de Cromato de Potasio y secando en estufa a 50 °C durante 1 hora.

### **3.17 Estudios en cámara de niebla salina (tabla 5)**

Las condiciones de trabajo son las de la Norma ASTM B 117. La temperatura  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  y la concentración de sal de NaCl es  $5 \pm 1 \text{ g/l} / 100\text{ml}$ .



## CAPÍTULO 4

### Variables de proceso. Depósitos con micropartículas

---

#### INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia como afecta la incorporación de partículas de CSi o de Alúmina a las propiedades de la aleación de recubrimiento.

A lo largo de los capítulos restantes se estudia la influencia de las variables del proceso de electrodeposición con el fin de optimizar las características del material de recubrimiento con partículas incorporadas. Se selecciona la densidad de corriente aplicada, variable que afecta a la distribución de corriente que debe ser uniforme en toda la pieza. Se analiza cual es el tiempo más adecuado para la deposición (por los espesores y la importancia que tienen en cuanto a las texturas) para un mejor desempeño de los recubrimientos. Se investiga la agitación, para ello, se usan números adimensionales, que permiten evaluar al sistema a través del cálculo del valor del coeficiente de transferencia de materia  $K$ . Dicho coeficiente afecta al proceso de deposición y la transferencia de masa de la solución al electrodo, por consiguiente, a las cualidades de protección del material y depende del fluido (solución) y la disposición de elementos en la celda (separación ánodo- cátodo). La temperatura tiene fundamental importancia porque como se sabe, determina la constante de velocidad de reacción, además de modificar al material refinando el grano.

El metal de base debe tener una excelente preparación superficial previa a la electrodeposición: las etapas que se deben cumplir son las siguientes, desengrase, enjuague, decapado con ácido clorhídrico 10 % V/V, finalizándose con un enjuague final adecuado. Luego se procede a la electrodeposición.

Normalmente se utiliza:

- Metal de base o sustrato: acero 1010 limpio y libre de óxidos.
- Recubrimiento:

**Obtención:** por electrodeposición en soluciones concentradas de sales de zinc y de níquel con partículas y aditivos. Se utiliza densidad de corriente,  $J$ , en condiciones galvánostáticas por 10 a 30 minutos en condiciones de temperatura y agitación controladas.

**Acabado:** lavado con agua corriente y destilada, luego tratamiento con ultrasonido y finalmente secado.

Cada una de las etapas debe hacerse correctamente para lograr un recubrimiento con buen acabado y sin defectos. La falla de una de las etapas puede provocar defectos en el producto. Después de la electrodeposición se hace el lavado con agua corriente y destilada y finalmente ultrasonido para eliminar las partículas que no estén incorporadas en el recubrimiento, y evitar que queden adheridas a la superficie.

#### 4.1 Incorporación de CSi en la aleación de Zn-Ni. Efecto de la concentración de partículas en las propiedades del recubrimiento

Normalmente se utilizan baños en base a sulfatos en medio alcalino, cianurados y no cianurados. En este estudio los baños usados consisten en una solución ácida en base a sulfatos de níquel 1,36 M y de sulfatos de cinc 0,84 M a pH 4. Se elige este tipo de solución porque luego de probar distintas concentraciones de la solución (cambiando la relación de concentraciones de ambos iones), se encontró que esta solución da un mayor porcentaje de Ni en la aleación (el material es más noble) y porque los baños ácidos se están imponiendo en Europa y Brasil.

A las soluciones utilizadas se les adicionaron una distribución de tamaños de micropartículas de carburo de silicio y de alúmina. Se adicionaron y estudiaron los comportamientos del material con aditivos orgánicos seleccionados que son refinadores de grano: sacarina y Humectante SSA (sulfosuccinato de amilo).

El potencial del material producido con partículas de CSi, es el obtenido después del salto inicial de corriente a  $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$  durante un tiempo de 10 minutos (a esta densidad de corriente se deposita  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ ). Se deposita a  $J$  de  $8 \text{ Adm}^{-2}$  la más alta posible para un buen material, porque permite un mayor espesor por unidad de área y en el tiempo, de acuerdo a los requerimientos industriales. La ecuación que permite calcular el espesor depositado ( $e$ ), expresado en  $\mu\text{m}$ , es:

$$e = 0.225 J t$$

donde la densidad de corriente  $J$  se expresa en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y el tiempo  $t$  en segundos. La ecuación anterior considera que la densidad de la aleación y el equivalente pueden aproximarse como los promedios ponderados de estas magnitudes para ambos componentes.

Se encontró que para todas las densidades de corriente  $J$ , a medida que aumenta el contenido de CSi en la solución aumenta el contenido porcentual de níquel en la aleación, como se observa en la Figura 1(a).

En la Figura 1(b) se ve que para la deposición galvanostática, común en la aplicación industrial, se modifica el potencial de deposición del material en presencia de partículas de CSi, respecto al mismo potencial con recubrimiento de Zn-Ni solo. Ese desplazamiento del potencial en el sentido positivo, de unos 80 mV, cuando se incorporan partículas en el material, implica una mejora notable del material de Zn-Ni conteniendo CSi.

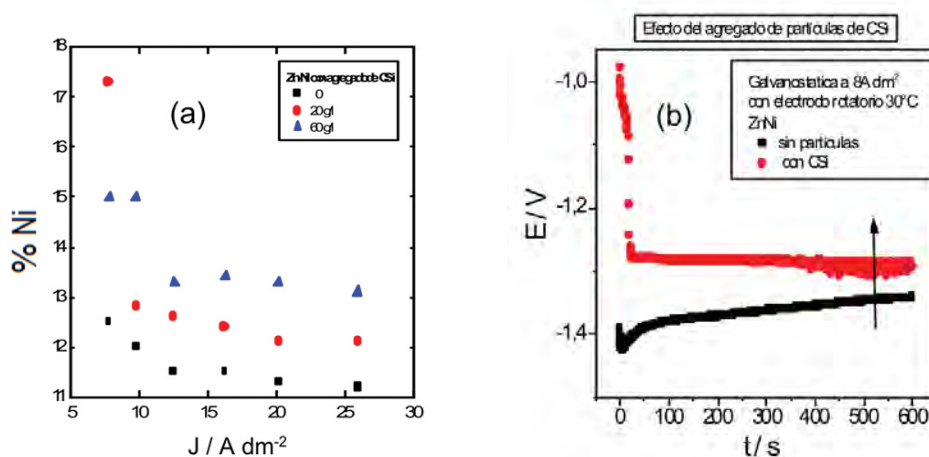


Figura 1(a) Contenido de níquel vs. densidad de corriente  $j$ , para diferentes concentraciones de CSI en el baño.

Figura 1(b) Galvanostática de deposición en el laboratorio de Zn-Ni en presencia de CSI y sin partículas.

Los materiales obtenidos se caracterizaron aplicando las técnicas que se describen en los ítems subsiguientes.

#### 4.1.1 Microanálisis mediante EDX para cuantificar el contenido de CSI en la aleación

En la Figura 2, se muestra el resultado del análisis del contenido de CSI en la aleación, por espectrometría de difracción de rayos X, EDX. La zona analizada del recubrimiento es de unos  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . El porcentaje de CSI en el recubrimiento de Zn-Ni aumenta hasta alcanzar un máximo –ver la Figura 2–. Luego con el aumento de la concentración de CSI en solución se observa una disminución del contenido de CSI % en la aleación. Probablemente este fenómeno se deba a la aglomeración de las partículas en solución.

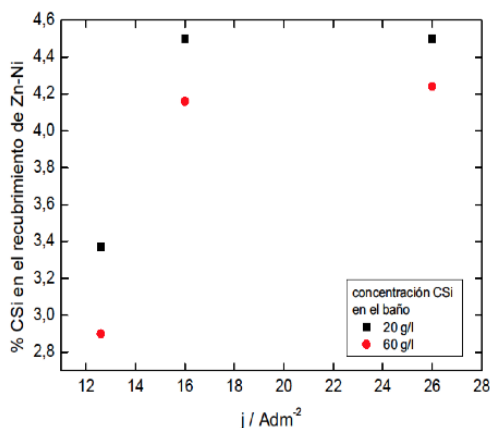


Figura 2. Contenido de partículas CSI en la aleación (recubrimiento) a distintos  $j$  y para diferentes contenidos de CSI en la solución.



Como se verá más adelante (ítem 4.3.1.2 e ítem 4.3.1.4) el contenido de CSi tiene influencia en la textura de los materiales obtenidos (Zn-Ni). El desempeño del material según su textura indicará la concentración óptima de las partículas en los baños de 20 g/l.

#### 4.1.2 Distribución de las micropartículas en el Zn-Ni + CSi obtenidas en microscopio óptico

La distribución de micropartículas incorporadas en las aleaciones de Zn-Ni se obtuvo por microscopía óptica. En la Figura 3, se observa la fotomicrografía del recubrimiento en corte del Zn-Ni con CSi en microscopio óptico. La distribución de partículas es uniforme en todo el recubrimiento. La concentración de partículas medidas por Microsonda EDX, en el recubrimiento, oscila entre 2,8 y 4,5 %

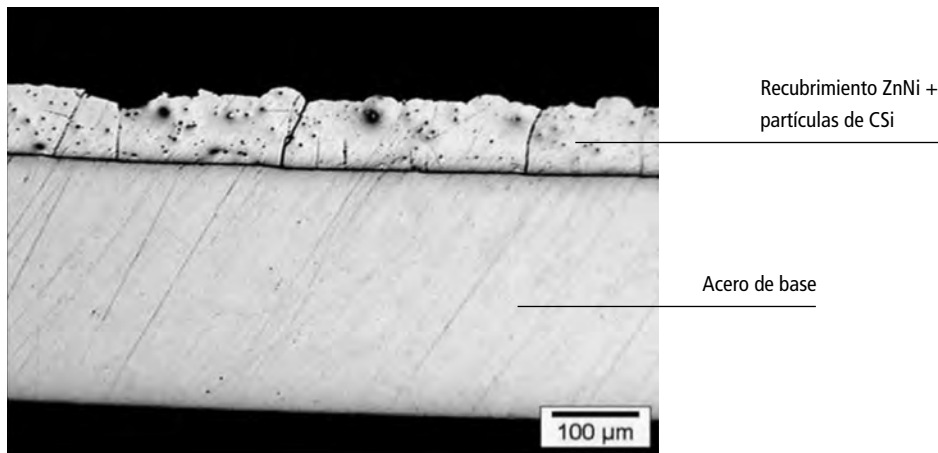


Figura 3. Fotografía obtenida mediante Microscopio Óptico. Corte transversal del acero con recubrimiento de Zn-Ni + CSi incorporado. Se incluyó el material en resina epoxi y luego de curada se pulió y se observó la muestra en el Microscopio.

#### 4.1.3 Durezas de Zn-Ni con Carburo de Silicio. Efecto en la Dureza de la concentración de partículas y la densidad de corriente

Se midieron las microdurezas del material Zn-Ni con y sin partículas –Figura 4–. Se encontró que a medida que aumenta la concentración de partículas en la solución, la microdureza aumenta a cada densidad de corriente y, en todas las densidades de corriente,  $J$  estudiadas.

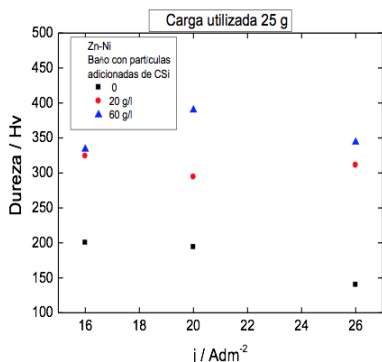


Figura 4. Microdureza medida en función de la densidad de corriente  $j$  de electrólisis, y de la concentración de CSI en solución.

## 4.2 Incorporación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la aleación de Zn-Ni

### 4.2.1 Incorporación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la aleación de Zn-Ni. Efecto de la concentración de partículas en las propiedades del recubrimiento

La medición del contenido de níquel se hizo por fluorescencia de rayos X, directamente sobre el recubrimiento, sin incluir la muestra. La muestra se preparó inicialmente con un espesor de 20  $\mu\text{m}$ , con los electrodos enfrentados.

### 4.2.2 Recubrimientos con partículas de alúmina: contenido de Ni y espesor y Adsorción de Zn(II) en las micropartículas partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para la medición del contenido de níquel, por fluorescencia de rayos X, se hizo la medición directamente sobre el recubrimiento, sin incluir la muestra. La muestra se preparó inicialmente con un espesor de 20  $\mu\text{m}$ , con los electrodos enfrentados.

En la Figura 5, se observa el aumento del % Ni con la concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solución.

En la Figura 5(a), el contenido de Ni vs espesores, es de un 11 % y no varía en forma significativa (está dentro del error en la medición de un 10 %) para todos los espesores medidos. Se trazaron las barras de error para mostrar que los valores entran dentro del error.

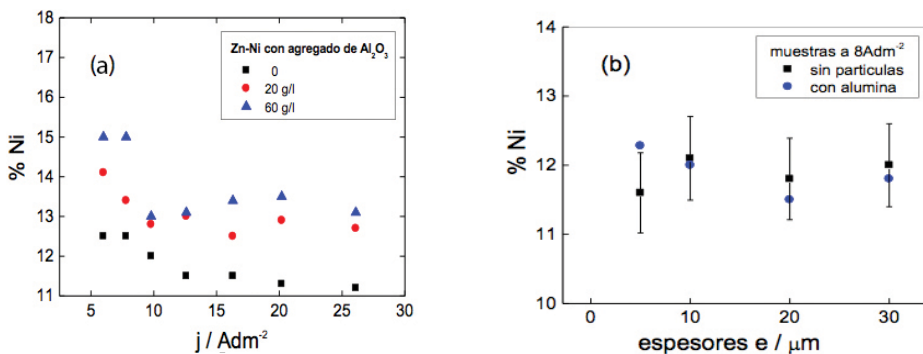


Figura 5(a). Contenido de níquel en la aleación de Zn-Ni vs densidad de corriente  $j$  de electrólisis a diferentes concentraciones de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el baño.

Figura 5(b) Dependencia %Ni vs espesor del recubrimiento de Zn-Ni más partículas de alúmina en solución 20g/l.

En la Figura 5(a), se observa el aumento del porcentaje de Níquel con partículas y con la concentración de partículas en solución. En cada caso el porcentaje de Ni se mantiene prácticamente constante para todas las densidades de corriente. Ese hecho, podría atribuirse a la adsorción de iones de la solución en las partículas. Se realizaron experiencias para demostrar que los iones se adsorben y por eso, llega más materia al recubrimiento de aleación cuando hay más partículas en solución, durante la electrodeposición.

En cuanto al espesor y Adsorción de Zn(II) en las micropartículas partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se analiza cual es la condición de la alúmina en la solución ya que éste material podría condicionar por su acción el proceso de electrodeposición.

Se estudió la adsorción de Zn(II) en las partículas. Para ello se analizó la variación de concentración del metal entre el sobrenadante de la solución de electrodeposición con y sin partículas. El contenido de Zn(II) se determinó por voltametría de barrido lineal con electrodo gotero de mercurio. Se prepararon varios tubos con igual concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en solución y en ellos se adicionaron partículas, en concentraciones crecientes. Se encontró en la voltametría catódica, con la solución de cada tubo, que aumenta la deposición de Zn, cuando más partículas hay en solución. El aumento de la deposición de  $\text{Zn}^{2+}$ , se manifiesta en el aumento de la corriente del pico, que es proporcional a la concentración de iones zinc adsorbidos en las partículas.

Cuando más partículas hay en solución se adsorbe más Zn. El  $\text{Zn}^{2+}$  se adsorbe siguiendo una isoterma de adsorción en la que la variación de las concentraciones se muestra en la tabla. Puede escribirse la adsorción mediante la Isoterma de Langmuir que puede escribirse en término de la fracción de la cobertura superficial,  $\theta$  y la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en solución, C, como:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta \frac{C}{55.5 C^0}$$

Donde  $\beta = e^{-\Delta G_{ads}^0/RT}$ ,  $\Delta G_{ads}^0$  la energía libre de adsorción estándar y  $C^0 = 1\text{mol.dm}^{-3}$ .

Llamando S al número de sitios y  $n_{ads}$  al número de moles de iones zinc adsorbidos, ambos por gramo de alúmina, el grado de cubrimiento puede escribirse como  $\theta = n_{ads}/S$ . Por lo tanto la isoterma de Langmuir puede describirse como:

$$\frac{n_{ads}}{S - n_{ads}} = \beta \frac{C}{55.5 C^0} = \beta' C$$

El número de moles adsorbidos está relacionado con la variación de concentración en la solución según:

$$n_{ads} = V \Delta C$$

donde V es el volumen de la solución.

Reemplazando en Langmuir se obtiene:

$$\frac{V \Delta C}{S - V \Delta C} = \beta' C \quad \text{que se puede transformar en } C = \frac{S}{V} \frac{C}{\Delta C} - \frac{1}{\beta'},$$

o sea, graficando  $C$  vs  $C/\Delta C$  se obtiene en la pendiente la concentración de sitios por gramo de alúmina y de la ordenada al origen  $\beta'$ , de la cual se puede calcular la energía libre estándar de adsorción.

La respuesta voltamétrica muestra el efecto del agregado de micropartículas de alúmina.

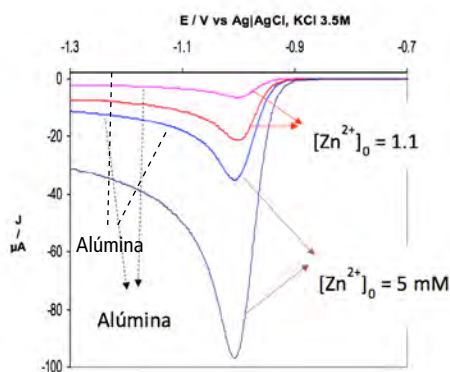


Figura 6. Voltametría de adsorción de  $Zn^{2+}$  que permite cuantificar la concentración de ión en solución.

La concentración se obtiene de la corriente de pico voltamétrica,  $I_p$ . A 25°C, que se mide en Amperes<sup>63</sup>.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C^* v^{1/2}$$

siendo  $A$  el área del electrodo en  $cm^2$ ,  $n$  el número de electrones transferidos,  $C^*$  la concentración del ión  $Zn$  en moles/ $cm^3$ ,  $D_0$  el coeficiente de difusión y  $v$  la velocidad de barrido de potencial en  $V/s$ . Hay que tener en cuenta, las consideraciones para los casos siguientes:

1. Cuando hay más partículas de alúmina en la solución.
2. Para igual concentración de ión  $Zn^{2+}$  en la solución.
3. Cuando es mayor la altura del pico (corriente del pico, en la voltametría, significa que es mayor la concentración de ión que se está depositando, en éste caso el  $Zn^{2+}$ . Es así, porque se adsorben los iones en las partículas.
4. Es decir, en la electrodeposición de  $Zn$  llega más materia a la superficie por la adsorción

de los iones en las partículas. La tabla siguiente contiene los Datos extraídos de la voltametría, de los valores de  $I_p$ , de los que se puede calcular la concentración del ión metálico Zn en solución  $C_0^*$ :

Solución	$C_0$ /mM	$I_p$	$C_{final}$ /mM	$\Delta C$	$C/\Delta C$
1	5	-33.4	1.72449401	3.27550599	1.52648172
1	5	-35.3	1.82259397	3.17740603	1.57361066
2	2.5	-15.7	0.81061545	1.68938455	1.47982885
3	1.111111	-6.6	0.34076828	0.77034283	1.44235925
4	0.5	-2.8	0.14456836	0.35543164	1.40674027

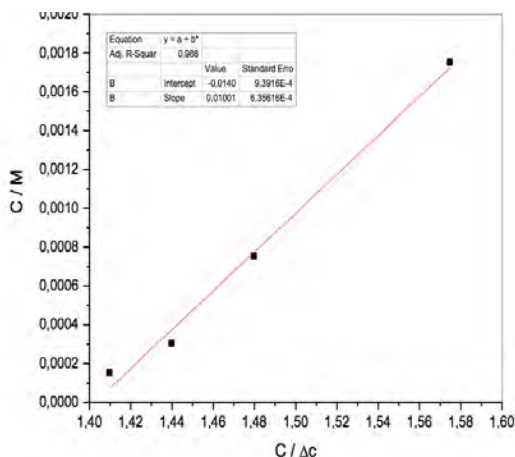


Figura 7. Concentración final de  $Zn^{2+}$  / mM en función del cociente entre  $C/\Delta C$ . se puede obtener a partir de los datos de  $C$  de  $Zn^{2+}$  de la voltametría y de las concentraciones de alúmina.

El gráfico obtenido a partir de las experiencias de adsorción es:

Del gráfico se obtiene la energía libre de adsorción:  $\Delta G^\circ = -20,4$  kJ/mol y el número de sitios por unidad de volumen  $S/V = 10.4$  mM. A la superficie durante la electrodeposición, llega el zinc, Zn, que se deposita, más el Zn adsorbido fuertemente en las partículas. Asimismo, en la voltametría de la Figura 6, obtenida en presencia de micropartículas de alúmina, se observa que cuando hay más partículas en solución, aumenta la corriente de deposición a un dado potencial. Por lo tanto, al aumentar la corriente, se supone que aumenta la transferencia de masa al cátodo y se incorpora más Níquel y más partículas en la superficie. En el Zn-Ni con más partículas de  $Al_2O_3$  en el recubrimiento, aumenta el contenido de Ni, en el caso de aumentar el contenido de partículas, en la solución, ver la Figura 5 (a).

Bard, A. & Faulkner, L. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001. Russ. J. Electrochem. (2002). doi:10.1023/A:1021637209564

#### 4.2.3 Microanálisis por EDX para cuantificar el contenido de $\text{Al}_2\text{O}_3$ en la aleación. Concentración de alúmina en la aleación vs J de electrólisis y composición de partículas en la solución.

El contenido de alúmina aumenta en la aleación cuanto mayor es el contenido de partículas en solución, ver la Figura 6.

La conclusión de estos resultados es que la concentración de todos los elementos que constituyen la aleación: Zn, Ni y las partículas de alúmina aumentan en forma proporcional. Es decir, con mayor concentración de partículas en solución, aumenta la concentración de Zn, de Ni y de Alúmina en la superficie.

#### 4.2.4 Durezas de Zn-Ni más alúmina con microdurómetro

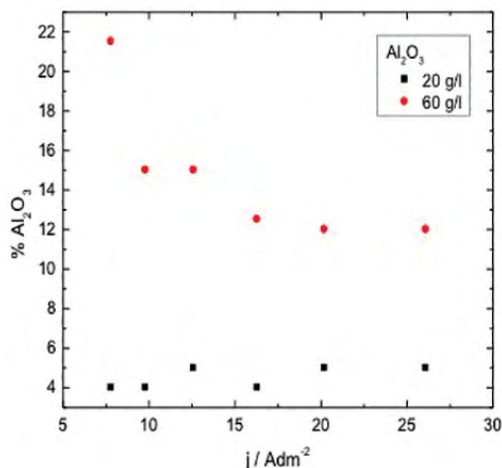


Figura 8. Contenido de alúmina en el recubrimiento de Zn Ni vs. densidad de corriente aplicada y concentración de alúmina en la solución (baño). La zona analizada en la Microsonda EDX fue de  $6 \text{ mm}^2$ . Análisis del recubrimiento producido a  $20 \text{ Adm}^{-2}$  20 minutos.

La microdureza del recubrimiento también aumenta con la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en solución, Figura 7. La medición de la microdureza en Vickers, se hizo en las muestras con el recubrimiento en corte, previamente incluídas en resina epoxi, curadas y pulidas.

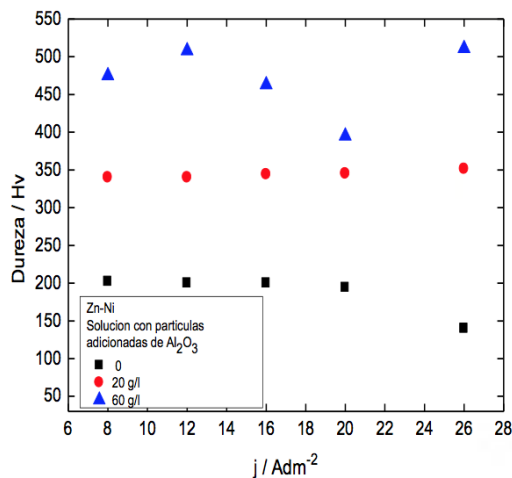


Figura 9. Microdureza del recubrimiento en función de la densidad de corriente y la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el baño (la carga utilizada elegida para la medición: 25 g).

## CONCLUSIONES

1. El contenido de níquel en la aleación aumenta con la concentración de uno u otro tipo de partículas en la solución –Figuras 1 y 5– por lo tanto, su resistencia a la corrosión. El espesor no se modifica con partículas o sin ellas. En presencia de CSi se desplaza el potencial unos 100 mV, en el sentido positivo de potenciales, en presencia de CSi, lo que significa que el material es mejor con partículas.
2. Se comprobó una mayor llegada de materia a la superficie, por la adsorción de Zn en la alúmina. A la vez el Níquel no se adsorbe y se deposita porque queda libre en solución.
3. La microdureza de la aleación de Zn-Ni aumenta con la concentración de partículas de CSi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la solución, Figuras 4 y 9.
4. De acuerdo a estos resultados en los que el Zn Ni más partículas tiene mayor dureza o mayor contenido de Ni que en el caso de Zn-Ni solo. Por eso, se da la posibilidad, por su protección, de usarlo para mayor cantidad de aplicaciones, porque un material con más dureza soporta mayor desgaste.

### 4.2.5 Distribución de las micropartículas en el Zn-Ni + $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fotografías, vista en corte, obtenidas en microscopio óptico

En las fotomicrografías se ve la microestructura del recubrimiento de Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre acero. El contenido de alúmina se midió en muestras preparadas en corte incluidas en resina epoxi, Figura 8.

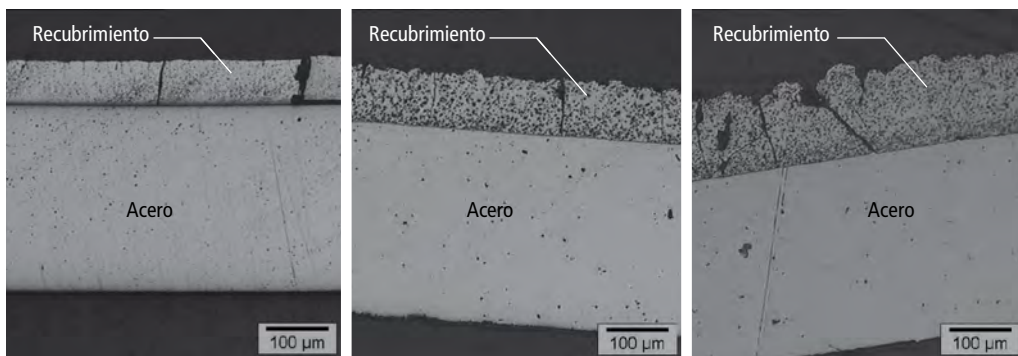


Figura 10(a), (b) y (c). Fotomicrografías de las muestras preparadas depositando Zn Ni sobre acero obtenidas en el Microscopio Óptico, vista en corte. 10(a) sin partículas  $J=8\text{Adm}^{-2}$ , 10(b) 20 g/l de partículas de alúmina, 10(c) 60 g/l de partículas de alúmina  $J=8\text{Adm}^{-2}$

#### 4.2.5.1 Microanálisis por EDX de micropartículas incorporadas al recubrimiento

Se observa un depósito parejo y que la microestructura cambia notablemente con el agregado de mayores concentraciones de alúmina. Se corroboran los resultados de la Figura 6, mas partículas en solución mayor es la concentración de partículas en superficie.

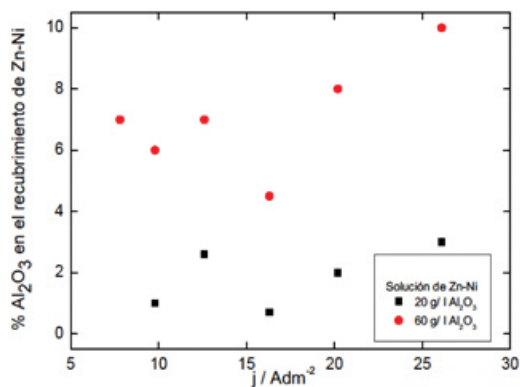
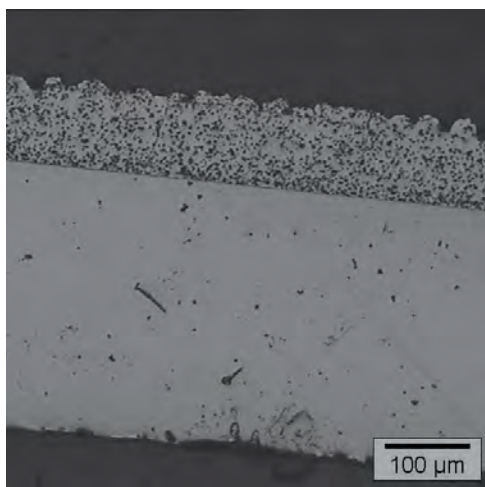


Figura 11(a) y (b). Recubrimiento obtenido, vista en corte, por electrólisis a  $8\text{A dm}^{-2}$  de Zn-Ni sobre acero incluido en resina epoxi 11(a) con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; e incorporación al recubrimiento 11(b) medición por EDX en el recubrimiento en corte, del contenido de Alúmina incorporada, a diferentes concentraciones de partículas en solución.

En la Figura 11, se observa la morfología del depósito de aleación de Zn Ni a altas densidades de corriente de  $26\text{Adm}^{-2}$  por SEM y el análisis químico por EDX de la partícula de alúmina en



el recubrimiento. Contenidos mayores de alúmina en solución implican un mayor contenido de alúmina en el recubrimiento.

#### 4.2.6 Microestructura del recubrimiento de Zn-Ni con partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vista de frente. Análisis de muestras por EDX

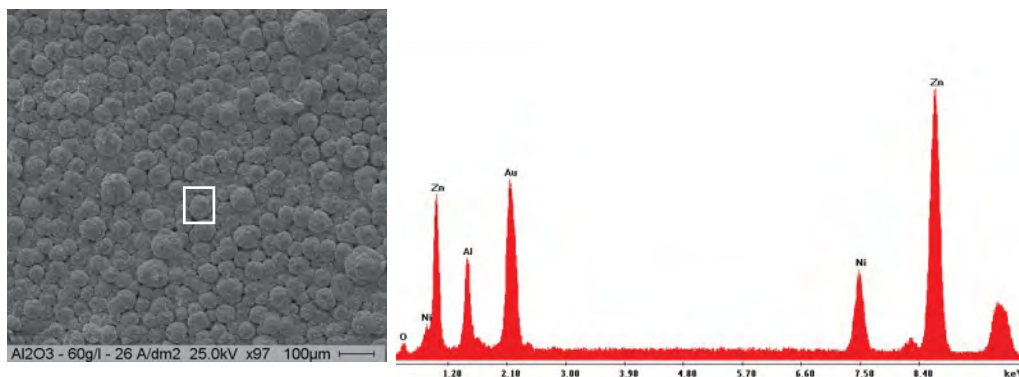


Figura 12(a) y (b). Fotomicrografía obtenida por SEM de la microestructura de Zn -Ni con partículas de alúmina y espectro obtenido con Microsonda EDX del análisis en uno de los granos.

La fotomicrografía de una partícula que está incorporada al recubrimiento y el análisis en la zona de 20 x 20 de la partícula, muestra que efectivamente se trata de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ver la Figura 12.

##### 4.2.6.1 Análisis en la muestra por EDX de la micropartícula de alúmina

#### 4.3. Efecto de los espesores crecientes. Estudios de difracción de rayos X

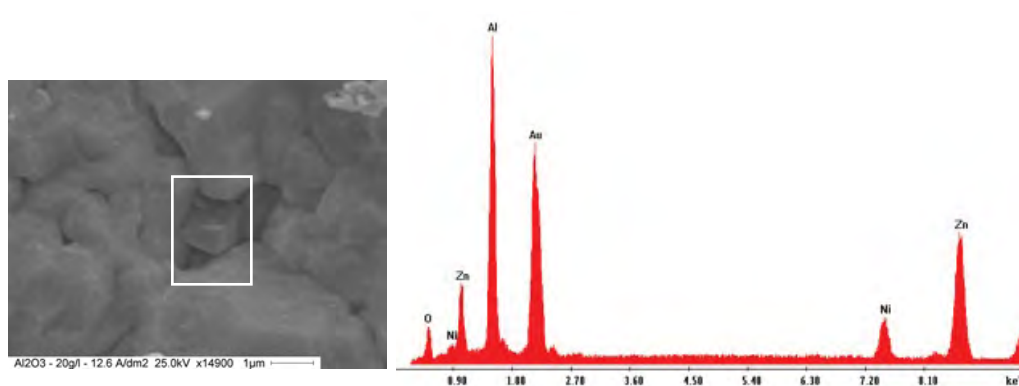


Figura 13(a) y (b). Fotomicrografía obtenida por SEM, de la partícula de alúmina incorporada en la microestructura de Zn-Ni (14900 X) y espectro con el análisis de la partícula obtenido con Microsonda EDX.

#### 4.3.1 Texturas de recubrimientos sin y con partículas por DRX

Con el conocimiento teórico-práctico que cuando aumenta el espesor de los cincados mejoran sus propiedades protectoras contra la corrosión. Y, teniendo en cuenta que además en la calidad del recubrimiento inciden factores como la porosidad o la homogeneidad del espesor del recubrimiento. Es importante remarcar que según Clegg, " el valor protectorio de un recubrimiento depende de su espesor (6). Por esta razón, se decidió estudiar las texturas en muestras con espesores crecientes. Considerando que el espesor, las texturas y las características de protección debían estar relacionadas, se prepararon muestras con el recubrimiento con espesores crecientes y se enviaron a analizar por difracción. Se encontró que, efectivamente, las texturas cambian con el espesor del recubrimiento y por lo tanto, están relacionadas con la resistencia a la corrosión (7). Encontramos que las características estructurales de los recubrimientos están estrechamente relacionadas con los espesores tanto para Zn como para Zn-Ni. Los resultados para Zn no se presentan aquí. Se midieron las texturas en Zn-Ni con espesores de 5, 10, 20  $\mu\text{m}$ , en un equipo de difracción de rayos X, DRX en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), donde se midieron las muestras con recubrimiento de Zn Ni y de Zn Ni con la adición de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o de CSi y de los mismos recubrimientos con sacarina. Los estudios se presentan en los ítems que siguen. A partir de los diagramas de difracción por rayos X, se observaron en los depósitos la presencia de las fases mayoritarias de estructura cúbica,  $\gamma$  de estructura hexagonal y  $\alpha$ -Zn hexagonal en menor proporción. El contenido de Ni en el depósito determina la composición de la fase del Zn-Ni. Szpunar (8) afirmó que la fase se transforma de  $\gamma$  a  $\eta$  con el incremento de contenido de níquel y la microestructura cambia de "platos hexagonales a una del tipo nodular o del tipo coliflor". Con el agregado de 20g/l de partículas de CSi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se destaca una presencia importante de orientaciones preferenciales o textura cristalográfica del tipo (330) en la fase  $\gamma$ , los cuales se incrementan con el tiempo de deposición. Asociado al incremento de textura en orientaciones (330), se observó además un incremento de las tensiones residuales compresivas en los depósitos de Zn-Ni debido a variaciones en los parámetros de red de la fase  $\gamma$ . Con el agregado de partículas de alúmina, sumado a la presencia de orientaciones preferenciales (330) en la fase  $\gamma$ , se observa el desarrollo de una fuerte textura asociada con las orientaciones  $\eta$ .

En relación a los estudios de difracción de rayos X\*, en todos los depósitos se observa que la fase  $\alpha$ -Zn de estructura hexagonal es minoritaria. Otros picos de mayor intensidad son observados y corresponden a otros compuestos que se desarrollan durante el proceso de deposición. Se pueden identificar las fases correspondientes a la fase  $\gamma$  (cúbica) intermedia de composición  $\text{Ni}_{50}\text{Zn}_{50}$  y la fase  $\eta$  (hexagonal) que consiste en una solución sólida de Níquel en Zinc con baja proporción de Níquel [1]

En algunos casos también se observan picos de menor intensidad asociados al sustrato de acero SAE 4140 correspondiente a la fase Fe- $\alpha$  (bcc), los cuales prácticamente desaparecen con el incremento del tiempo de deposición dado que el espesor del depósito de Zn-Ni aumenta.

##### 4.3.1.1 Depósitos sin agregado de partículas

Al incrementar el tiempo de deposición disminuye la intensidad de las fases Zn (101) y  $\eta$ (100). La fase  $\gamma$  (330) incrementa su intensidad con el tiempo de deposición y además se incrementa el parámetro de red desde el valor  $a=8.8789\text{\AA}$  para  $t=5$  min hasta el valor  $a=8.8914\text{\AA}$  para  $t=30$

min, lo cual es indicativo de la presencia de tensiones residuales, de compresión sobre los depósitos. Asimismo se observa el incremento del ancho del pico FWHM (microdeformaciones) con el incremento del tiempo de deposición.

#### 4.3.1.2 Depósitos con el agregado de partículas de carburo de silicio (CSi)

Los picos de mayor intensidad observados corresponden a la fase  $\gamma$  y particularmente para el pico  $\gamma(330)$ . Con el incremento del tiempo de deposición el parámetro de red de la fase  $\gamma(330)$  se incrementa desde el valor  $a=8.9876\text{\AA}$  ( $t=5$  min.) al valor  $a=8.9931\text{\AA}$  ( $t=20$  min.) indicando una fuerte presencia de tensiones residuales de compresión, que resultan más importantes que en el caso del depósito sin partículas. El parámetro de red de la fase  $\gamma$  se incrementa con la concentración de iones  $\text{Ni}^{2+}$  en el baño electrolítico [2]. La solubilidad de Zn en la fase  $\gamma$  es más importante para altas concentraciones de iones de Ni en el baño electrolítico y puede ser explicado por la presencia del dominio de la orientación  $\gamma(330)$  que predomina sobre la orientación de Zn (101), tal como se observa en la variación de intensidades de los diagramas de la Figuras 14(a) 14(b) 14(c). Cuando la concentración de iones  $\text{Ni}^{2+}$  aumenta los átomos de Zn son preferentemente incorporados en la fase  $\gamma$  y el porcentaje de fase Zn en el depósito disminuye.

#### 4.3.1.3 Depósitos con el agregado de partículas de alúmina

Comparando con los depósitos sin agregado de partículas y con partículas de CSi, se observa que en el caso de agregado de partículas de alúmina se desarrollan además orientaciones preferenciales del tipo  $\eta(110)$  con intensidades importantes.

Al aumentar el tiempo de deposición se incrementa la intensidad de la fase  $\gamma(330)$  como orientación preferencial predominando sobre la fase Zn (101). Una fuerte disminución en las intensidades de las orientaciones  $\eta(110)$  y  $\eta(100)$  es observada al aumentar el tiempo de deposición. Como en el caso de depósitos con el agregado de partículas de CSi se observa un incremento del parámetro de red de la fase  $\gamma(330)$  desde un valor de  $8.9623\text{\AA}$  ( $t=5$  min.) a un valor de  $8.9928\text{\AA}$  ( $t=20$  min.) por presencia de tensiones residuales de compresión, las cuales resultan comparables a las detectadas en los depósitos con partículas de CSi. Se observa un pico para la fase  $\eta$  orientación 1,1,0 que es preferencial, en el caso en que se agrega alúmina al recubrimiento, Figuras 14(c) y 15(c) y que aparece con baja intensidad, para el caso en el que no se agregan partículas en la solución. En éste caso, la fase preferencial es la  $\gamma(3,3,0)$ , Figuras 14(a) y 14(b).

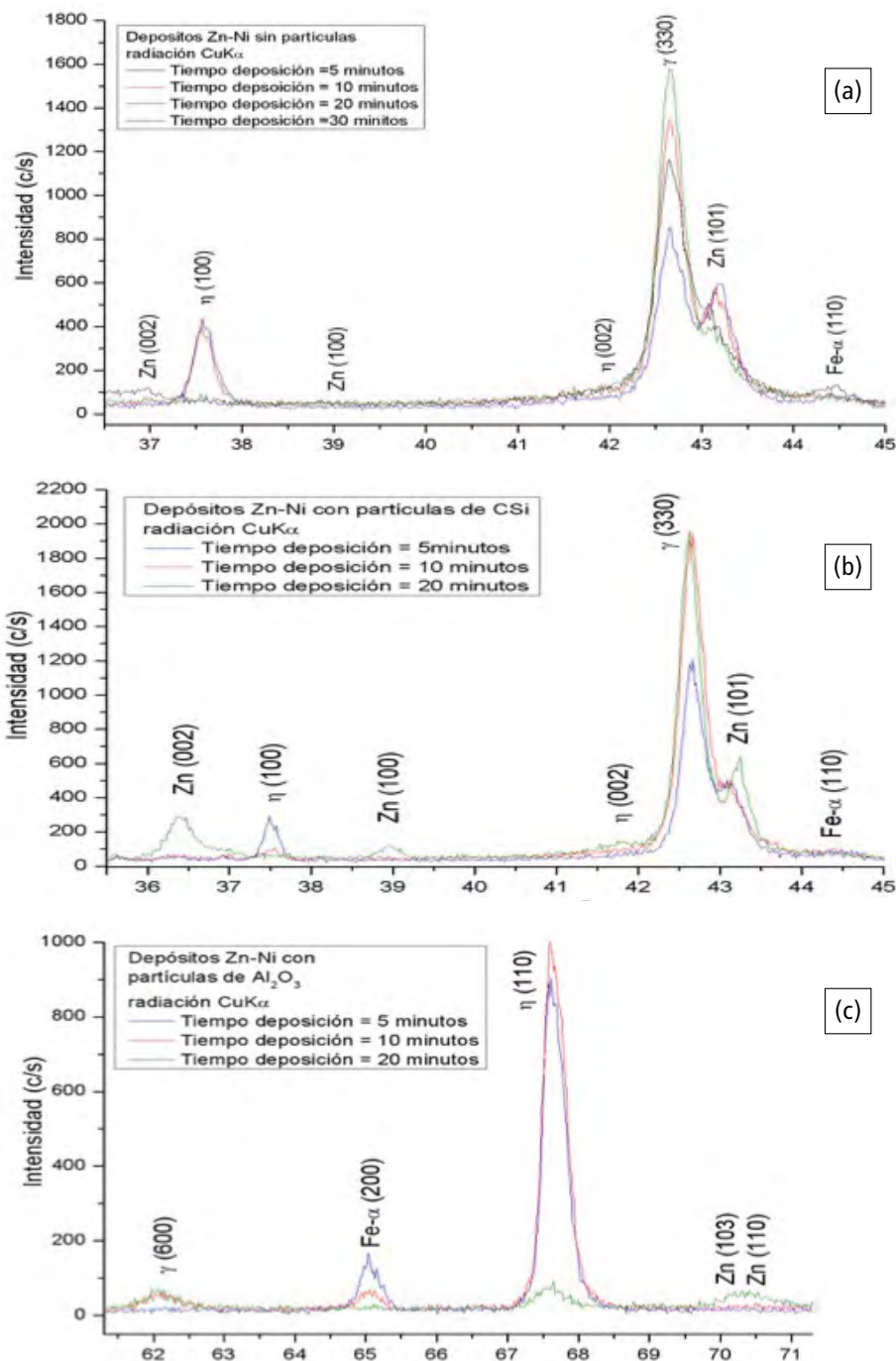


Figura 14(a), (b) y (c). Texturas del recubrimiento metálico de Zn Ni obtenidas a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  a diferentes tiempos de electrodeposición de 5, 10, 20, 30 minutos en el caso: a) sin adición de partículas y b) con el agregado de 20 g/l de CSI y c) con el agregado de alúmina a la solución

- <sup>1</sup>. G. Wu, N. Li, D. Zhou and K. Mitsuo, Electrodeposited Co–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. Surface and Coatings Technology, Vol. 176 (2004) p.2. A. Takahashi, Y. Miyoshi and T. Hada, "Effect of SiO<sub>2</sub> colloid on the electrodeposition of Zinc- Iron group metal alloy composites". Journal of the Electrochemical Society 141 (1994)
- <sup>3</sup>. R. Winand, "Zinc and Zinc Alloys" – Modern Electroplating. Fourth Edition, Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic. ISBN 0-471-16824-6. 2000 John Wiley & Sons, Inc. p 433.
- <sup>4</sup>. Z. A. Mahmud. I. Alanis. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc Níquel. Revista SAM de CNEA. Asociación Argentina de Materiales. Registro ISSN 1668-4788 Vol 6, N° 1. (2009) p. 5-11. [http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2\\_](http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2_)
- <sup>5</sup>. R Winand, Zinc and Zinc Alloys Plating. Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Edited by Lubomyr T. Romankiw. 1987. p. 207-232.
- <sup>6</sup>. E. Clegg and Fielding Odeurn. Electroplating Engineering Handbook. Fourth Edition. Plating Standards and specifications. Ch 7. p.263-284. Edited by Lawrence J. Durney. 1984.
- <sup>7</sup>. Z. Mahmud. Norma Míngolo. G. Gordillo. "Texturas en cincados y su efecto sobre la corrosión". "Avances en Ciencias e Ingeniería de Chile" Volumen 1 número 3. (Julio-Septiembre) de 2010. ISSN: 0718-8706. [http://www.exeedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/2010/Vol1/Nro3/2-ACI1013-10-full.pdf](http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2010/Vol1/Nro3/2-ACI1013-10-full.pdf).
- <sup>8</sup>. H. Park and J. A. Szpunar. the microstructural characterization of electrogalvanized zinc-iron and zinc- nickel coatings. Textures and Microstructures, Vol. 34. 2000. pp. 119-146. Printed in Malaysia.
- <sup>9</sup>. Tulio, P. C., Carlos, I., The influence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrometric particles on the electrodeposition of Zn Ni films. Surface and Coatings Technology, Vol. 202, 91-99, 2007.
- <sup>10</sup>. Tulio, P. C., Carlos, I., Effect of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrodeposition. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 39, 1305-1311, 2009.

#### 4.3.1.4 Figuras de polos

Las figuras de polos que expresan los resultados de difracción de rayos X, Figura 15, muestran que en 10 minutos de electrodeposición comienza a reforzarse la fase gama 3,3,0 en presencia de CSi y en ese mismo tiempo, 10 minutos, hay un máximo para la nueva fase que aparece que es la  $\eta$  1,1,0 cuando se adiciona Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Debido a que se deposita 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 10 minutos de electrólisis a 8  $\text{Adm}^{-2}$ , corresponden a un espesor de 10  $\mu\text{m}$ , en el que hay un máximo de la nueva fase  $\eta$  1,1,0, en presencia de alúmina.

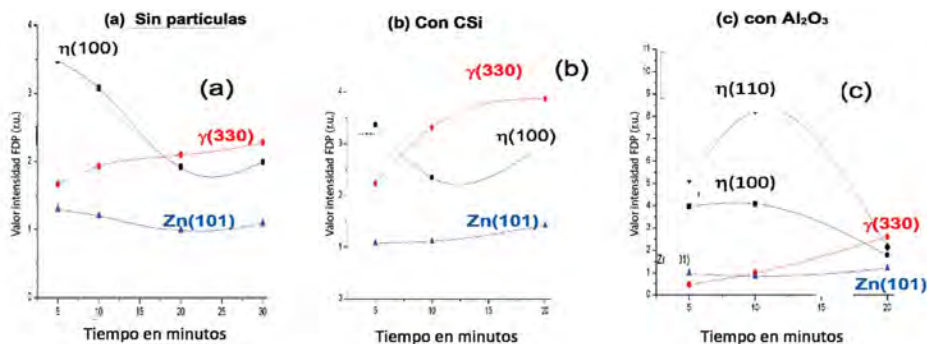


Figura 15(a), (b) y (c). Diagramas de Polos. Texturas del recubrimiento metálico de Zn Ni obtenidas a  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , a diferentes tiempos de electrodeposición de 5, 10, 20 minutos en el caso: a) sin partículas, b) con adición de 20 g/l de CSi y c) con adición de 20 g/l de alúmina a la solución.

Se observa un refuerzo de las texturas  $\gamma$  (3,3,0) en la Figura 14(b) Diagramas de Difracción y en 15(b) en los Diagramas de polos, cuando al recubrimiento se le adicionan partículas de CSi. En presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hay un máximo en 10  $\mu\text{m}$  en un tiempo de electrólisis de 10 minutos (a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  se deposita  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ ).

<sup>1</sup> R. Winand, Modern Electroplating, Fourth Edition. 2000. Ed Schlesinger and Paunovic. Vol 2. Chapter 10. 423.

<sup>2</sup> Tohru Watanabe. Nanoplatting. Relation between the texture of various plating films and plating conditions. Chapter 1. Elsevier. 2004. 50-65.

<sup>3</sup> H. Park and J.A. Szpunar. Textures and Microstructures, Vol. 34, pp. 119-146 2000. The Microstructural characterization of electrogalvanized Zinc-Iron and Zinc-Nickel Coatings. 119-146.

<sup>4</sup> Zulema A. Mahmud, Norma Míngolo y Gabriel Gordillo Efecto de la textura de Electrodepositos de Zinc en acero sobre su Resistencia a la corrosión. Avances en Ciencias e Ingeniería. VOL. 1 (3), pp. 15-25 (2010).

<sup>5</sup> H.Asgari, M.R.Toroghinejad, M.A.Golozar. "Effect of coating thickness on galvanized zinc coatings", Applied Surface Science, 253 (2007) 6769-6777.

<sup>6</sup> H.J.Bunge. Texture Analysis in Materials Science. Defocusing correction for the measurement of preferred orientation.

<sup>7</sup> Zulema A. Mahmud, Paulo Tulio, Pablo Areas, Norma Míngolo. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE ALEACIÓN DE Zn-Ni CON PARTÍCULAS DE CSi O DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN. SAM CONAMET. 2011.

<sup>8</sup> Zulema A. Mahmud, Norma Míngolo, Gabriel Gordillo ESTUDIO DE LAS TEXTURAS DE CINCADOS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA GALVANOSTÁTICA DE USO INDUSTRIAL Y SU INCIDENCIA EN LA CORROSIÓN. SAM Conamet. 2009.

Teniendo en cuenta que ocurre un cambio estructural y un cambio de fase en 10 micrones, es que se supuso que estos cambios podrían estar relacionados a un cambio de comportamiento frente a la corrosión en ese espesor. Por eso, es que se caracterizó el material frente a la corrosión en muestras de 10  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.2 Estudios de corrosión

#### 4.3.2.1 Análisis por EIS

Las muestras se prepararon con espesores crecientes. Se determinaron los espectros de Impedancia. La impedancia se hace aplicando a la superficie del electrodo una perturbación senoidal de pequeña amplitud  $x(t) = A \sin \omega t$ . La respuesta va a tener un valor  $y(t) = B \sin (\omega t + \phi)$ , que puede estar desfasada AC, así se obtiene la impedancia AC que se escribe así:

$$H(\omega) = B \sin (\omega t + \phi) / A \sin \omega t = H(\omega) e^{i\phi} = B/A = \text{Salida} / \text{Entrada}$$

Si  $x(t) = I$  e  $y(t) = V \Rightarrow \exists H(\omega) = \text{Impedancia } Z(\omega)$  es un vector que se expresa:

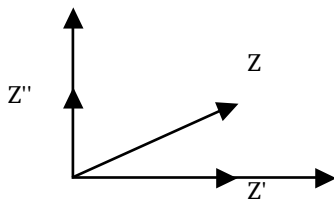
$Z(\omega) = |Z| e^{i\phi}$  número complejo expresado en coordenadas polares

$$Z(\omega) = \text{Re} + j \text{Im} (Z) = Z' + j Z''$$

$Z'$  es la parte real del complejo =  $\text{Re} (Z)$

$Z''$  es la parte imaginaria del complejo =  $\text{Im} (Z)$

En el Diagrama de Nyquist cada vector puede representarse así:



$$|Z|^2 = [\text{Re}(Z)]^2 + [\text{Im}(Z)]^2$$

$$\text{Im} (Z) = |Z| \sin \phi \quad ; \quad \text{Re}(Z) = |Z| \cos \phi$$

$$\tan \phi = \text{Im}(Z) / \text{Re}(Z) = |Z| \sin \phi / |Z| \cos \phi$$

$$\phi = \arctan [\text{Im}(z) / \text{Re}(z)] = Z'' / Z'$$

$Z$  es el vector Impedancia y en el Bode  $Z$  se representa  $|Z|$  vs frecuencias.

Normalmente los espectros de Impedancia de Nyquist y de Bode dan información sobre el comportamiento de un material en un determinado medio.

Se deben dar determinadas condiciones por parte del sistema para aplicar la técnica EIS.

El sistema de estudio debe ser estacionario, lineal y causal para poder aplicar la teoría y la Técnica de Impedancia.

Estacionario: porque es invariante, el sistema debe poder volver al estado inicial. Por eso, la perturbación es pequeña.

Causal (la respuesta depende sólo de la perturbación, que debe ser de pequeña amplitud). Se selecciona aplicar una perturbación que es una función seno que tiene pequeña amplitud (5 a 10 mV) pico a pico ó de 5mA, en un rango amplio de frecuencias.

Lineal: por eso se trabaja al Potencial de Circuito abierto, Eca, cuando se conectan los tres electrodos. El potencial Eca es un potencial Mixto en el que la corriente total es cero. La corriente - potencial es lineal a un potencial de  $\pm 10$  mV (es así porque la función exponencial  $i$  vs  $\eta$  de Buttlar Volmer se vuelve lineal en el entorno del sobrepotencial cero luego,  $i = \exp(E)$  para todo  $x$ , todos los valores de los sobrepotenciales. En el equilibrio, en el entorno de  $E$ , de sobrepotenciales próximos a cero,  $\exp(x)=x$  (sobrepotenciales) la corriente  $i$ =función lineal de  $E$ .  $i=x=f(E)$ . La linealidad significa que por ejemplo, la suma en el campo real de  $x+y$  implica una suma en el campo complejo  $A + B$  porque las corrientes y los potenciales son vectores y se operan como tales.

Se obtiene la medición de impedancia en una Celda electroquímica en la que el área del electrodo de trabajo debe ser grande para una evaluación más correcta ( $\geq 1\text{cm}^2$ ). Se potenciostata (se mantiene constante el potencial de circuito abierto) durante toda la medida de impedancia para asegurar que el sistema de estudio es lineal o lo que es lo mismo se mantiene en el entorno de sobrepotencial cero para que la variación de  $i$  vs  $E$  sea lineal, que es la condición necesaria para medir con la técnica de Impedancia.

Se toman entre 5 a 10 puntos por década. La respuesta es un espectro: el Diagrama de Nyquist ( $Z''$  vs  $Z'$ ) o el Diagrama de Bode ( $|Z|$  vs  $w$ ) donde  $w$  es la frecuencia angular o el Bode ángulo ( $\phi$  vs  $w$ ). La forma del diagrama de Impedancia depende de los procesos que ocurren en la superficie en cada zona de frecuencias. El barrido se hace en un rango alto de frecuencias. Durante el estudio, la respuesta, da idea sobre los procesos posibles que ocurren en cada zona de frecuencias. En los gráficos que siguen: que son Diagramas de Nyquist típicos para un circuito RC (resistencia capacidad en paralelo). Donde la Impedancia de la Resistencia  $Z$  es  $R$  y la Impedancia del Capacitor es  $Z_C = 1/wCj = -j 1/wC$ . La suma de las impedancias de la Resistencia y el Capacitor dan  $Z = R + 1/(wCj) = R - j 1/wC$ . En el Nyquist, da un semicírculo como el de la Figura 13, en el que cada punto de un diagrama es un vector con origen en  $[0,0]$  y extremo sobre un punto de la curva. De los vectores se obtiene la Capacidad  $C$  de la Impedancia del máximo de la curva, a la frecuencia  $w$  en  $Z$  del máximo, y la resistencia  $Z'$  donde el círculo corta es la Resistencia de Transferencia de Carga que da Información de cuánto es la protección que brinda el material. Los Diagramas de Nyquist, se indican a continuación, en muestras preparadas a  $8\text{Adm}^{-2}$  a tiempos crecientes (se deposita  $1\mu\text{m}/\text{min}$ ).

#### 4.3.2.1.1 Análisis por EIS de muestras con espesores crecientes. Sin partículas, con CSi, con $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los espectros de impedancia dan información sobre el proceso fisicoquímico que está ocurriendo en la superficie y como cambia en función de los espesores de las muestras.

En el Diagrama de Nyquist en la zona de bajas frecuencias, a tiempos largos, cuando se observa una recta a  $45^\circ\text{C}$ , típica el proceso es difusional –ver el caso en que el espesor es  $5\mu\text{m}$ , ó de  $10\mu\text{m}$ , en Zn-Ni con partículas de CSi, Figuras 16(a) y 16(b)–. Se ve que cambia el mecanismo con



el espesor, de difusión (recta a bajas frecuencias) a transferencia de carga (en los casos que aparece un círculo sólo Figuras 16(b) (sin partículas o con alúmina o 16(c) en todos los casos).

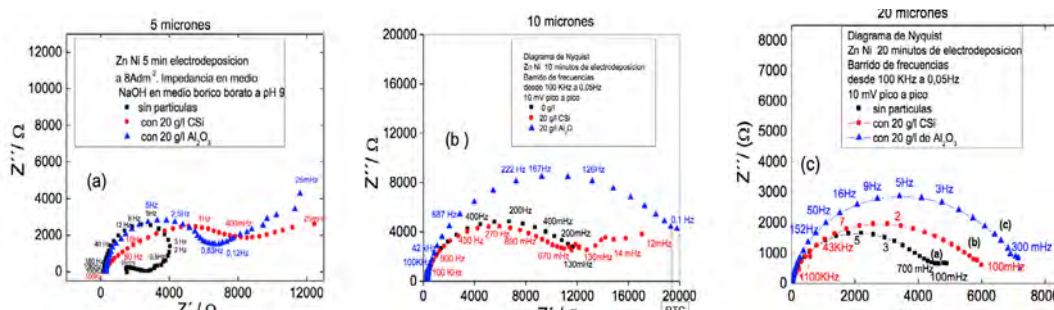
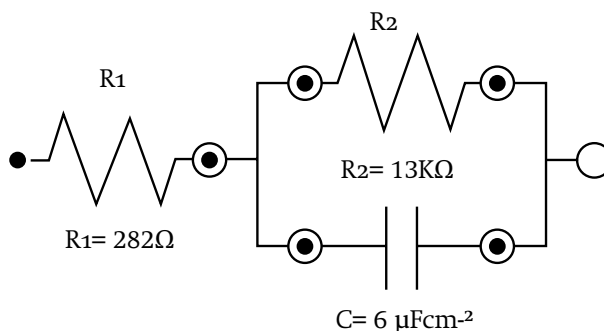


Figura 16(a), (b) y (c). Diagrama de Impedancia de Nyquist, realizado en el recubrimiento Zn Ni sin partículas, Zn-Ni con CSI y Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de la electrodeposición durante 5 minutos, 10 minutos y 20 minutos. La impedancia se hizo en solución de bórico-borato a pH 9, potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencias que se muestran en la Figura.

A modo de ejemplo, se muestra el ajuste del sistema real a un Circuito Eléctrico\*. Se sabe que la medición de Impedancia Total del Diagrama de Nyquist, por EIS, se puede simular por un circuito eléctrico  $R_1(R_2C)$ , como el de la Figura a la izquierda, donde  $R_1$  es la resistencia óhmica de la solución. En serie con  $R_1$ , está el circuito  $(R_2C)$  en paralelo donde  $R_2$  Resistencia de transferencia de carga, RTC y C, es la Capacidad de la doble capa en el Zn-Ni. En la Figura16, diagrama de Nyquist, el diámetro del semicírculo en Z real, se lo denomina  $Z' / \Omega$  (Resistencia de Transferencia de Carga, RTC). Cuando el valor de RTC es mayor, la resistencia del material contra la corrosión es mayor, ver las Figuras 16(b) y 17(b). En el circuito eléctrico corresponde a un valor de 13 a 20 KΩ que representa la resistencia de transferencia de carga del material en el Nyquist. Por eso, teniendo en cuenta los valores de resistencia de transferencia de carga, RTC, en un espesor de 10 micrones, se determinan e indican los diagramas de impedancia, para evaluar los materiales. Los resultados muestran en la Figura 17, que la RTC, es mayor cuando se agregan partículas de alúmina, para todos los espesores. Se encontró que especialmente, RTC es mucho mayor, en un espesor que se considera óptimo de 10 micrones, y que se debe a los cambios de texturas ver Figura 15(c) y estudios por EIS a 10  $\mu\text{m}$ , cuando se adiciona alúmina, ver la Figura 17(b).



Se pueden determinar del gráfico, los valores de Resistencia óhmica de la Solución, los valores de la Resistencia de Transferencia de Carga, RTC, que da idea de la mayor o menor Impedancia del Material, la Capacidad C se determina del máximo de Impedancia o máximo del semicírculo que se muestran en la Tabla 1.

\*Este Tratamiento de ajuste a un Circuito Eléctrico se hace por la Teoría de Bouckamp. Se hicieron los ajustes usando el programa Nova, Autolab.

Existen muchísimos ejemplos de fenómenos que pueden ocurrir en la superficie y que dan lugar a Diagramas diferentes que en general son conocidos. Los fenómenos superficiales pueden ser la adsorción de aniones o de cationes, y de aditivos. Otro proceso que puede ocurrir es la difusión a través de una película que aparece como un segundo círculo en la zona de bajas frecuencias. La presencia de un óxido que aparece en el Diagrama como una recta a  $90^\circ$  (como un capacitor), luego del semicírculo de altas frecuencias. Pueden presentarse semicírculos achatados uno a continuación de otro por la presencia de un elemento de fase constante o CPE (que puede presentarse por varias causas como son: rugosidad superficial, diferente composición del recubrimiento en el electrodo, distribución de corriente que no es pareja, espesor que varía en la superficie). Puede ser que la capacidad de ajuste sea muy baja, de 5 ó 6  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ , en ese caso, por la presencia del recubrimiento metálico ó de la presencia de un óxido que tiene una capacidad conocida. Teniendo en cuenta que:  $1/C = 1/C_{ox} + 1/C_{dl}$ , como el primer término de la ecuación es muy bajo para un óxido, en que es  $C = 100 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , la capacidad de ajuste obtenida del sistema recubrimiento solución, que se obtiene es la de la doble capa electroquímica.

#### 4.3.2.1.2 Análisis por EIS de muestras con espesores crecientes $100 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Sin partículas, con $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se analiza el desempeño de muestras de espesores crecientes, sin partículas y con alúmina. Se hizo para determinar si el desempeño es el mejor, en las muestras de  $10 \mu\text{m}$ , con alúmina, en las que ocurre un cambio de texturas.

Cuanto mayor sea a resistencia de Transferencia de Carga RTC, mayor será el diámetro del semicírculo, y por lo tanto, mayor la resistencia del material a la Disolución en el rango de frecuencias utilizado. Se cumple que el valor de RTC es mayor para un espesor de recubrimiento de 10 micrones constituido por partículas de alúmina. Como antes se demostró, cambian las texturas en ése espesor, por eso, el material es más protector. Ver la Figura 17.

\* Zhang.Xiaoge. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. Plenum Press. Canada.1996. P.54.

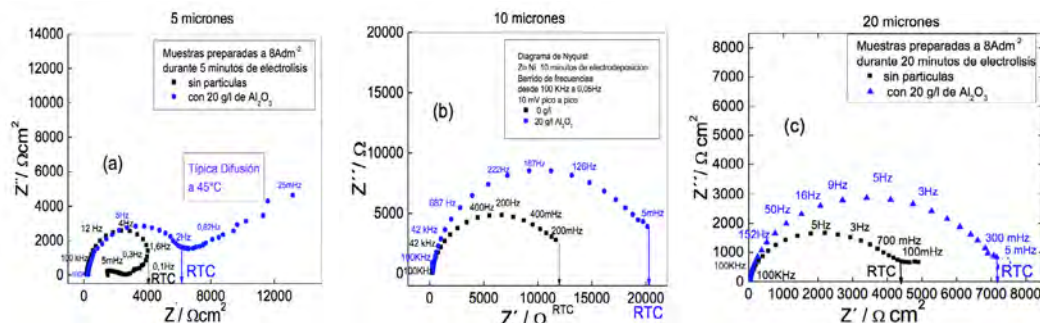


Figura 17(a), (b) y (c). Influencia de los espesores en los Diagrama de Impedancia de Nyquist. Diagramas realizados en muestras del recubrimiento Zn Ni sin partículas, y Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en muestras con espesores de: a) 5 micrones, b) 10 micrones, c) 20 micrones. Las impedancias se hicieron en solución de bórico-borato a pH 9, potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencias de 100 KHz a 5 mHz.

#### 4.3.2.2. Estudios de corrosión. Curvas de polarización

Los estudios de corrosión se realizan en las mismas condiciones de proceso en muestras con diferentes espesores. En la tabla 1, se presentan los parámetros (resistencia de polarización  $R_p$ , las pendientes de Tafel, y las densidades de corriente de corrosión,  $j_c$ ) que se derivan de las Curvas de Polarización, en Zinc Níquel producidos en diferentes condiciones de proceso, según las experiencias de deposición a tiempos crecientes.

Las corrientes de corrosión, se identifican por  $I_c$  ( $j_c = I_c / A$ ) de los depósitos de Zn-Ni, se obtienen a partir de la ecuación de Stern Geary, que sale de la experiencia. La ecuación empírica es la que sigue:

$$\Delta E / \Delta I = \beta_c \beta_a / (\beta_c + \beta_a) * (1/2,3) * (1/j_c) * (1)$$

Donde  $\Delta E / \Delta I$  es la conocida Resistencia de polarización, a muy bajos sobrepotenciales hasta unos 10 mV en el sentido catódico y otros 10 mV en el sentido anódico respecto del potencial de circuito abierto. El valor de la resistencia de polarización  $R_p$  se obtiene de la zona lineal entre  $\Delta E$  y  $\Delta I$  próxima al potencial de Circuito abierto  $E_{ca}$ . Las pendientes de Tafel son  $\beta_c$  y  $\beta_a$  se obtienen de las curvas de polarización en la zona lineal de altos sobrepotenciales, de aproximadamente 150 mV respecto del valor de circuito abierto (valor que se halla al conectar los tres electrodos el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia, sin pasaje de corriente).

Las curvas de polarización se presentan en las Figuras 18 y 19. Se prepararon muestras aplicando corriente constante, galvanostáticamente, a  $8 \text{Adm}^{-2}$  obteniendo muestras con espesores de 5 10 y 20 micrones. Se realizaron Curvas de polarización para investigar, si en ese espesor de 10  $\mu\text{m}$  se encuentra la misma tendencia que en los estudios de impedancia, en los que el material da mayores Resistencias de Transferencia de Carga, RTC. Efectivamente, en las Curvas de Polarización de corrosión se obtienen bajas corrientes en las mismas condiciones que dan altas las RTC (para espesores de 10  $\mu\text{m}$ ).

Las curvas de Polarización consisten en un barrido lento de 1mV/segundo, desde un potencial de 150 mV más negativo que el potencial de circuito abierto, ECA (potencial del electrodo de trabajo sin pasaje de corriente) hasta un potencial 150 mV más positivo que ECA. Los valores de  $j_0$  calculados por Stern y Geary y los valores obtenidos a partir de las curvas no deben variar en más de un 10 %. No deben considerarse los valores de  $j_0$  cuando las diferencias son mayores.

#### 4.3.2.2.1 Curvas de polarización del material producido a $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ con espesores crecientes.

##### Sin partículas

Para determinar las corrientes de corrosión  $j$ , al potencial de circuito abierto, ECA, se trazan las tangentes a altos campos (altos sobrepotenciales, catódicos y anódicos) y, en el punto que se cortan ambas tangentes al ECA o Eca, se obtiene la corriente de corrosión. La densidad de corriente de corrosión,  $j$ , determinada es del orden de pocos  $\mu\text{Acm}^{-2}$ .

Se sabe que cuando los valores de la corriente de corrosión son menores, el material es mejor porque protege más. El desplazamiento es en el sentido positivo ó noble de potenciales, el material es más protector, para el caso de la muestra producida galvanostáticamente a  $J = 8 \text{Adm}^{-2}$  con 10  $\mu\text{m}$  (10 min de electrodeposición).

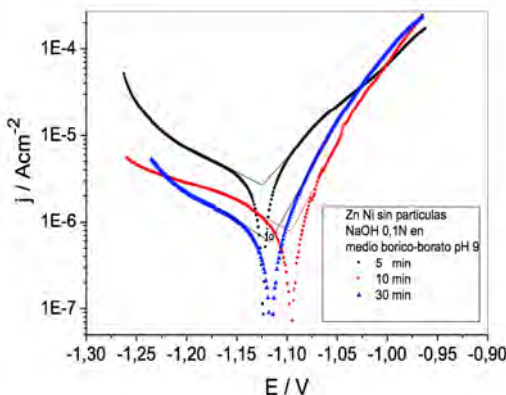


Figura 18. Curvas de polarización realizadas en muestras de espesores crecientes para comparar las corrientes de corrosión. Los barridos se hicieron desde 150 mV más negativos hasta 150 mV más positivos que el potencial de circuito abierto. a) 5  $\mu\text{m}$  b) 10  $\mu\text{m}$  c) 30  $\mu\text{m}$ . Se depositan 1 $\mu\text{m}/\text{min}$  a la corriente seleccionada  $8 \text{Adm}^{-2}$ . La solución no contenía partículas.

Seguidamente, se muestran las curvas de polarización, en el caso del Zn-Ni sólo y con alúmina, para espesores crecientes. Para bajos espesores de 5  $\mu\text{m}$ , las corrientes medidas son similares sin partículas o en presencia de alúmina. Sólo que el desplazamiento es en el sentido de potenciales positivos, más nobles, con alúmina, muestra que el material es más protector con partículas.

<sup>1</sup>Fontana, M.G.; Greene, N.D. (1978); Corrosion Engineering, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill, p. 305-324; 325-346.

<sup>2</sup>Stern, M. (1957); A method for Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data, Corrosion-National Association of Corrosion Engineers: 14, 60-64.

<sup>3</sup>Kalantary, M. R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection. Plat. Surf. Finish. 81, 80-88 (1994).

<sup>4</sup>Bard & Faulkner, 2001, Electrochemical Methods, Ch. 3, Kinetics of Electrode Reactions - Tafel Plots P. 103. John Wiley and Sons. P 87-136.

#### 4.3.2.2.2 Curvas de polarización del material producido a $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ con distintos espesores. Con alúmina

Con partículas de alúmina

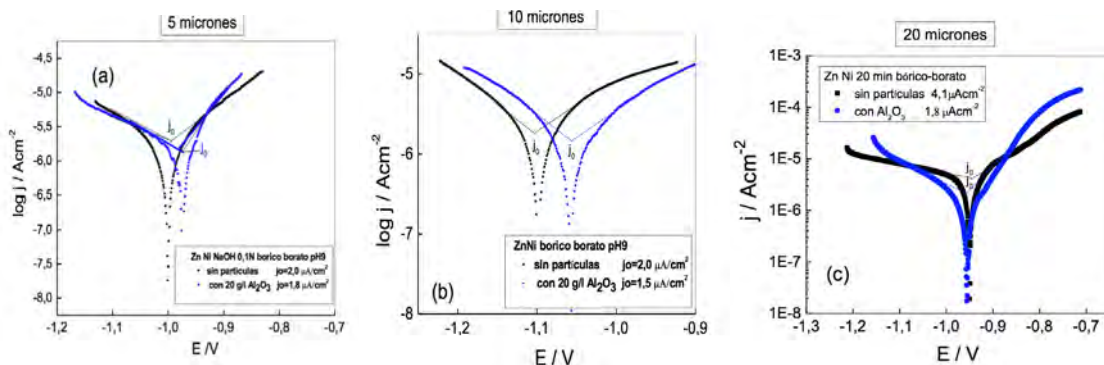


Figura 19(a), (b) y (c). Curvas de polarización realizadas en muestras de espesores crecientes a) 5  $\mu\text{m}$  b) 10  $\mu\text{m}$  c) 20  $\mu\text{m}$ . Los barridos se hicieron desde potenciales 200 mV más negativos que el potencial de circuito abierto hasta 200 mV más positivos a 1 mV seg. Se deposita  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  de Zn-Ni a la corriente seleccionada  $8 \text{Adm}^{-2}$ , sin y con partículas de alúmina.

Para espesores de 10  $\mu\text{m}$ , se presentan las curvas de polarización en la Figura 19(b). La tendencia es la misma para espesores de 10  $\mu\text{m}$  –Figura 19(b)– que para 5  $\mu\text{m}$  –Figura 19(a)–, las corrientes son similares con y sin partículas. Se presentan los resultados de corrientes de corrosión,  $j_{\text{oc}}$ , de la Figura 19, en la tabla 1. Por otra parte, los potenciales son más positivos, lo que indica que el material es más protector contra la corrosión, con partículas de alúmina cuando los espesores son de 5 micrones ó 10 micrones, Figuras 19(a) o 19(b).

En la Figura 16(c), las corrientes de corrosión  $j_{\text{oc}}$ , son parecidas sin y con alúmina (las diferencias entre ellas, son menores que un orden de magnitud). Los potenciales de circuito abierto ECA, de aproximadamente -0,95 V, para muestras de 20  $\mu\text{m}$ , no cambian sin y con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y las corrientes de corrosión disminuyen poco con alúmina. Los resultados se resumen en la tabla 1, tanto de las mediciones de impedancia –Figuras 16 y 17– y de las curvas de polarización (para el caso de la alúmina) fueron llevadas a cabo para muestras de espesores de 5 micrones, 10 micrones y 20 micrones –Figuras 18 y 19–. Para los dos estudios (EIS y Curvas de Polarización) se usó la misma solución de bórico borato a pH 9,2.

#### 4.3.2.3. Estudios de corrosión. Comparación por Impedancia EIS y curvas de polarización en muestras con espesores crecientes. Sin partículas. Con $\text{CSi}$ . Con $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cuantificación mediante valores de Resistencia de Transferencia de Carga  $\text{RTC} / \Omega$  y de las Corrientes de corrosión  $j / \mu\text{Acm}^{-2}$ .

Calidad del material	Impedancia EIS RTC ( Ω )			Curvas de polarización para obtener $j_o / \mu\text{Acm}^{-2}$ ZnNi + $\text{Al}_2\text{O}_3$			
	Espesor e (μm)	ZnNi	ZnNi + CSi	ZnNi + $\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnNi	ZnNi + CSi	ZnNi + $\text{Al}_2\text{O}_3$
	5	4000	10000	7000	1,2	20	18
	10	2000	13000	20000	1,9	1,5	1,0
	20	5200	6500	7500	4,0	4,0	1,0

Tabla 1. Estudios de Caracterización de muestras de Zn-Ni (sin y con partículas de alúmina) con espesores crecientes de 5, 10 y 20 micrones en medio de bórico borato a pH 9: Las muestras fueron obtenidas por electrólisis en solución de  $\text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4$  a  $8\text{Adm}^{-2}$  (5,10,20 min)

La solución empleada para los estudios de caracterización del recubrimiento es en medio bórico borato pH 9,2. Se hizo un barrido de frecuencias desde 100 KHz hasta 5 mHz potenciostaticando al potencial de circuito abierto, ECA

De la tabla 1, surge que los valores de Resistencia de Transferencia de Carga “RTC” son mayores en muestras de Zn-Ni con partículas de Alúmina, con espesores de 10 micrones. En igual espesor, para las muestras con Alúmina, son menores los valores de las corrientes de corrosión  $j_o$ . Estos valores de  $j_o$  para Zn o Aleaciones de Zn corresponden a la zona pasiva de la curva de polarización. Por lo tanto, en ésta condición con espesores de 10  $\mu\text{m}$ , en Zn-Ni con partículas, el material es mejor. Las corrientes de corrosión:  $j_o / \mu\text{Acm}^{-2}$  se obtienen de las Curvas de Polarización a  $1\text{mVs}^{-1}$ . Los resultados de Resistencia de Transferencia de Carga RTC /  $\Omega$  se obtienen potenciostaticando al potencial de circuito abierto, ECA haciendo un barrido en frecuencias desde 100 KHz y 5 mHz.

#### 4.4. Efecto de los espesores crecientes en la microestructura de recubrimientos de Zn-Ni

Se estudiaron muestras con espesores crecientes por la importancia que tienen los espesores de recubrimientos en su desempeño contra la corrosión.

##### 4.4.1. ZnNi sin partículas

Se deposita a una densidad de corriente de  $J = 8\text{Adm}^{-2}$  porque en la industria se necesita una alta velocidad de deposición (aproximadamente 1 micrón/min a  $8\text{Adm}^{-2}$ ).

<sup>1</sup>Bard & Faulkner, 2001, Electrochemical Methods, Ch. 10, Techniques based on Concepts of Impedance. John Wiley and Sons. P. 368-416.

<sup>2</sup>K.Vetter, Electrochemical Kinetics, 1967, Ch. 3, Determining Electrochemical Reaction mechanisms. Academics Press. P. 396-412.

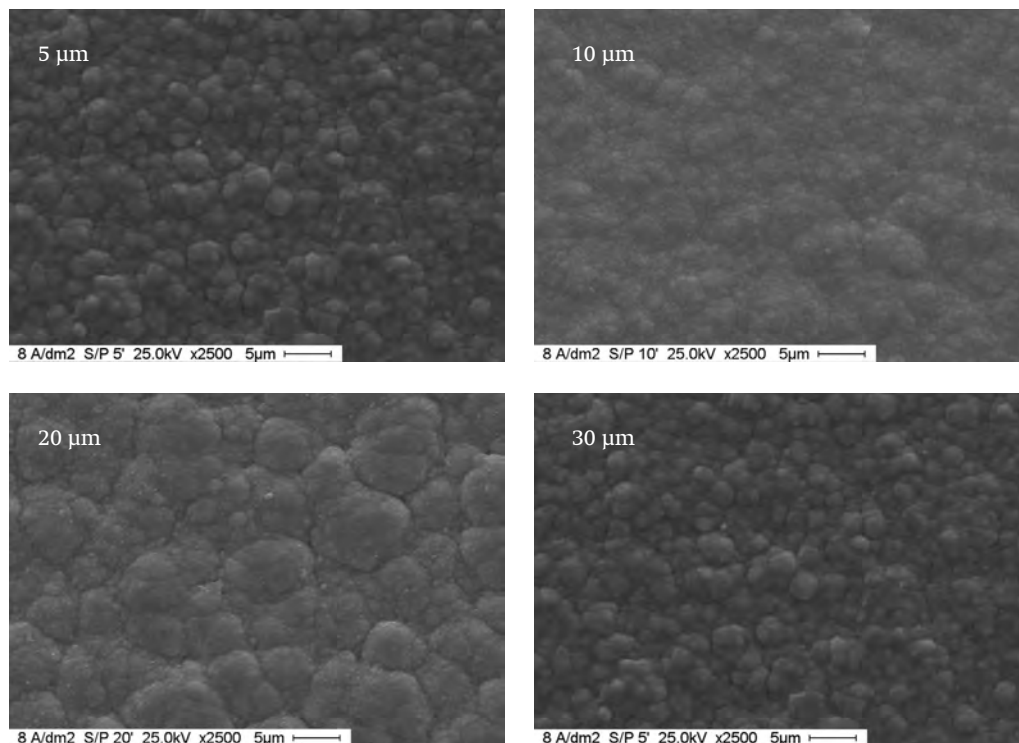


Figura 20(a), (b) y (c). Fotomicrografías obtenidas utilizando Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), que muestran las Microestructuras vs espesores crecientes en Zn-Ni sin partículas. Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a  $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$  (a ésta J, se deposita 1 micrón/ minuto) a tiempos crecientes.

“Muchas de las propiedades de los metales electrodepositados dependen de su estructura. Dichas propiedades son la adhesión, el acabado superficial, la resistencia a la corrosión, las propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, las tensiones internas del depósito y las propiedades de desgaste. La estructura depende de la composición química que a la vez depende del baño o solución usada, de la temperatura, la agitación de la solución de electrodeposición, del sustrato, de la forma de la perturbación al obtener el recubrimiento: potencial o densidad de corriente. Es usualmente posible controlar éstos parámetros. Por lo tanto, se pueden controlar las propiedades del material, a través del control de su estructura”.

En este caso, se controlan las propiedades del material a través del control de la inhibición de las estructuras: por el cambio de concentración de la solución, por la adición de partículas, la adición de aditivos y el cambio de espesores, ver las fotomicrografías que se muestran a lo largo del texto.

Según Dini, el tamaño de grano está relacionado con las variables de operación “menores tamaños de grano corresponden a: 1- mayores concentraciones de iones metálicos, 2- concentración adecuada de los agentes de adición, 3- densidades de corriente altas, sin el quemado de los depósitos, 4- altas temperaturas y 5- agitación controlada de la solución.

Los depósitos de grano fino, según Dini, en general se logran por la electrodeposición en medio de cianuros o medio ácido con aditivos. Estos depósitos por ser refinados, son lisos, tienen alto brillo, son más duros, y más dúctiles (30% de elongación).

<sup>1</sup>J. W. Dini. Electrodeposition. The materials Science of Coatings and Substrates. Structure. Noyes Publications. 1992. 147.

<sup>2</sup>J. W. Dini. Deposit Structure. Plating and Surface Finishing. 75, 11, 1988.

<sup>3</sup>Lubomyr Romankiw, 87-17. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology. 1987, Structure dependent properties. A review of their role in electrodeposition technology, Rolf Weil. P.687.

<sup>4</sup>Youssef Kh.M.S.; Koch C.C.; Fedkiw, P.S. (2004); Influence of Additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc Chloride Electrolytes, J. Electrochem. Soc.: 151(2), C103-C111.

<sup>5</sup>Zulema Angela Mahmud, Irene. Alanis. Efecto de los Aditivos en los Recubrimientos de Zinc Niquel. SAM. Asociación Argentina de Materiales. Julio 2009 Volumen 6 N° 1. 2009. [www.materiales-sam.org.ar](http://www.materiales-sam.org.ar).

<sup>6</sup>Mahmud, Zulema Angela. "Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido" (2010 03 11)Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires URL: [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_4634\\_Mahmud.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf) | [http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis\\_4634\\_Mahmud](http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_4634_Mahmud)

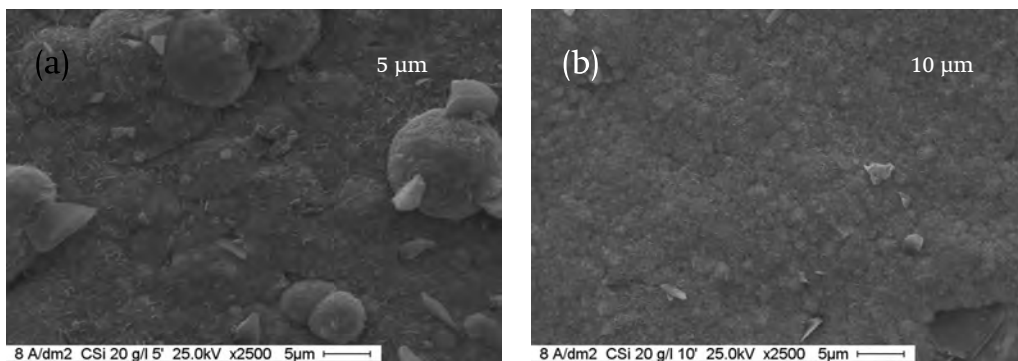
<sup>7</sup>Zulema Ángela Mahmud. C. V. D'Alkaine. Gabriel Gordillo. Comunicación Privada. 2010.

<sup>8</sup>Ralston, K.D.; Birbilis, N. (2010); Effect of Grain Size on Corrosion. A Review. Corrosion: 66 (7), 075005 (13p).

<sup>9</sup>Tohru Watanabe. Nano Plating - Microstructure Formation. Theory of Plated Films and a Database of Plated Films Microstructure. Elsevier. 2004 P. 652

<sup>9</sup>Abner Brenner. Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice. Volume II. Academic Press. 1963. 227.

#### 4.4.2 ZnNi con partículas (20 g/l de CSi).



Figuras 21(a) y 21(b). Microestructuras en muestras con espesores crecientes. Los recubrimientos con partículas de CSi, obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a  $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$  (1micrón/ minuto) a tiempos crecientes.



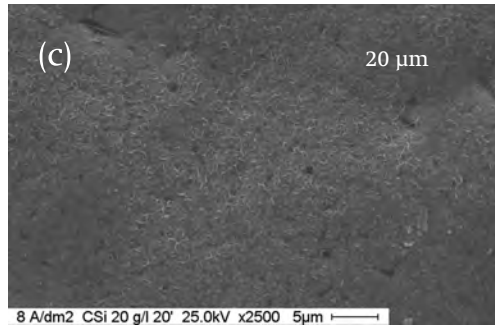


Figura 21(c). Microestructuras en muestras con espesores crecientes. Los recubrimientos con partículas de CSi, obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a  $J = 8 \text{ Adm-2}$  (1 micrón/ minuto) a tiempos crecientes.

Los agentes de adición orgánicos influyen notablemente en la calidad de los recubrimientos. En este caso, en el Zn-Ni con las partículas de CSi, disminuyen los tamaños de grano determinando propiedades de mayor reflectividad. Los granos más pequeños son necesarios, para producir una superficie mas plana y más brillante. Los depósitos libres de discontinuidades como son los poros o grietas “cracks” son más resistentes contra la corrosión. Y, más aún, en los casos en que la composición química del recubrimiento de Zn-Ni, está compuesto por una sola fase homogénea.

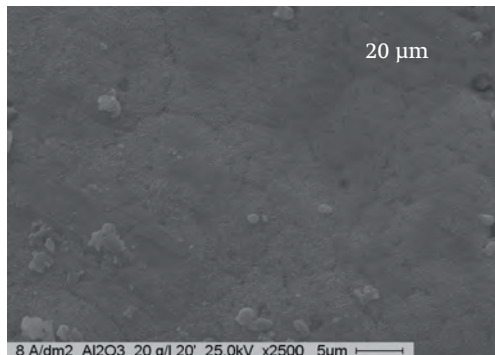
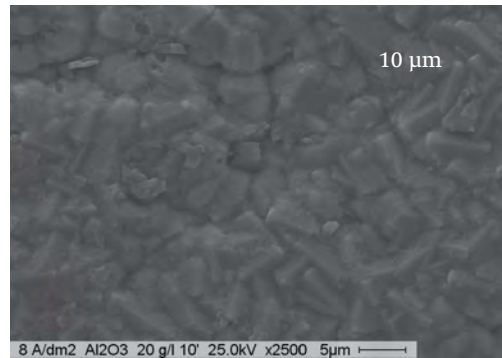
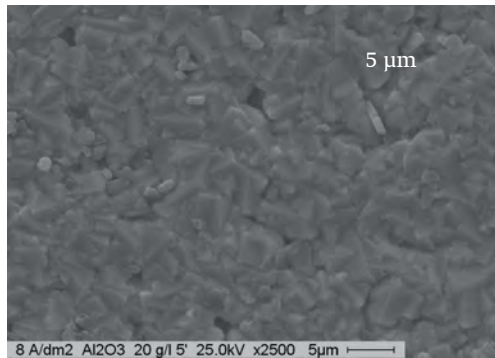


Figura 22(a), 22(b) y 22(c). Fotomicrografías obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Microestructuras vs espesores crecientes, para el caso de Zn-Ni con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.4.3. 4.4.3. ZnNi con partículas (20 g/l de $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Los cristales se agrupan sobre el sustrato formándose nuevos granos. Dichos granos tienen una cierta orientación cristalográfica. La dirección preferencial depende de la estructura cristalina del metal que se está depositando, de la composición de la solución, y del potencial de deposición. En general, la estructura cristalina sigue una dirección preferencial, paralela al campo de la densidad de corriente aplicada. En la densidad de corriente alta que usamos, se suelen formar cúmulos de cristales empaquetados que son redondeados “rounded mound” “tipo coliflor” (8A, sin partículas, todos los espesores, Figura 20 foto 141010AA, AB, AC, AD) y en (8A 20  $\mu\text{m}$  con alúmina, Figura 22, foto 141010AK a la izquierda con granos redondeados, menos marcados). A  $8\text{Adm}^{-2}$ , a espesores bajos, con alúmina se observa una microestructura con los bordes de grano individuales y marcados “twin boundaries” (8A 5  $\mu\text{m}$ , 8A 10  $\mu\text{m}$ , Figura 22 fotos 141010 AH, AJ). El tamaño de grano disminuye sensiblemente en el ZnNi más CSi (8A 10  $\mu\text{m}$ , Figura 21).

Como se ve en las Fotomicrografías, el tipo de Micropartículas de CSi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  influye notablemente en la microestructura del recubrimiento en cada espesor. Por otra parte, a cada espesor en aumento, con un tipo de partículas, se modifica notablemente la microestructura. Se asocia la relación espesor-microestructura al nivelado “levelling” de depósitos.

### 4.5 Influencia de la presencia de partículas en la microestructura del recubrimiento. espesor constante

Se demuestra que se modifica la microestructura del material con las partículas (CSi ó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a espesor constante. Y, también se modifica la microestructura con el espesor para el mismo material (sin partículas y con uno y otro tipo de partículas) aplicando una densidad de corriente elegida de  $J = 8\text{Adm}^{-2}$

Microestructuras a espesor constante de Zn-Ni, sin y con partículas (ZnNi + CSi) ó (ZnNi +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a  $J = 8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos de electrodeposición.

Se observa que la microestructura de Zn-Ni más CSi es de grano más fino en todos los espesores analizados, pero más aún en muestras con CSi de 10  $\mu\text{m}$  de espesor obtenidas a  $J = 8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos de electrodeposición.

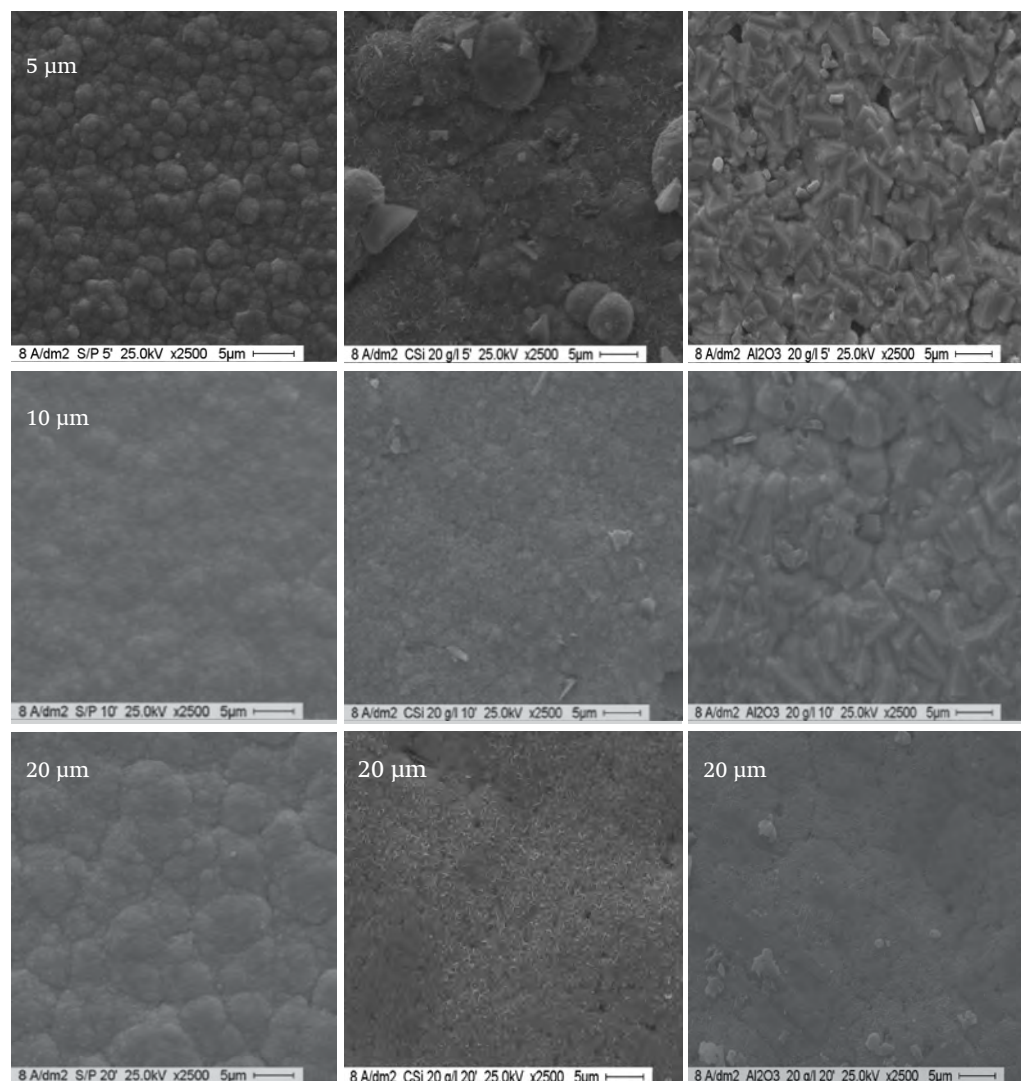


Figura 23. Fotomicrografías obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de las Microestructuras vs espesores crecientes en Zn-Ni sin y con adición de partículas. Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a densidad de corriente  $J = 8 \text{ A/dm}^2$  (1 micrón/ minuto) a tiempos crecientes.

## CONCLUSIONES

1. El depósito es parejo y la microestructura en corte, cambia notablemente con el agregado de mayores concentraciones de alúmina
2. La concentración de alúmina en el recubrimiento depende de la concentración de partículas en solución y se mantiene constante y uniforme para cada concentración de partículas en solución, en un rango amplio de densidades de corriente.
3. Las partículas se incorporan uniformemente distribuidas al recubrimiento, como se aprecia en las muestras en corte.
4. La microestructura es nodular a altas densidades de corriente, y el análisis de varios granos mostró un espectro similar, donde aparecen Zn Ni y Al correspondientes a la alúmina.
5. El porcentaje de níquel y la dureza en la aleación aumenta con el agregado de partículas de alúmina en el baño (solución de electrodeposición). Por lo tanto, al ser mayor el % de Ni en la aleación, mayor será la resistencia a la corrosión de Zn-Ni en presencia de partículas.
6. El Zn se adsorbe en las partículas, lo que indica la misma cantidad de Zn en la aleación cuando hay una determinada cantidad de partículas en solución. Por otro lado, el Ni no se adsorbe en las partículas.

La deposición es función de la composición de la solución, del Ni disponible, de los aniones y aditivos. 6. El Zn se adsorbe en las partículas, lo que indica la misma cantidad de Zn en la aleación cuando hay una determinada cantidad de partículas en solución. Por otro lado, el Ni no se adsorbe en las partículas.

7. La deposición es función de la composición de la solución, del Ni disponible, de los aniones y aditivos.
8. En tiempos de electrodeposición de 10 minutos se refuerza la fase  $\gamma$  (3,3,0) con CSi respecto de la intensidad de la fase sin partículas y con  $Al_2O_3$  aparece la fase  $\eta$  (1,1,0).
9. La textura de la fase  $\gamma$  (3,3,0) del recubrimiento de Zn Ni que aparece sin y con partículas de alúmina se modifica levemente con el tiempo de deposición. Se observa además un aumento importante de la fase  $\eta$  (110) en un tiempo de deposición de 10 minutos y la fase  $\eta$  de orientación (100) se mantiene igual a medida que aumenta el tiempo de deposición. Éstos resultados en los que aparece la fase  $\eta$  (110) en la presencia de alúmina estarían relacionados con una diferencia de resistencia contra la corrosión entre las muestras con adición de partículas y las muestras con Zn Ni sólo. Por otro lado, según el Informe de Difracción de Rayos X, realizado en CNEA, se encontraron fuerzas compresivas para Zn-Ni con alúmina lo que es bueno en el caso en que el material presentara grietas.

10. Los estudios de impedancia de muestras producidas a  $j_c$  ó  $J_0$  ( $8\text{Adm}^{-2}$ ) a densidad de corriente constante, incrementando los espesores a 5, 10, y 20 micrones muestran que en 10 micrones de espesor y con una concentración de 20 g/l de Alúmina, las resistencias de transferencia de carga aumentan en forma notable respecto de los otros casos.
11. Ese aumento de la RTC muestra que en 10 micrones, hemos obtenido un espesor óptimo porque el material es más protector, en presencia de partículas.
12. En las curvas de polarización realizadas en muestras de 10 micrones disminuyen las corrientes de corrosión respecto a los valores  $J_0$  de obtenidos en las otras muestras. Los potenciales de corrosión en presencia de partículas de alúmina, se desplazan a valores más positivos o nobles que los potenciales de corrosión en ausencia de partículas.
13. Las microestructuras cambian con diferentes espesores de muestras elaboradas, sin y con partículas porque varía el tamaño de los granos con cada tipo de partículas: Carburo de Si o Alúmina a distintos tiempos de deposición. También se modifican marcadamente para igual espesor, las microestructuras cuando se comparan las muestras en iguales condiciones de deposición elaboradas sin partículas, con CSi o con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
14. A mayores espesores en el Zn-Ni sin partículas o con un tipo de partículas a densidad de corriente  $J = 8\text{Adm}^{-2}$ , se obtienen microestructuras con granos finos, lo que implica, como es conocido, una mayor protección. Aunque como se demuestra más adelante el valor de  $J$ , de electrolisis, afecta notablemente la calidad del recubrimiento.

## CAPÍTULO 5

### Variables de proceso. Agitación

---

#### INTRODUCCIÓN

Las dos razones por las cuales es fundamental la agitación, son a) la homogeneidad de la concentración de los componentes en solución (sales de iones que se depositan, aditivos, buffers, partículas) y b) la uniformidad de la concentración del depósito. Se han publicado artículos donde se han hecho simulaciones. Para ello se usaron voltametrías, agitando, basándose en la relación densidad de corriente vs potencial y (eficiencias vs potencial). Se encontró que en la zona de corriente límite difusional, se obtiene la mayor eficiencia y que a potenciales más negativos, las eficiencias disminuyen. Las simulaciones las hacían tomando elementos finitos considerando variables como son: la composición en la solución, la corriente, relacionándolas con las variables medibles como el espesor (Revista Galvanotechnik, Andreas Spille- Kohoff et al Simulation der Hydrodynamik bei galvanotechnischen Produktionsprozessen Eugen G. Verlag, Januar 2014 p. 56).

#### 5.1. Estudios de la agitación en planta. Contenido de Ni y espesores

Se analizan ambos tipos de agitación, por aire y mecánica, dado que en la industria se usan ambos tipos de agitación. Los recubrimientos obtenidos se hicieron a distintas densidades de corriente durante un tiempo de electrodeposición de 20 minutos en solución de electrodeposición de Zn-Ni agitando mecánicamente o por aire. Se adicionaron partículas de alúmina 20 g/l. El equipo de Fluorescencia “XUVM” se controla con patrones de marca Fischer, dentro del rango de medición. Se siguen los lineamientos de la Norma ASTM B 568-98 (2014). El error en la medición del contenido de Ni % es de  $\pm 10\%$  y el error en los espesores es de  $\pm 10\%$  del valor medido en micrómetros.

Se programó la obtención del recubrimiento a tiempos largos, para determinar el efecto de la agitación en el espesor y el contenido de % Ni. En el laboratorio normalmente, se usa agitación mecánica, pero se ensaya también la agitación por aire, porque se usa habitualmente en la industria.

Las Figuras 24(a), y 24(b), muestran que en iguales condiciones de trabajo, con agitación por (aire y mecánica) en los recubrimientos producidos en Planta, de Zn-Ni + Alúmina, a cada corriente, los espesores y los contenidos de Ni vs J, medidos no muestran diferencias apreciables, entre los valores.

## Planta industrial. Comparación de la agitación mecánica o por aire

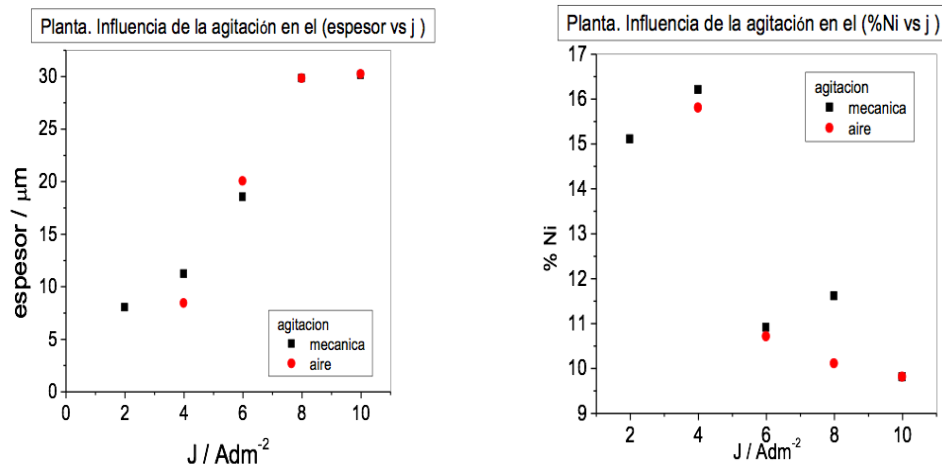


Figura 24(a) y (b). Planta 34(a). Espesor /  $\mu\text{m}$  vs densidad de corriente / j. 34(b) Contenido de Ni / % vs densidad de corriente / j. velocidad de movimiento catódico 5cm/s. Agitación por aire (presión 1at). Solución: 1.36M  $\text{NiSO}_4$  + 0.84 M  $\text{ZnSO}_4$  + alúmina 20 g/l. Área de las muestras de 1  $\text{dm}^2$ .

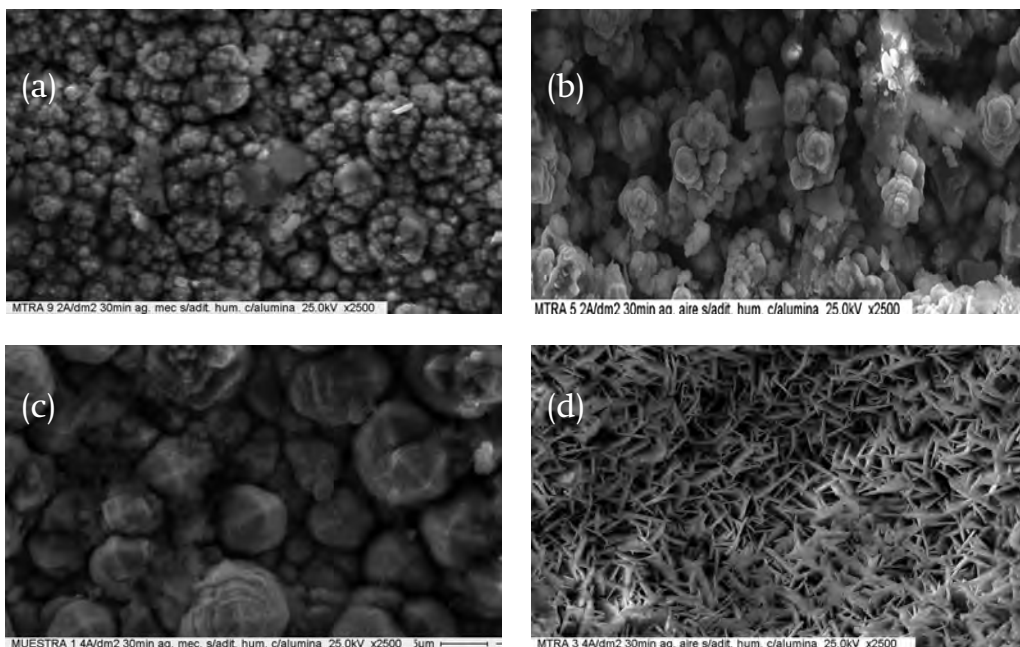
Los valores están dentro del error de medición del 10 %. El hecho de que sean repetitivos los valores de e y % de níquel para igual condición de electrodeposición (J, t, agitación) implica que es posible elegir cualquiera de los dos tipos de agitación para la producción. Siendo los espesores comparables, es posible que se puedan controlar las cualidades del recubrimiento con uno u otro tipo de agitación. La calidad del material también depende de la composición del material de Zn-Ni, del espesor y de la intensidad de texturas desarrolladas. Todas estas variables están relacionadas también con la protección del material.

Se comparan en los párrafos que siguen las microestructuras cristalinas en muestras producidas en planta para los dos tipos de agitación.

### 5.1.1. Microestructuras obtenidas en planta industrial para recubrimientos de Zn Ni con agitación mecánica y agitación por aire

Como se demostró previamente (Figura 24), los resultados de los espesores y los contenidos medidos de Ni % en la aleación medidos versus la densidad de corriente, no difieren cuando se usa agitación por aire o mecánica.

Se observa en las fotomicrografías, ver la Figura 25, que muestran la microestructura a densidades de corriente crecientes, J, con agitación mecánica y agitación por aire.



Los tamaños de grano (cúmulo de cristales) disminuyen a medida que  $J$  aumenta.

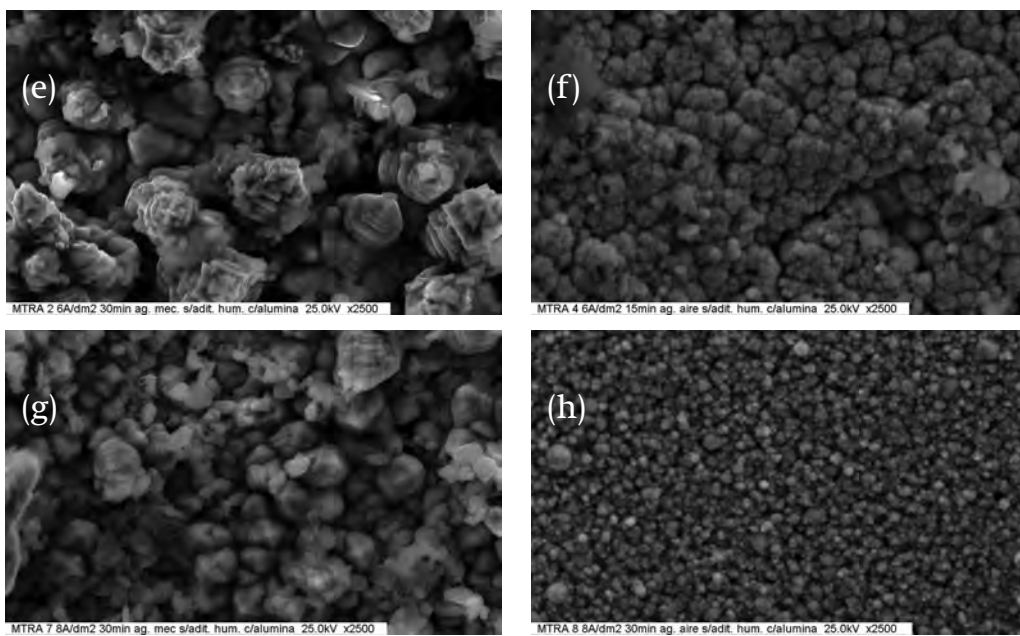


Figura 25(a), 25(b), 25(c), 25(d), 25(e), 25(f), 25(g) y 25(h). Fotomicrografías obtenidas por SEM en muestras de Planta producidas a  $J$  crecientes a (2, 4, 6, 8  $\text{Adm}^{-2}$ ) a la izquierda agitación mecánica y a la derecha agitación por aire.



A altas  $J$  de  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , corriente convenientemente seleccionada, se produce un refinamiento de grano, deseable, porque es mayor la protección contra la corrosión.

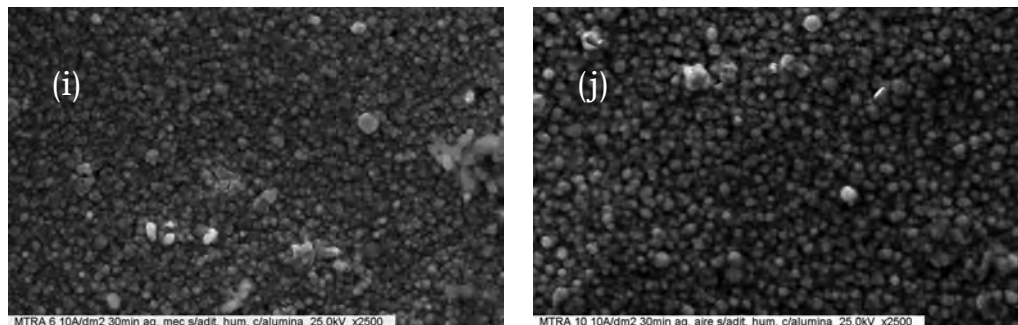


Figura 25(i) y (j). Planta. Microestructuras en muestras obtenidas variando el tipo de agitación (mecánica o por aire). Microestructuras a igual densidad de corriente con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a  $J$  crecientes durante 30 minutos. a) 2A agitación: mecánica, b) 2A agitación: aire, c) 4A agitación: mecánica, d) 4A agitación: aire, e) 6A agitación: mecánica, f) 6A agitación: aire, g) 8A agitación: mecánica, h) 8A agitación: aire, i) 10 A agitación: mecánica, j) 10 A agitación: aire.

Aunque con agitación por aire, la microestructura presenta un tamaño de grano menor que es deseable. Se adoptó para las experiencias siguientes la agitación mecánica, porque es más fácil controlarla tanto en planta como en el laboratorio.

## 5.2. Estudios de la Agitación en Laboratorio

Normalmente se usa el electrodo de disco rotante para cualquiera de las técnicas aplicadas para obtener el recubrimiento. Se usan técnicas como son la voltametría (barrido de potenciales desde  $E_i$  inicial  $E$  aproximado de  $-0,5\text{V}$  a  $J=0$  hasta  $E$  final de  $-2,5\text{V}$  en que ya ocurrió la deposición y la energía aplicada depende del sistema del metal que se deposita, los electrodos y además de la solución utilizada.

La deposición galvanostática en la que se hace un salto desde la corriente  $J=0$  hasta la  $J$  de deposición.

### 5.2.1 Electrodeposición Voltamétrica (agitación mediante electrodo rotatorio)

La voltametría catódica se usa para determinar los procesos que se producen durante la deposición del metal o aleación, sobre un metal de base o sustrato de acero. El acondicionamiento previo a la deposición respecto a la “Condición Inicial” se trató en la tesis de la referencia porque influye en la nucleación y el crecimiento de los núcleos. El barrido se llevó a cabo desde el potencial inicial,  $E_i = -0,65\text{V}$  (es el potencial estable luego de conectar los tres electrodos sin aplicar potencial o corriente) y hasta el potencial final,  $E_f = -1,8\text{V}$  a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . La electrodeposición de Zn-Ni se hace polarizando el electrodo de trabajo al potencial inicial  $E_i$ , a  $5 \text{ mV}$  más positivo que el potencial medido ECA (potencial de circuito abierto,

sin pasaje de corriente) por un tiempo de 300 segundos, hasta que la corriente alcance un valor próximo a cero ( $J_{\text{inicial}} \leq 100 \mu\text{Acm}^{-2}$ ). Se elige anódica, de unos pocos  $\mu\text{A}$ , porque el proceso a estudiar es catódico, y se busca que al E inicial, la corriente inicial sea muy baja y no tenga efecto en los procesos de electrodeposición. Luego, se hace la voltametría a la velocidad de barrido y a la velocidad de rotación elegidas. La deposición voltamétrica desde  $E_i$  hasta  $E_f$ , se hizo a diferentes velocidades de agitación  $w$ , se presenta en la Figura 26.

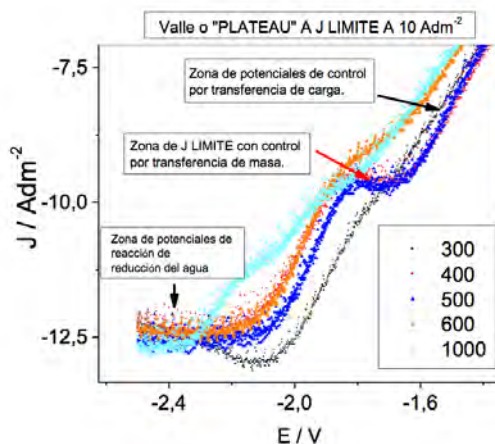


Imagen 26. Deposición voltamétrica realizada con electrodo rotatorio barriendo desde el potencial inicial  $E_i$  próximo al ECA, en el sentido negativo hasta  $-2\text{V}$ , a  $10 \text{ mV/s}$  a distintas velocidades de rotación  $w$ ; a diferentes  $w$ : negro) 0; rojo) 500 rpm; oliva) 1500 rpm, a  $\text{pH}=4$ . Se depositaron Zn y Ni en concentraciones altas desde sales de sulfatos de níquel ( $1.4\text{M}$ ) y de sulfatos de zinc ( $0.8\text{M}$ ) (fuerza iónica  $I=8\text{M}$ ). La solución no contenía partículas. El sustrato utilizado: acero 1010 pulido.

Se observan en la voltametría, las zonas de potenciales: de Deposición Masiva con Control por Transferencia de Carga. Luego la zona de potenciales de Deposición Masiva con Control por Transferencia de Masa donde el Plateau se considera a la Corriente Límite Difusional,  $J_{\text{límite}}$ . En la zona indicada como “zona de corriente límite difusional” hay un “plateau, de corriente límite a  $10 \text{ Adm}^{-2}$  a una velocidad de rotación de 500 rpm. En la superficie del electrodo de trabajo, es delgada la capa límite en contacto con la solución, a altas velocidades de rotación, y la reacción que predomina es la evolución de hidrógeno controlada por la difusión. Normalmente, a altas corrientes, son paralelas las reacciones de deposición y de reducción o de descomposición del agua

<sup>1</sup>Mahmud, Zulema Angela. "Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido" (2010 03 11)Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires [www.digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis\\_4634\\_Mahmud](http://www.digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_4634_Mahmud)

<sup>2</sup>Tom Riley A Watson. Polarography and other Voltammetric Methods. P. 262.

Se ha concluido empíricamente, que es más seguro trabajar a una corriente aproximada del 80 % del valor de la corriente límite difusional porque en esa zona de potenciales es más se-

guro que controle el proceso de transferencia de carga. La corriente límite difusional,  $i_l$ , obtenida en la voltametría, es igual a  $10 \text{ Adm}^{-2}$ , ver la Figura 26. Teniendo en cuenta ese valor, se eligió una corriente de  $8 \text{ Adm}^{-2}$  para la obtención de las muestras. La agitación influye la transferencia de materia,  $TM$ , de la solución al electrodo de trabajo. Por eso, se trabajó, durante la experiencia para que la deposición y la transferencia de masa se lleven a cabo, en condiciones controladas, a una velocidad de rotación definida y constante. Voltametrías de deposición y de disolución, agitando, con estudios de procesos similares se muestran en aleaciones de Ni más los elementos (Co, ó Sn, ó W). En todos los casos, la secuencia de procesos que se señalan es equivalente, ellos son:

1- Zona de evolución de hidrógeno a bajos sobrepotenciales, luego 2- zona del proceso de deposición difusional con control cinético que continúa hasta llegar a la corriente límite difusional y a continuación 3- el aumento lineal de corriente debido a la reducción del agua, se encuentran procesos típicos para la deposición de aleaciones del Zn con elementos del grupo del Fe. Se describen los procesos de deposición, en la revista (Galvanotechnik, W. E. Hansal et al, "Pulse Plating nickelbasiertes Legierungen", "Pulse Plating nickel based alloys", Eugen G. Verlag, marz 2014 p. 482).

### 5.2.2. Efecto en las Microestructuras de las aleaciones obtenidas a $J$ , crecientes, con agitación

En las fotomicrografías que siguen, se observan la morfología y el tamaño de grano de los depósitos que varían en función de la densidad de corriente  $J$  usadas para obtener los recubrimientos. Se eligió 600 rpm como velocidad de agitación para asegurar que en cada caso, a cada densidad de corriente  $J$ , de 2, 4, 6, 8  $\text{Adm}^{-2}$ , se deposita en la zona de potenciales de control activado, donde toda la energía se usa para depositar y no como ocurre en la zona corriente límite difusional donde aparecen otras reacciones además de la electrodeposición. Se encontró que para

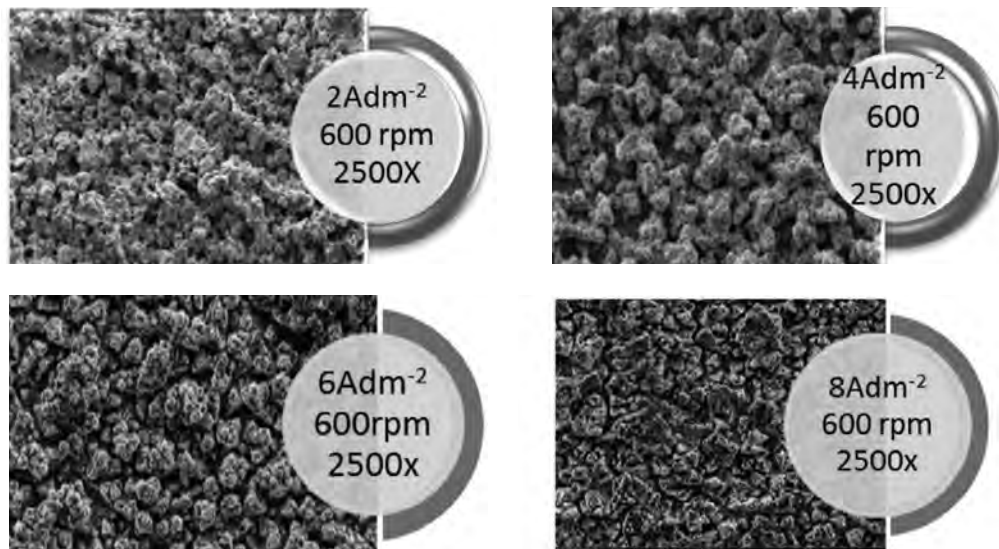


Figura 27. Fotomicrografías por Microscopio Electrónico de Barrido SEM. Microestructuras en muestras obtenidas en el laboratorio agitando a 600 rpm a densidades de corriente crecientes de a) 2  $\text{Adm}^{-2}$  b) 4  $\text{Adm}^{-2}$  c) 6  $\text{Adm}^{-2}$  d) 8  $\text{Adm}^{-2}$  en solución de electrodeposición sin partículas. Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a  $J$  constante,  $10 \mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m}/\text{min}$  10 minutos).

valores de  $J$  crecientes, a igual velocidad de agitación, a 600 rpm, son menores los tamaños de grano lo que es deseable para lograr en general, una mayor protección y brillo del material. Más aún a  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , en la zona de control activado es menor el tamaño de grano.

### 5.3 Transferencia de Materia

Se logra con la agitación y con  $J$ , depende del sistema y su configuración: la geometría de la celda y la disposición de los elementos en la celda, la velocidad de agitación, la velocidad del fluido, la separación entre electrodos, la solución y su concentración, la densidad y viscosidad, la longitud y forma de los electrodos.

El proceso de Electrodeposición de aleaciones según la definición de Brenner se clasifica en:

1. Regular: cuando controla el proceso de difusión, durante la electrodeposición.
2. Irregular: cuando el proceso es controlado por el potencial del cátodo. Lo que quiere decir, es que el control es cinético o por transferencia de carga, aunque la difusión siempre exista.
3. Equilibrio: cuando los metales de la aleación están en equilibrio entre ellos y con la solución.
4. Anómala: en la que se deposita mayoritariamente el metal menos noble. En éste caso el Zn (menos noble) se deposita en mayor proporción y el Ni en menor proporción.
5. Inducida: los metales se depositan juntos en las corrientes utilizadas que a la vez son las corrientes necesarias, para que ocurra la deposición conjunta.

En éste caso, se fija la corriente, y se hace la deposición galvanostática. La deposición es anómala porque se deposita mayoritariamente el Zn y en menor proporción el Ni, conformando el Zn-Ni. Y se depositan juntos tanto el Zn como el Ni en la zona de potenciales de deposición masiva con control por transferencia de carga.

#### 5.3.1. Sistemas de Electrodos enfrentados paralelos y electrodo rotatorio

Se procuró comparar la transferencia de materia entre los dos sistemas utilizados en el laboratorio. El estudio es esencial porque permite medir el flujo de materia que llega al electrodo por unidad de área perpendicular a dicho flujo (moles / área tiempo). En el sistema con electrodo de trabajo de disco rotante, la velocidad utilizada fue de 600 rpm, para asegurar que se estaba trabajando en la zona de potenciales de deposición masiva con control por transferencia de carga y no en la zona de potenciales con control por transferencia de Materia (zona de la corriente límite difusional).

En la zona de potenciales con control por transferencia de carga, la relación es lineal entre corriente y potencial. Cuando hay control por transferencia de Carga, la llegada de Materia a los núcleos, durante la deposición: comienza y sigue de forma controlada. Es decir, que cuando se aplica corriente o potencial, durante la electrólisis, se deposita la masa en el electrodo, sin que haya “polarización por concentración”.

En el sistema con electrodo de disco rotante, a cada velocidad de rotación,  $w$ , en la voltametría, en el barrido de potenciales, se llega a una densidad de corriente máxima en la que se establece el control difusional. A valores mayores de  $w$ , se llega a un valor de ilímite mayor. Hasta que aumentando más aún el valor de  $w$ , no se puede aumentar más la  $i$  límite o  $J$  límite (el área es constante). Por eso, se ha seleccionado una velocidad de rotación  $w$  igual a 600 rpm, en la que es más seguro, que controle la transferencia de carga durante la deposición. Así, se puede ratificar que aparte de la electrodeposición, no se producen otras reacciones paralelas como es la reducción del agua o la descomposición del agua. Por ésta reacción, se produce la formación de protones  $H^+$  que se reducen a  $H_2$  y a la vez, se forma  $HO^-$  con la indeseable alcalinización superficial cuya consecuencia es el quemado de los depósitos. Las experiencias se hicieron utilizando electrodos enfrentados y paralelos se explican los detalles en Materiales y Métodos.

En todos los casos, se prepararon las muestras galvanostáticamente, aplicando corriente constante, durante un tiempo de 10 min, agitando con un sistema de electrodo rotatorio. Se midieron los valores de espesor y contenido de Ni (%), a cada corriente mediante el equipo de Fluorescencia de rayos X, XUV, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM B 568, 98 (2014).

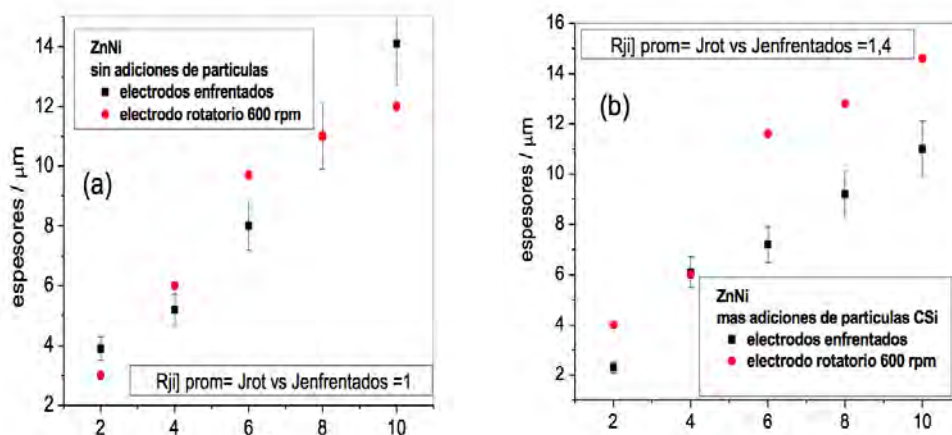


Figura 28(a) y (b). Laboratorio. Comparación de los sistemas con electrodos enfrentados y el electrodo rotatorio en función de la densidad de corriente, a) en ausencia de partículas, b) en presencia de CSI.

A cada densidad de corriente,  $J$ , se hizo la relación  $R$ , entre el espesor medido con el sistema rotatorio y el espesor medido en el sistema con electrodos enfrentados. Luego, se hizo el promedio para todas las  $J$ , de las relaciones de espesores, para determinar si se modifica dicha relación, según si se usan o no partículas. En las figuras, se añadieron las cotas de error del 10 % en la medición del espesor, para que se noten mejor las diferencias de los valores entre uno y otro sistema. Siendo la relación promedio  $R_{\text{prom}}$ , de los  $R_{ji}$  a todas las densidades de corriente. El valor de la relación promedio de  $R_{ji}$  es:

$R_{prom} = [\bar{\varepsilon} (\text{espesor electrodo Rotat.} / \text{espesor electrodos Enfrentados}) J_i / n] \geq 1,4$  para todos los valores de  $J$ , con partículas, para los espesores obtenidos con electrodo rotatorio rotando a una velocidad de  $w = 600\text{rpm}$ .

Se obtiene como resultado, que el tipo de agitación influye notablemente en presencia de partículas de  $\text{CSi}$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Digamos, con electrodo rotatorio, los espesores aumentan un 40 ó 50 %, a cada densidad de corriente en presencia de partículas. La transferencia de materia al cátodo, se observa con una misma magnitud en  $\text{Zn Ni}$  en presencia de ambos tipos de partículas ( $\text{CSi}$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ver las Figuras 28(b) y 28(c).

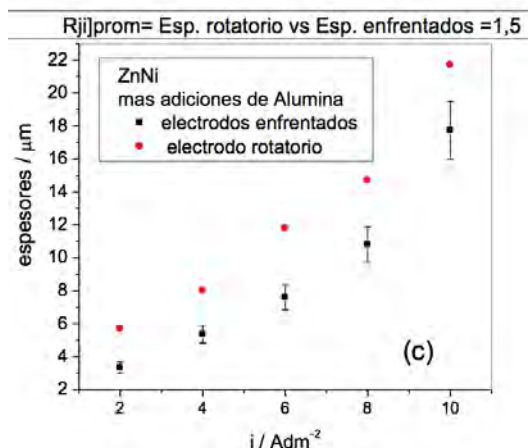


Figura 28 (c). Laboratorio. Comparación de los sistemas con electrodos enfrentados y el electrodo rotatorio en función de la densidad de corriente, en presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Como se observa, a cada densidad de corriente de electrólisis  $J$ , aumenta la relación de espesores, cuando se usa electrodo rotatorio respecto del caso de electrodos enfrentados. Por eso, se dice que aumenta la transferencia de materia. La relación entre los espesores  $R_{ji}$  a cada densidad y luego, el valor promedio de dicha relación  $R_{prom}$ , a todas las densidades de corriente,  $J_i$ , demuestra que los espesores aumentan considerablemente, con electrodo rotatorio. El aumento de la transferencia de materia, que se produce con electrodo rotatorio a cada  $J$  de electrólisis, no implica necesariamente, una mejora del material de  $\text{ZnNi}$  con alúmina, que es de mayor calidad, con electrodos enfrentados a espesores de  $10 \mu\text{m}$ .

#### 5.3.1.1 Tabla de Comparación de los sistemas de agitación investigados. Números Adimensionales.

**Número de Sherwood relacionado al Coeficiente de transferencia de Materia. Número de Schmidt**

Los Números adimensionales dan idea del tipo de régimen (laminar o turbulento), se presenta según el sistema, la velocidad y las características del fluido.

Del valor de la corriente límite difusional que se obtiene de la voltametría, se puede inferir en que valores de corrientes hay que trabajar. Por ejemplo, a  $8\text{Adm}^{-2}$  en el caso en que

la corriente límite,  $J_l$  es  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . En alguna bibliografía, se menciona que es mejor trabajar a un 60 % de la corriente límite. Pero, de acuerdo a las mediciones de corriente óptima en laboratorio y las necesidades de la industria, es que decidimos usar el 80% de la corriente límite que indica la voltametría.

Con el número de Sh se puede calcular el valor de la constante de transferencia de materia  $K$ . Éste valor, es muy importante porque depende de la magnitud de la corriente límite difusional. Siendo ( $I_{\text{límite}} = K \cdot C$ ) donde  $K$  indica cuanta materia se transfiere al electrodo y  $C$  es la concentración de la especie activa, o el ión que se está depositando, en éste caso, es la concentración de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

El número de Sh, en general, depende del sistema utilizado (características del fluido, tamaños de electrodos, distancias entre ellos, su forma, y de la disposición de los electrodos en la celda y de la agitación). (Bard & Faulkner, 2002). En la tabla 2, se visualizan los valores de las constantes de transferencia, ó las constantes de velocidad de reacción,  $K$ , durante la Transferencia de Materia, TM, con electrodos enfrentados comparados:

$$K_{\text{planta}} \sim 3 \cdot K_{\text{laboratorio}}$$

Éste valor alto de  $K_{\text{planta}}$ , la constante de transferencia en planta industrial, es debido a que se deposita más, tiene varias implicancias:

1. Llegan más partículas al recubrimiento y el material tiene mejores propiedades, con un más alto contenido de Ni % en Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –Figura 52(a)– y con CSi – Figura 53(b)– respecto de los valores del laboratorio, siempre que los espesores estén próximos a 10 micrones.
2. El material de Zn-Ni con CSi y sin partículas, tiene más altos valores de resistencia de transferencia de carga, RTC Figuras 33 y 34, en distintos medios, que el material producido en el laboratorio sin y con partículas (Figuras 16 y 17).
3. Las microestructuras con partículas tienen granos más finos, como es deseable en las condiciones de trabajo investigadas con agitación (Figuras 37-38 y 65 a 68).

<sup>1</sup>Bard & Faulkner, 2002, Methods involving Forced Convection Hydrodynamic Methods, Ch. 9, John Wiley and Sons. P. 331-348.

<sup>2</sup>Bard & Faulkner, 2002, Flow Electrolysis, Ch. 9, John Wiley and Sons. P. 441-452.

<sup>3</sup>A.J.Arvia y S.Marchiano.Relaciones Corriente potencial y aplicaciones cinéticas del electrodo de disco rotatorio. Capítulo 3. 40-68. 1972.

<sup>4</sup> Industrial Electrochemistry, 1990, Industrial Electrochemistry: Mass transport in Industrial Electrolysis Derek Pletcher 2nd ed. Chapman and Hall.Chap. 18-30.

**Comparación de la Transferencia de Materia (TM) en los sistemas estudiados.  
Laboratorio y en Planta**

<b>Ecuaciones en sistemas con transferencia de materia</b>	<b>Zn-Ni s/p</b>	<b>Zn-Ni + CSi</b>	<b>Zn-Ni +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
D / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> coeficiente de Difusión calculado	2,8 x10 <sup>-5</sup> calculado	2,9 x10 <sup>-5</sup> calculado	3,5 x10 <sup>-5</sup> calculado
I lím/ Acm <sup>2</sup> = K n F A C* C* conc. [Zn] y [Ni]~ 2M	0,105 Acm <sup>-2</sup> medido	0,095 Acm <sup>-2</sup> medido	0,110 Acm <sup>-2</sup> medido
<b>Electrodos enfrentados*</b>			
<b>Proceso a escala de laboratorio*</b>	Re ~300		
Sh=Ilim*L/nFC <sub>0</sub> D (1)	Sh=93	Sh=89	Sh=94
Sh= 0,646 Re <sup>1/2</sup> Sc <sup>1/3</sup> (2)	Sh=89	Sh=90	Sh=90
K=(Sh*D/L) cms <sup>-1</sup> (3)	K=0,00028	K=0,00025	K=0,00028
<b>Electrodos enfrentados *</b>			
<b>Proceso a mayor escala. Planta*</b>			
Re = 2500	Re ~2500		
Sh=0,646 (2500) <sup>1/2</sup> 530 <sup>1/3</sup> =256 (2)	Sh=256	Sh=256	Sh=256
K=(Sh*D/L) cms <sup>-1</sup>			
K=(256*3*10-5/10)= 8x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> (3')	K=0,00072	K=0,00074	K=0,00090
<b>Electrodo rotatorio**</b>			
i = 0,62 n F A D <sup>2/3</sup> u <sup>-1/6</sup> w <sup>1/2</sup> C* / Acm <sup>-2</sup> (3)	Re ~ 36		
Sh= 0,62 Re <sup>1/2</sup> Sc <sup>1/3</sup>	il=0,105	Il=0,095	Il=0,095
Sh =(K*r / D) = 0,62 (w*r <sup>2</sup> / u) <sup>1/2</sup> (u / D) <sup>1/3</sup>	Sh = 30	Sh=31	Sh=31
K=0,62 D <sup>2/3</sup> u <sup>-1/6</sup> w <sup>1/2</sup> cms <sup>-1</sup> (3'')			
viscosidad u=0,017cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ; C=2M	K=0,0036	K=0,0034	K=0,0036

Tabla 2. Resumen de los valores de los Números adimensionales calculados en base a los experimentos presentados.  
Coeficiente de transferencia de Materia K .

En el laboratorio el largo del electrodo es de 10 cm y el área es de 50 cm<sup>2</sup>. Distancia ánodo cátodo era de 1cm. El K ~2,8 x 10<sup>-4</sup> fue calculado para electrodos enfrentados según la ec. (3) . Se observa que el valor de K es ~ 7.2 x 10<sup>-4</sup> cte de velocidad de transferencia de Materia ec. (3') en la planta, aumenta 2,6 veces, respecto del valor de K para electrodos enfrentados en laboratorio. Distancia entre electrodos 2 cm y v= 5 cm/s y L= 10 cm (largo del electrodo). Volumen de la celda electroquímica en planta 30 litros. Los valores de la constante de velocidad de reacción, K~35x10<sup>-4</sup> se calcularon en el sistema rotatorio, en el laboratorio a partir de los valores de velocidad de rotación w = 600rpm; radio del disco r = 0,25 cm ec (3).

<sup>1</sup>Derek Pletcher (1990). Industrial Electrochemistry. 2nd ed. Chapman and Hall.



## CONCLUSIONES

1. Es fundamental la agitación, una es por la homogeneidad de la concentración de los componentes en solución (sales de iones que se depositan, aditivos, buffers, partículas) y la segunda es la uniformidad de la concentración del recubrimiento electrodepositado.
2. En planta, con ambos tipos de agitación (por aire y mecánica) los valores de espesor y contenido de Ni, no tienen diferencias mayores al 10 % (error en la medición). Se decidió que la agitación sea mecánica porque es más fácil de controlar tanto en planta como en el laboratorio.
3. La voltametría de deposición (catódica) obtenida para reconocer los procesos posibles durante la electrodeposición, presenta un “plateau” en la zona de potenciales de corriente límite difusional a  $J$  igual a  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . La  $J_L$ , es más visible a una velocidad de rotación de 500 rpm. La reacción que predomina en la zona de deposición masiva, es la difusión. Normalmente, son paralelas las reacciones de deposición y de evolución de hidrógeno con alcalinización superficial.
4. Se ha concluido en las experiencias, que es más seguro trabajar y producir las muestras, a una corriente aproximada del 80 % del valor de la corriente límite difusional, porque en esa zona de potenciales es más seguro que controle el proceso de transferencia de carga o control cinético y la energía se usa solo para la deposición del Zn y el Ni. Por eso, para la obtención de las muestras se eligió una densidad de corriente de trabajo de  $8 \text{ Adm}^{-2}$ .
5. En el sistema con electrodo de disco rotante, a cada velocidad de rotación,  $w$ , en la voltametría, en el barrido de potenciales, se llega a una corriente máxima cuando hay control difusional. A valores mayores de  $w$ , se llega a una  $i$  límite mayor. Hasta que aumentando más aún  $w$ , no puede aumentar más la  $i$  límite.
6. La agitación influye la transferencia de materia o de masa,  $TM$ , desde la solución al electrodo de trabajo. Por eso, se trabajó, durante la experiencia, para que la deposición y la transferencia de masa o materia, se lleven a cabo en condiciones controladas, a una velocidad de rotación definida y constante.
7. Se ha seleccionado una velocidad de rotación  $w$  igual a 600 rpm, porque en estas condiciones, es más seguro que controle la transferencia de carga durante la electrodeposición.
8. Se encontró una disminución del tamaño de grano, a 600 rpm, en altas densidades de corriente,  $J$ , de aproximadamente  $6 \text{ Adm}^{-2}$  ú  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante un tiempo de 10min. El refinamiento de los granos, es deseable para tener una microestructura cuyo desempeño sea mejor contra la corrosión.

9. El número de Reynolds da idea del tipo de régimen de flujo, laminar o turbulento. Sus valores son según sea el sistema: la forma del electrodo de trabajo, la velocidad y las características del fluido.
10. Con el número de Sh se calcula el valor de la constante de transferencia de materia  $K$ , que es fundamental porque da una medida de la Transferencia de Materia del ión que se está depositando desde la solución al electrodo. De este modo, el valor de  $K$  da una medida de lo eficiente que es el proceso de deposición, según cuanto se deposita realmente, respecto de lo que debería depositarse idealmente.



## CAPÍTULO 6

### Variables de proceso. Influencia del tipo de partículas (CSi y de $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

#### 6.1 Caracterización del Material mediante Curvas de Polarizaciones

Las curvas de polarización consisten en un barrido de potenciales, a bajas velocidades de 1mV/s, desde un potencial 150 mV más catódico hasta un potencial 150 mV más anódico que el potencial de circuito abierto (ECA). Éste potencial es el que adopta el electrodo de trabajo, sin aplicar una fuerza impulsora externa, sin pasaje de corriente. Las curvas de polarización permiten comparar las corrientes y analizar cómo se desplazan los potenciales de corrosión, para determinar la calidad del material. Cuando los potenciales de corrosión en una determinada solución son más positivos, normalmente, el material protege más contra la corrosión, cuando el desplazamiento es en el sentido noble de potenciales (ver la flecha).

La curva se hace en la solución elegida para tal fin. En las muestras con el recubrimiento de Zn-Ni y de Zn-Ni con partículas, los valores obtenidos de la corriente de corrosión  $j$  son del orden de  $1 \mu\text{Acm}^{-2}$  en medio de bórico borato a pH 9,2.

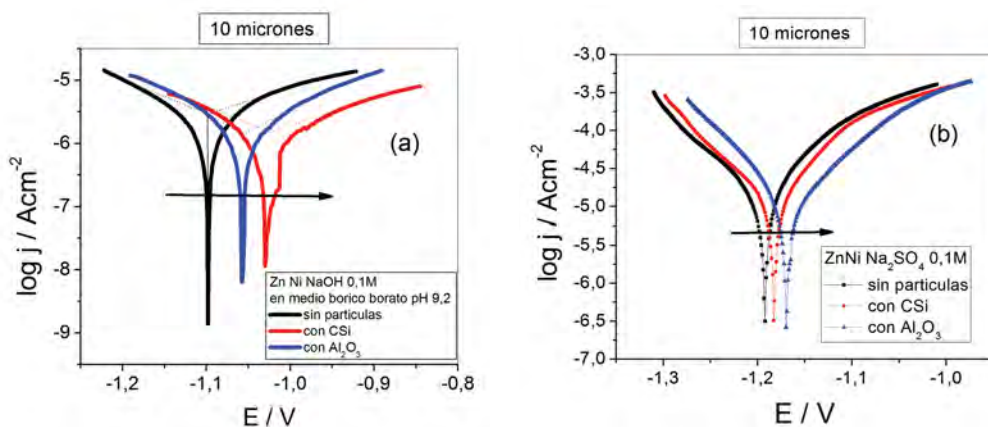


Figura 29(a) y (b). Curvas de polarización realizadas en muestras preparadas galvanostáticamente a una densidad de corriente de  $8 \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, sin partículas y en presencia de partículas de 20 g/l CSi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) en medio de bórico borato y b) en medio de sulfatos. Los barridos se hacen desde 150 mV más negativos hasta 150 mV más positivos que el potencial de circuito abierto. Velocidad de barrido 1mV/s.

En la Figura 29(a) el Zn-Ni con partículas de CSi tiene un potencial  $E$  de corrosión que es de -1,025V, medido contra el electrodo de referencia y, es un potencial mixto (en el que las corrientes anódica y catódica son iguales y la corriente total: anódica más catódica es cero) el Zn-Ni con  $Al_2O_3$  tiene un potencial de corrosión de -1,060 V y el Zn-Ni sólo (sin partículas) tiene un potencial de -1,100V, en medio de bórico borato. Con CSi el potencial es más positivo o noble. Consiguientemente, el Zn-Ni con la adición de 20 g/l CSi, es un material de mejores características, tiene mayor resistencia contra la corrosión, que el Zn-Ni, sin partículas adicionales, en las condiciones de la experiencia.

En la curva de polarización en medio de sulfatos, de la Figura 29(b) el material de Zn-Ni con Alúmina, tiene un potencial de corrosión o de circuito abierto, más positivo, es mejor que el Zn-Ni sin partículas. Los valores de densidad de corriente de corrosión,  $j$ , que se miden fig. 26b, son del orden del  $10 \mu A cm^{-2}$ , en medio de sulfato de sodio 0,1M, pH 6. El medio de sulfatos es más agresivo porque las densidades de corriente de corrosión son más altas que en el medio de bórico borato a pH 9,2. Por eso, el Zn-Ni más alúmina resiste más en éste medio.

## 6.2 Voltametría catódica de deposición. Laboratorio

Se realizó un barrido catódico, de deposición, desde el potencial inicial  $E_i$ , hasta el potencial final,  $E_f$  a una velocidad de barrido de 10 mV/s Figura 30(a). En la Figura 30(b), se observa una leve curvatura en la figura a bajas corrientes de deposición masiva, y luego a altas  $J_c$ , las corrientes catódicas aumentan linealmente con el potencial.

### 6.2.1 Influencia de la concentración de partículas en la voltametría

Las flechas indican como se modifica la curva cuando se aumentan en la solución, las concentraciones de CSi o de  $Al_2O_3$ .

En la Figura 8, los resultados indican que mayor es la concentración de partículas en la solución (20 a 60 g/l de alúmina) más se incorporan al recubrimiento. En el Zn-Ni el contenido de alúmina pasa a ser del 5 al 15%.

En la Figura 30(b), a cada potencial, se ve que cuando aumenta la concentración de partículas en la solución, aumentan las corrientes de deposición (ver ambas flechas curvas). Por lo tanto, a cada potencial, al aumentar  $J$ , se deposita más Zn-Ni, por lo tanto, aumenta el espesor.

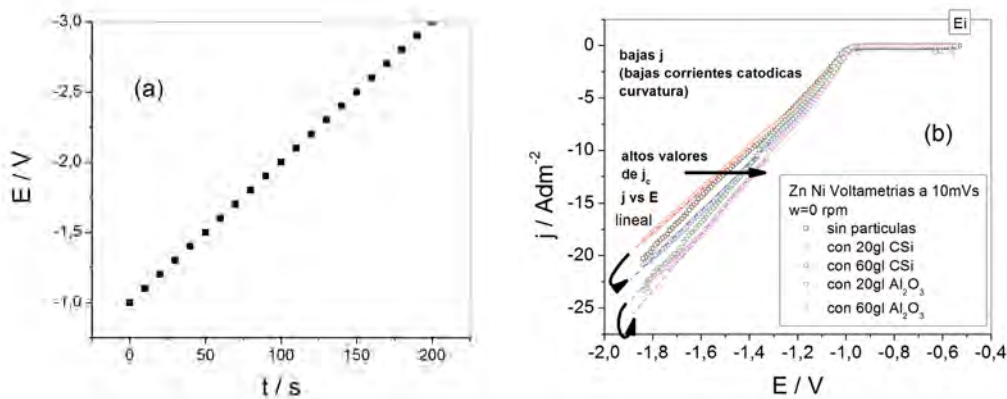


Figura 30(a) y (b). Perturbación: barrido desde  $E_i$  hasta  $E_f$  a 10 mV/s. (b) Respuesta: Voltametría de deposición, desde el potencial inicial  $E_i$  en el sentido negativo hasta un alto sobrepotencial  $E_f$ , barriendo a 10 mV/s, sin rotar. El sustrato utilizado: acero 1010. Se depositan Zn y Ni en concentraciones altas desde sales de sulfatos de níquel (1.36M) y sulfatos de zinc (0.84M) (fuerza iónica  $I=8M$ ). La solución contenía además partículas. Negro) sin partículas; rojo) con 20 g/l de CSi; azul) con 60 g/l de CSi; oliva) con 20 g/l de  $Al_2O_3$ ; magenta) con 60 g/l de  $Al_2O_3$  pH=4.

#### 6.2.1.1 Influencia de la Agitación en la voltametría, para igual concentración de partículas de carburo de silicio o de alúmina

Se determina como influye la agitación con la adición de partículas en los potenciales de la voltametría.

En la **Figura 31(a)** la voltametría de deposición, muestra que agitando a 500 rpm, se obtienen al mismo potencial, mayores corrientes de deposición (curvas roja o azul), respecto del  $J$  medido, para el Zn-Ni solo, sin partículas (curva negra). Ese aumento de las corrientes a un potencial, hace que sea mayor la mayor la masa depositada, es decir, el espesor de recubrimiento es mayor con igual concentración de partículas (20 g/l), tanto de CSi como de  $Al_2O_3$  respecto del caso sin partículas. A igual densidad de corriente, el material es de más calidad porque los potenciales se desplazan a valores más nobles.

A la vez mayor incorporación de partículas en solución en la voltametría, ver la **Figura 30(b)**, ver la flecha de izquierda a derecha donde concentraciones mayores de partículas, a cada  $J$  (densidad de corriente de deposición), los potenciales de deposición también se desplazan en el sentido positivo o noble de potenciales. Lo que indica que el material es más noble, que concuerda con el mayor contenido de Ni en la **Figura 31(b)**.

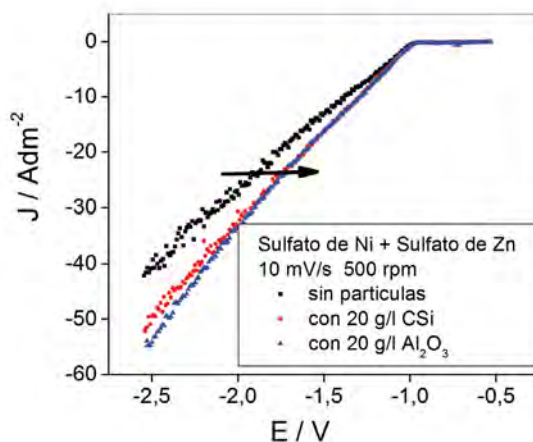


Figura 31. Influencia de las partículas adicionadas a la solución: a) Voltametría catódica realizada con electrodo rotatorio a 500 rpm, barriendo a 10 mV/s desde el potencial inicial  $E_i$  en el sentido negativo de potenciales, hasta un alto sobrepotencial. El sustrato utilizado es acero 1010. Se depositaron Zn y Ni en concentraciones altas desde sales de sulfatos de níquel (1.36M) y sulfatos de zinc (0.84M) (fuerza iónica  $I=8$  M). La solución contenía Zn, Ni más altos contenidos de partículas. Negro) sin partículas; rojo) con 20 g/l de CSi; azul) con 20 g/l de  $Al_2O_3$  pH=4.

#### 6.2.1.2 Influencia del contenido de Ni vs J y del Contenido de Ni vs concentración de partículas en solución

En la Figura 31(b), el material se obtiene galvanostáticamente, como se hace en la industria. Se hace fijando la corriente y electrodepositando durante un tiempo de 10 minutos, con las partículas en solución en distintas concentraciones y registrando el potencial. A cada densidad de corriente de electrólisis, J utilizada, el porcentaje de Ni aumenta cuanto más partículas hay en solución, por lo que el material protege más.

En la misma Figura 31(b) se ve que en una determinada condición, por ejemplo, 20g/l ó 60 g/l de CSi, se obtienen iguales porcentajes de Ni para todas las densidades de corriente. Lo que puede estar relacionado a que llega igual cantidad de materia al electrodo con igual concentración de partículas en solución lo que puede deberse a la adsorción de Zn o de Ni en las partículas (ver los estudios de adsorción).

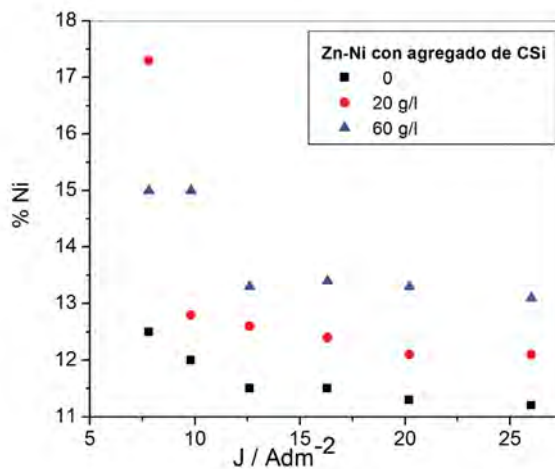


Figura 31(b). Influencia de las partículas adicionadas a la solución: b) Contenidos de Ni vs J medidos por Fluorescencia de rayos X para el material de Zn-Ni con partículas en concentraciones crecientes en solución. Las muestras fueron preparadas galvanostáticamente a distintas densidades de corriente J, durante 30 minutos de electrólisis, se lavaron, secaron, y guardaron en desecador. Luego, se hicieron las mediciones de % de Ni.

### 6.3 Estudios de Corrosión. Diagramas de Impedancia por EIS en el material

Con el propósito de caracterizar el material se utiliza aquí, la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS, en la que el valor de Resistencia de Transferencia de Carga (RTC), se obtiene del Diagrama de Nyquist mediante un barrido en frecuencias, desde altas a bajas frecuencias. Este Diagrama da idea de cuánto es la resistencia contra la corrosión del material en un medio.

En la Figura 32(a), se analiza la calidad del material obtenido a distintas densidades de corriente J, por la técnica de EIS, en muestras de Zn-Ni solo, sin partículas y sin aditivos. Los diagramas de Nyquist, se aplican a muestras producidas en Planta con recubrimiento a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  en solución de electrodeposición durante 10 minutos, sin partículas. Siendo que a valores de altos,  $J \text{ Adm}^{-2}$ , se deposita más por unidad de tiempo (como necesita la industria  $-1 \mu\text{m} / \text{min}$ ) se observa en la figura, un valor alto de RTC  $-110000 \Omega$ , en el medio de bórico borato a pH 9 que significa una alta Impedancia o alta Resistencia a la Corrosión o a la Disolución, y por lo tanto, una mayor calidad del material, mayor aún que en otras densidades de corriente a: J de deposición de 6 ó  $10 \text{ Adm}^{-2}$  en que los valores de  $Z' / \Omega$  a bajas frecuencias son altas, de aproximadamente  $25000$  o  $40000 \Omega$ , pero son menores aún que los valores de RTC en muestras obtenidas previamente a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  10 minutos por electrodeposición.



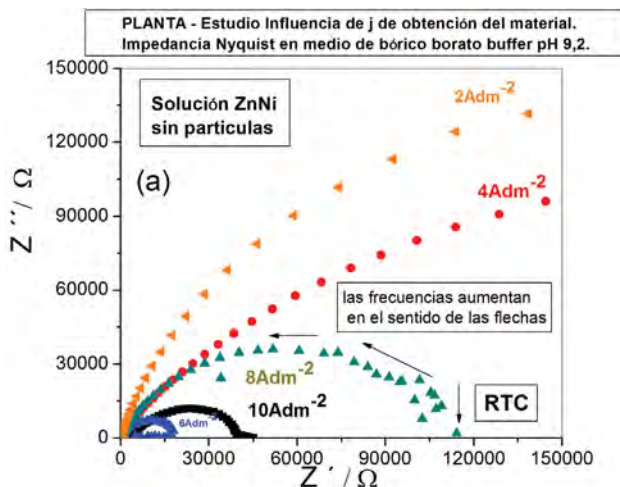


Figura 32. PLANTA. Diagrama de Impedancia de Nyquist realizado en el recubrimiento Zn-Ni sin partículas después de la electrodeposición A) durante 10 minutos a diferentes densidades de corriente  $J$ ;  $J = 2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $J = 4 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $J = 6 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$ , en medio de bórico borato pH = 9.2.

Este valor de RTC, es similar al obtenido en la Figura 29(b) (curva a, negra en medio bórico) para el recubrimiento de Zn-Ni sin partículas, obtenida en iguales condiciones (8A 10 min) caracterizada en igual medio bórico borato pH 9.2.

### 6.3.1 Influencia de los diferentes medios (bórico borato- sulfatos y cloruros) en el Diagrama de Impedancia. Zn-Ni sin partículas

En la Figura 33, se realizaron por EIS, los diagramas de Nyquist, para tener idea de los procesos fisicoquímicos de corrosión posibles en otros medios: bórico-borato, sulfatos, y cloruros. El estudio se hizo inicialmente para Zn-Ni sin partículas. En cada caso, se observa una modificación en la forma de la curva y en el valor obtenido de la RTC, en distintos medios, porque depende de la composición de la solución, de los aniones presentes en la solución, y fundamentalmente del pH de cada medio de estudio. Las curvas informan sobre los posibles mecanismos fisicoquímicos de Disolución que ocurren en la superficie.

En la Figura 33 se obtienen altos valores de la Resistencia de Transferencia de Carga, RTC, en medio de bórico (-115000  $\Omega$ ) curva negra. En medio de sulfatos 0,1M, Figura 33, disminuyen marcadamente los valores de RTC -800  $\Omega$ ) curva roja. Asimismo en la misma figura, también en medio de cloruro de Na 5% -210  $\Omega$ ) curva azul. Las impedancias fueron realizadas en el material de Zn-Ni, por la técnica EIS, ver la Figura 32 en medio bórico borato, y la Figura 29(b) en medio de bórico borato, de sulfatos y de cloruros. Cada punto del diagrama corresponde al extremo de un vector, el origen es  $Z'Z''(0,0)$ . La RTC es una medida de la resistencia del material (valor en ohm del diámetro del semicírculo). Se logra un valor de RTC del orden de los 110000  $\Omega$ , que es alto, comparado con los valores obtenidos en las muestras del laboratorio, para iguales espesores de 10  $\mu\text{m}$  (recordar que a este espesor se logra mayor resistencia a la Di-

solución del material). En las Figuras 32 y 33 (curva a), en medio de bórico borato existen dos procesos: Disolución con difusión a través de una película (segundo círculo pequeño, a muy bajas frecuencias). En medio de sulfatos 0,1M, Figura 33 (curva b) RTC es de unos 800  $\Omega$ , el mecanismo que ocurre en el sistema fisicoquímico, parece indicar que hay un sólo proceso que está ocurriendo (un único semicírculo) que corresponde a una simple disolución. En medio de cloruros, Figura 33 (curva c) se observan dos procesos, porque aparecen dos círculos, donde el círculo a bajas frecuencias, comienza en un Z de -160  $\Omega$  (a frecuencias de -3Hz) y termina a -220  $\Omega$  (5mHz). El mecanismo puede atribuirse en un comienzo a “Disolución, del recubrimiento y luego, a más bajas frecuencias, la Difusión de la solución a través de una película en medio de cloruros, ver Figura 33 (curva c).

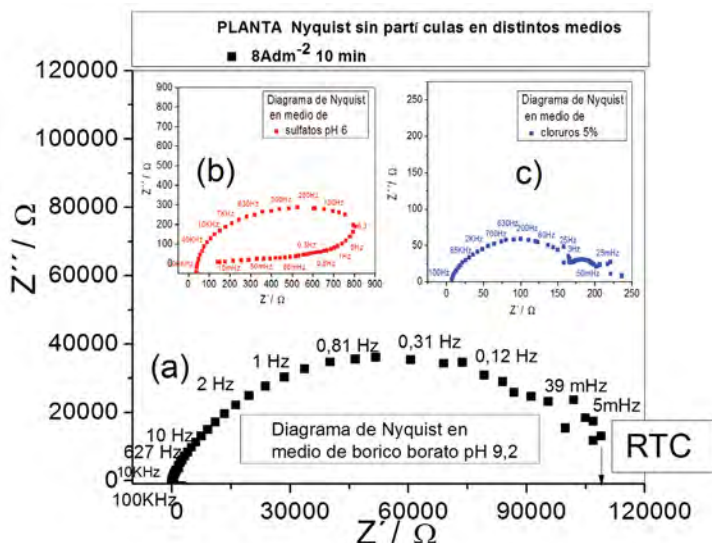


Figura 33(a), (b) y (c) . PLANTA. Diagrama de Impedancia de Nyquist realizado en el recubrimiento Zn-Ni sin partículas después de la electrodeposición B)  $J=8\text{Adm}^{-2}$  10min. Se aplicó la técnica EIS a) en medio de bórico borato, b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M pH 6 y c) en medio de NaCl 5%. En ambas Figuras las impedancias se hicieron en cada solución de estudio, potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencias de 100 KHz a 5 mHz.

En el libro “Corrosión y electroquímica del Zinc”, de Xiaoge Gregory Zhang. Plenum Press. ISBN 0-306- 45334-7. 1996. Pág. 57, en el capítulo de Termodinámica y Cinética Electroquímica, se presentan las Impedancias (Diagramas de Nyquist en distintos medios y condiciones de estudio de corrosión; pH y otras variables: iones que se adsorben como el amonio).

Los procesos que ocurren en la aleación de Zn-Ni (Ni~15%) son similares a los que ocurren en el recubrimiento de cincado.

### 6.3.2. Estudios de corrosión por EIS realizados en muestras de Zn Ni en presencia de partículas de CSi y en ausencia de partículas. Planta

Se determinan en la Figura 34 (curvas a y b) los valores de las impedancias  $Z$  en ausencia y en presencia de partículas de CSi en medio de sulfatos. Cuando se adicionan partículas de CSi, los valores de Resistencia de Carga, RTC, diámetro del semicírculo, aumentan de  $880 \Omega$  (sin partículas, Figura 34 curva (a) a  $25000 \Omega$  (con partículas de CSi, Figura 34 curva (b)). El aumento de RTC en el material de Zn-Ni, cuando se adicionan micropartículas de CSi, es altísimo, 30 veces mayor respecto del material sin partículas, ver la Figura 34. En ese caso, con partículas de CSi, la resistencia contra la corrosión es 30 veces mayor, altísima, y proporcional a RTC. El mecanismo que se propone es la Disolución con Resistencia a la Transferencia de Carga, que en presencia de partículas de CSi, se dificulta considerablemente.

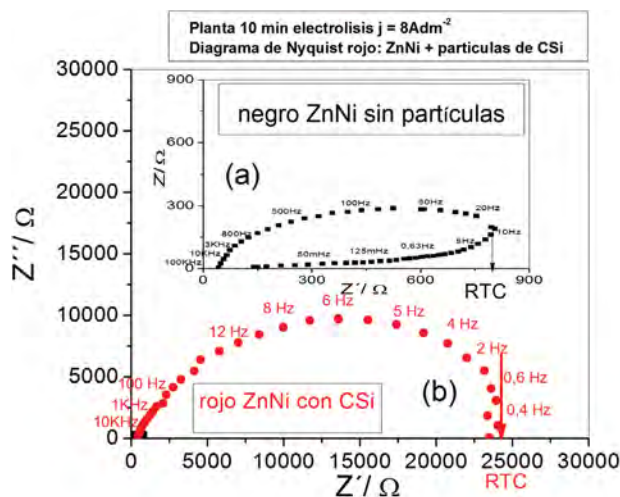


Figura 34(a) y (b). Planta. Diagramas de Impedancia de Nyquist realizados en el recubrimiento de Zn-Ni producido en muestras preparadas por electrodeposición ( $\text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ ) a  $8 \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos,  $10 \mu\text{m}$ . La electrodeposición (a) sin partículas y (b) con partículas de CSi. EIS en medio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{M}$ .

#### 6.3.2.1 Efecto de los distintos medios en los diagramas de Impedancia. Zinc Niquel con micropartículas de CSi y sin partículas. Planta

En la Figura 34(c), se observa cómo se modifica la RTC, obtenida por EIS, en presencia de CSi y en ausencia de partículas pero el estudio de la Impedancia EIS, se hace en solución de NaCl 5%.

En el Diagrama de Nyquist, se observa un mayor valor de la Resistencia de Transferencia de Carga RTC, en medio de cloruros 5 % en presencia de partículas de CSi (curva roja) y un valor menor en ausencia de las mismas. Se encontró que en presencia de partículas de CSi, Figura 30(c) los valores de RTC, son de aproximadamente  $500 \Omega$ . La relación de valores de RTC con y sin partículas, se modifican notablemente, en una relación de 2,5 a 1 en Zn-Ni en medio de cloruros (NaCl 5%). Las partículas de CSi en el Zn-Ni aumentan la resistencia a la Corrosión, RTC es mayor con CSi, respecto del RTC en Zn-Ni sin partículas.

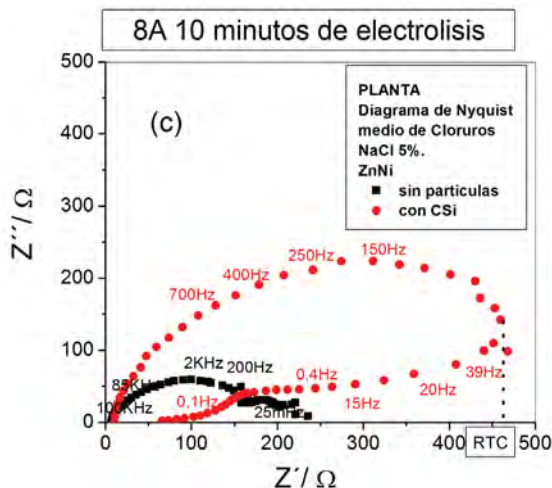


Figura 34(c). Planta. (c) Diagramas de Impedancia de Nyquist en medio de cloruros. Zn-Ni sin y con partículas de CSi.

En éste caso, el mecanismo en Zn-Ni sin partículas, Figura 34(c) (curva negra), se presentan dos círculos, uno a continuación del otro, el mecanismo es una Disolución con difusión a través de una película. Cuando en el recubrimiento hay micropartículas de CSi, Figura 34(c) curva roja, el proceso de disolución o corrosión, sucede con más dificultad o mayor resistencia, que en el Zn-Ni, sin partículas (los vectores  $Z$  tienen mayor magnitud con partículas).

Para el Zn-Ni con partículas de CSi (Figura 34(c) curva roja) podría haber dos procesos: el primero en la zona del vector  $Z$  que va desde el origen hasta  $[450, 150]$  y luego, un segundo proceso que se inicia en el vector cuyo origen es el punto  $(0,0)$  y cuyo extremo es  $[150, 50]$ . A medida que el proceso de corrosión avanza, el valor del módulo de  $Z$ ,  $|Z|$  va disminuyendo.

En el Diagrama de Bode para el Zn-Ni sin partículas, en la Figura 34(d), a muy bajas frecuencias, el módulo de  $Z$ ,  $|Z|$ , fluctúa, en medio de cloruros, es típico de los procesos de Disolución (con difusión a través de una película, que podría adjudicarse al inicio de picado).

En el Diagrama de Bode  $|Z|$ , Figura 34(d), con partículas los dos procesos que ocurren en la superficie, son el pico que va desde 10 kHz hasta 1 a 3 Hz y luego, un segundo proceso que se superpone a bajas frecuencias, que puede ser por la Difusión a través de una película, en el que la Resistencia a la Corrosión del material disminuye con el módulo del vector  $Z$  y el inicio del picado en medio de Cloruros.

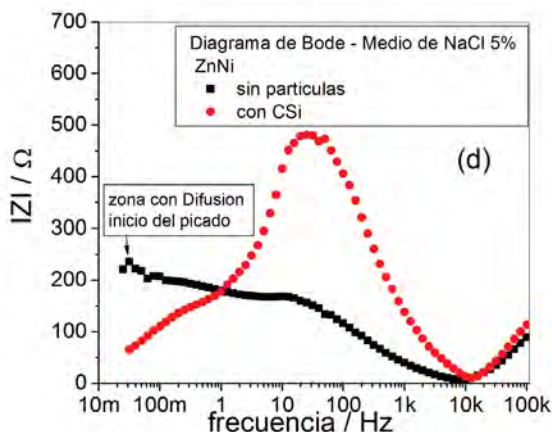


Figura 34(d). Planta. (d) Diagramas de Impedancia de Bode en medio de cloruros. Zn-Ni sin y con partículas de CSi.

El tipo de Diagrama según su forma, da idea del tipo de proceso y de la naturaleza de los procesos que ocurren durante la corrosión. Por ejemplo, en el caso de la formación de un film o la aleación es compacto luego de estar en contacto con la solución. En los diagramas, se puede reconocer, además de la presencia de la Disolución, la posibilidad de que esté ocurriendo el proceso de Difusión a bajas frecuencias.

Es típico para los sistemas que ajustan a un Diagrama RC, donde aparece un semicírculo y una recta a  $45^\circ$  o un semicírculo más otro. En este caso, los procesos ajustan a la Difusión a través de una película o la formación de un material poroso (libro de Zhang para cincado mencionado en éste capítulo). Según el mecanismo que ocurre durante la Disolución se puede inferir la calidad del material de qué se trate. Se hace Impedancia y el ajuste del sistema a diferentes circuitos, para poder esclarecer cuánto protege la aleación. El material de recubrimiento en presencia de partículas, protege más contra la corrosión porque tiene mayor Resistencia a la Corrosión (mayor RTC). Esta protección, en el material con CSi, es mayor tanto en medio de sulfatos Figura 34(b), como en medio de cloruros Figura 34(c) y 34(d).

## CONCLUSIONES

1. En las Curvas de polarización los potenciales se desplazan a potenciales más nobles en muestras obtenidas a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , 10min, con partículas de CSi o de Alúmina. Las corrientes de corrosión son mayores en presencia de sulfatos que para el caso de Zn-Ni, en medio borico borato.
2. En las Voltametrías, rotando a 500rpm, con partículas se desplazan los potenciales a valores más positivos de unos 100 mV a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , que hacen que el depósito sea más noble.

3. En las Voltametrías, a igual densidad de corriente, los potenciales se desplazan en el sentido positivo o noble de potenciales, cuanto mayor es el contenido de partículas en la solución.
4. En muestras en corte, se midieron por Microsonda EDX, que se incorporan al recubrimiento más partículas, en el Zn-Ni el contenido de Al, de la alúmina pasa a ser del 5 al 15 %, cuanto mayor es la concentración de partículas (de 20 a 60 g/l de alúmina) en la solución.
5. En muestras producidas a una densidad de corriente J, el contenido de Ni (% Ni) en la aleación, aumenta con la concentración de partículas en solución. El aumento del porcentaje de Ni ocurre a cada J, y a todas las J en un rango amplio de densidades de corriente.
6. Según el medio en el que se estudia la corrosión por EIS, los mecanismos que se producen en la superficie se modifican. En medio de bórico borato a pH 9-9,2 ocurre una Disolución típica. Mientras que el mecanismo se modifica en medio de cloruros, a una Disolución con Difusión a través de una película.
7. En Zn-Ni con partículas de CSi, en muestras producidas en Planta a  $8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, (en medio de sulfato de sodio 0,1 M, a pH 6) los estudios de resistencia a la corrosión, dan una Resistencias de Transferencia de Carga, RTC, de 25000  $\Omega$ . Mientras que en muestras producidas sin partículas los valores de RTC son de 800 a 900  $\Omega$ . Los resultados indican que en Zn-Ni con partículas de CSi el recubrimiento aumenta su resistencia a la corrosión enormemente.
8. En Zn-Ni con partículas de CSi, en medio de Cloruros aumenta el IZI en ohm notablemente respecto del valor de IZI medido, sin partículas. Por lo tanto, el material aumenta notablemente su resistencia contra la corrosión en presencia de partículas de CSi.

<sup>1</sup> MAHMUD ZULEMA; AMELOTI F.; PINA J.; GAGLIARDI J.; GORDILLO GABRIEL; AREAS P.; MÍNGOLO N.; GASSA L; TULIO P. C. Efeitos de adições de partículas cerâmicas à solução de eletrodeposição nas características de revestimentos de ligas Zinco-Níquel. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Lugar: San Pablo; Año: 2013.

<sup>2</sup> Efecto del agregado de alúmina en la calidad del recubrimiento de aleación de Zinc Níquel. Zulema Ángela Mahmud, Jorge Pina, Gabriel Gordillo, Pablo Areas, Norma Míngolo, Paulo César Tulio. Congreso Internacional de Materiales. CIM. 2011.

<sup>3</sup> Z. A. Mahmud, J. Pina, G. Gordillo, P. C. Tulio. EFECTO DE LA ADICIÓN DE PARTÍCULAS DE CSi AL BAÑO DE Zn-Ni SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS DEPÓSITOS. IBEROMET. 2012

<sup>4</sup> Brooks, I. Thesis. Characterization of Nanocrystalline Single. 1998.

<sup>5</sup> Mahmud, Z., 2013. New material comprising a Zn metal matrix and ceramic particles having very good mechanical properties and high corrosion resistance Alumina incorporated steel, in EUROMAT 2013- European Congress and Exhibition on Materials in Sevilla-2013.

<sup>6</sup> Winand, R. 1994. Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta*. doi:10.1016/0013-4686(94)E0023- S.

## CAPÍTULO 7

### Variables de proceso. Selección de las corrientes de deposición

#### 7.1 Galvanostáticas de deposición a diferentes densidades de corriente, $J$ , Influencia del material resultante en presencia y en ausencia de partículas

En las Galvanostáticas de deposición, se hace un salto de corriente desde la  $I_i$  inicial hasta  $I_g$ , catódica de deposición que se estudia y se registra el potencial en el tiempo. La  $I_i$  es la corriente de equilibrio próxima a cero, cuando se conectan los electrodos (que corresponde al potencial de circuito abierto, sin pasaje de corriente). En función de la evolución del potencial del electrodo en la solución, sin y con partículas, y a la corriente de estudio, se sacan conclusiones referentes 1- al estado estacionario o no estacionario del proceso, 2- si el material es más o menos noble (más positivo en las condiciones de estudio), 3- si hay estabilidad o fluctuaciones que pueden corresponder a la reacción de evolución de hidrógeno que compite con la electrodeposición.

Se depositó Zn-Ni utilizando electrodo de trabajo de disco rotante a 600 rpm, a una densidad de corriente de  $8 \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos. Se encontró en los registros de potencial vs tiempo, Figura 35(a) sin partículas, y la Figura 35(b) con alúmina, los potenciales son de estado cuasi – estacionario, se mantienen casi constantes a lo largo del tiempo. Además dichos potenciales son más positivos (-1,36V) en la galvanostática a  $j = 8 \text{Adm}^{-2}$ , en relación al potencial (-1,39V) a  $6 \text{Adm}^{-2}$ . Se controló que la temperatura de la solución se mantuviera constante a 30°C, durante la experiencia. Por otro lado, en la Figura 31(b), inserta arriba de la 31(a), el potencial estacionario de -1,36 V ( $8 \text{Adm}^{-2}$ ) es mucho más positivo que el potencial estacionario de -1,70 V ( $10 \text{Adm}^{-2}$ ). Esto significa, que a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , el material es más protector que a las otras densidades de corriente estudiadas. Las galvanostáticas de la Figura 35(c), fueron obtenidas en solución de electrodeposición, en presencia de partículas de Alúmina y en su ausencia. Se registra un potencial levemente más positivo en el Zn-Ni con micropartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (el sentido de la flecha, indica el sentido noble de potenciales). Se observa en la Figura 35(c), en Zn-Ni con partículas de alúmina, los potenciales de electrodeposición se mantienen más estables y se desplazan en unos pocos mV, a valores más positivos.

Se puede explicar el fenómeno del potencial más estable con partículas de Alúmina, a la densidad de corriente  $j$  igual a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , por la reducción del desprendimiento de hidrógeno que compite con la reacción de electrodeposición. La mayor estabilidad, en el Zn-Ni con alúmina, Figura 35(c), puede deberse al cambio de composición del material con alúmina. En el Zn-Ni, la fase presente que predomina es la  $\gamma$  (3,3,0) que cambia en Zn-Ni con alúmina a la fase  $\eta$  (1,1,0) que predomina, ver la Figura 15(c). Por otra parte, la estabilidad del potencial con alúmina puede deberse a que el material es más homogéneo en su composición ver la Figura 14(c) donde el pico es mayoritario para la fase  $\eta$ . La homogeneidad del material y las fuerzas compresivas encontradas por DRX, explican el comportamiento del material contra la corrosión, ver los estudios de EIS, y de Niebla Salina.



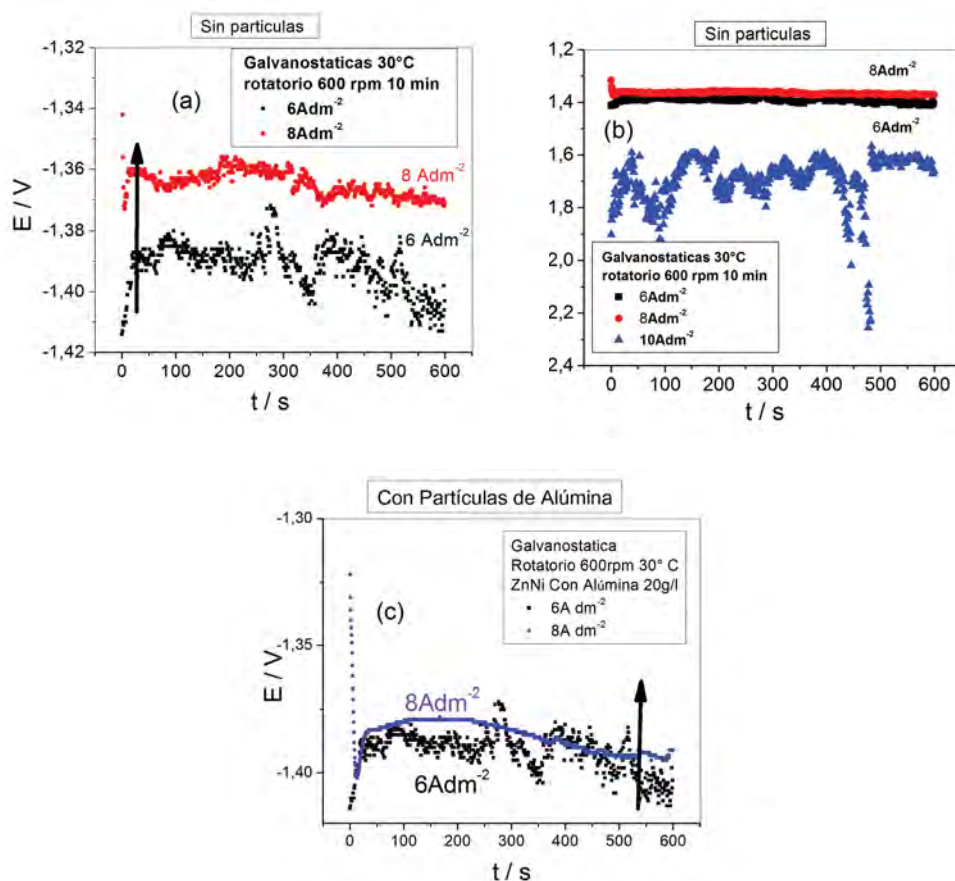


Figura 35. Galvanostáticas a la densidad de corriente de electrodeposición de 6 y 8  $\text{Adm}^{-2}$ , en solución de electrodeposición en el Zn-Ni sin partículas. El tiempo de electrólisis fue de 10 minutos rotando a 600 rpm a 30°C. En la Figura 31b, Zn-Ni sin partículas, se usó otra escala para poder visualizar, el rango de potenciales para 10  $\text{Adm}^{-2}$ . Negro) 6  $\text{Adm}^{-2}$ , rojo) 8  $\text{Adm}^{-2}$ , c) azul 10  $\text{Adm}^{-2}$ . Figura 31c. Galvanostáticas en solución de electrodeposición, el tiempo de electrólisis fue de 10 minutos rotando a 600 rpm en el Zn-Ni con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a la densidad de corriente de electrodeposición de negro) 6  $\text{Adm}^{-2}$  y azul) 8  $\text{Adm}^{-2}$ .

La estabilidad encontrada en el potencial en la Figura 35(c), puede justificarse por su composición química y los excelentes resultados logrados en los estudios de corrosión (10% del área afectada) al cabo de 72 hs en la cámara de niebla salina) ver la tabla 4.

En el Zn-Ni sin partículas, y el Zn-Ni con alúmina, Figuras 35(a) y 35(b), producido a  $j = 8 \text{Adm}^{-2}$  durante 10 min, el material es más protector que el producido a otras corrientes (el potencial es más noble). El Zn-Ni producido con alúmina a 8  $\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, tiene un potencial estable Figura 35(c) y tiene altos valores de RTC, Figuras 16(b) ó 17(b), y está constituido

por la fase  $\eta(1,1,0)$  con fuerzas compresivas según los estudios de DRX, (benéfico en el caso en que en el material aparecieran grietas).

## 7.2 Caracterización del material en función de J de deposición. EIS.

Las muestras se obtuvieron previamente por electrodeposición galvanostática a J constante. Los vectores van desde el origen en  $Z', Z''$  igual a  $[0,0]$  y tienen como extremo un punto sobre el espectro de impedancia EIS a cada frecuencia. El Zn-Ni fue obtenido por electrólisis, en laboratorio, con un espesor aproximado de recubrimiento de 10  $\mu\text{m}$ , con alúmina.

### 7.2.1 EIS de muestras obtenidas a diferentes J de deposición galvanostática

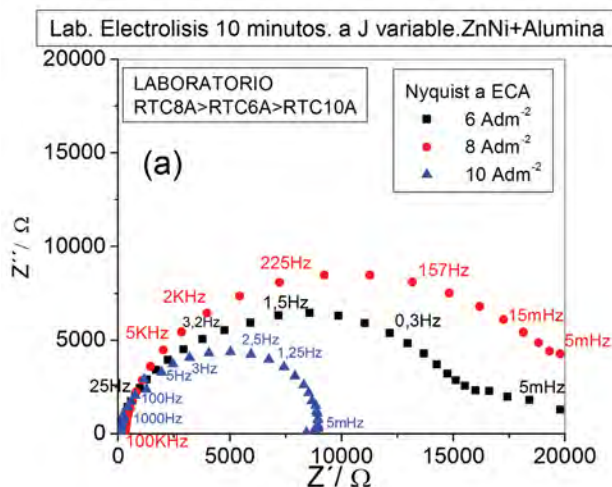


Figura 36(a). Laboratorio. a) Diagrama de Impedancia de Nyquist realizado en el recubrimiento Zn-Ni producido con electrodos enfrentados en muestras preparadas a distintas  $j / \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos (10 micrones), adicionando partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20g/l.

### 7.2.2 Comparación de los resultados para determinar variables de operación óptimas en Laboratorio y en Planta (J, espesor, aditivo humectante)

En la densidad de corriente seleccionada de  $8\text{Adm}^{-2}$  es mayor la resistencia de transferencia de carga, RTC que para el caso de muestras producidas por electrólisis a  $J = 6\text{Adm}^{-2}$ ;  $J = 10\text{Adm}^{-2}$ . Luego, a  $8\text{Adm}^{-2}$  es mayor la resistencia contra la corrosión del material.

Se considera ahora la influencia de la corriente para el caso de la presencia de alúmina en el Zn-Ni. Se hace el estudio en medio alcalino de bórico borato pH 9.2. A  $8\text{Adm}^{-2}$  se midió una velocidad de deposición de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

En la Figura 36(a), se encontró que el material de Zn-Ni + alúmina + humectante obtenido en espesores de 10 micrones, a densidad de corriente  $j$ , de  $8 \text{Adm}^{-2}$ , es más resistente, porque tiene una RTC, medida en ohm, que sigue el orden:  $\text{RTC}_{8 \text{Adm}^{-2}} (20000 \Omega) > \text{RTC}_{10 \text{Adm}^{-2}} (15000 \Omega) > \text{RTC}_{6 \text{Adm}^{-2}} (10000 \Omega)$ .

En la Figura 36(a), el desempeño del material de Zn-Ni con alúmina a  $8 \text{Adm}^{-2}$  (con espesores de 10 micrones en laboratorio) es superior que en Zn-Ni con alúmina, a las otras densidades de corriente  $J / \text{Adm}^{-2}$ . Los estudios de Impedancia por EIS indican que a ésta densidad de corriente el material es más resistente.

En los gráficos de planta, en un caso, Figura 36(b), las muestras obtenidas a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , tienen un valor del módulo de  $Z$ , IZI de  $15000 \Omega$  a bajas frecuencias (10 micrones de espesor). En el otro caso, en planta, ver la Figura 36(c), para muestras elaboradas a  $j = 8 \text{Adm}^{-2}$ , los valores de RTC a bajas frecuencias son de unos  $6000 \Omega$  para espesores de 20 micrones).

Los valores de resistencia RTC son  $\text{RTC}_{8 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{10 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{6 \text{Adm}^{-2}}$ .

Se elige  $j$  de producción de las muestras  $J = 8 \text{Adm}^{-2}$  porque el recubrimiento se deposita a mayor velocidad, como necesita la industria ( $\sim 1 \mu\text{m} / \text{min}$ ) y al mismo tiempo, es más alto el valor de RTC. Además es mayor RTC al espesor de  $10 \mu\text{m}$ , Figura 36(d) en planta, puesto que en éstas condiciones, el material es más noble.

Las muestras realizadas en planta, con Alúmina y un espesor de 10 micrones, Figura 36(b), dan mayores valores de IZI a bajas frecuencias, que los valores de RTC en las muestras de 20 micrones. En muestras de 10 micrones el material es más protector, muestras hechas en el laboratorio, ver las Figuras 15(c), 16(b), 17(b). Fundamentalmente, la tendencia es la misma tanto en planta como en el laboratorio:

$J$  óptima de electrólisis es  $8 \text{Adm}^{-2}$  Figuras 36(a) en laboratorio, y Figura 32(c) en Planta porque es más alto el valor de RTC, o valor de  $Z$  en el eje  $x$ , es mayor el diámetro del semicírculo, lo que implica mayor resistencia de transferencia de carga y por tanto, un material con mayor protección contra la corrosión.

En Laboratorio, a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , con alúmina, (en 10 micrones:  $\text{RTC } 20000 \text{ ohm}$ ) ver la Figura 17(b) y (20 micrones:  $\text{RTC } 7000 \text{ ohm}$ ) ver la Figura 17(c).

En planta, ver la Figura 36(b), se corroboran los resultados del laboratorio a  $8 \text{Adm}^{-2}$ , porque con alúmina y espesor de 10 micrones, los valores de IZI a bajas frecuencias son altos ( $15000 \text{ ohm}$ ) y son mayores que los valores de resistencia del material, para espesores de 20 micrones ( $\text{RTC: } 7000 \text{ ohm}$ ), ver la Figura 36(d). Esto es así, porque el material es mas resistente a la corrosión con 10 micrones de espesor, según los estudios de Planta para muestras obtenidas por electrólisis a  $J$  igual a  $8 \text{Adm}^{-2}$ .

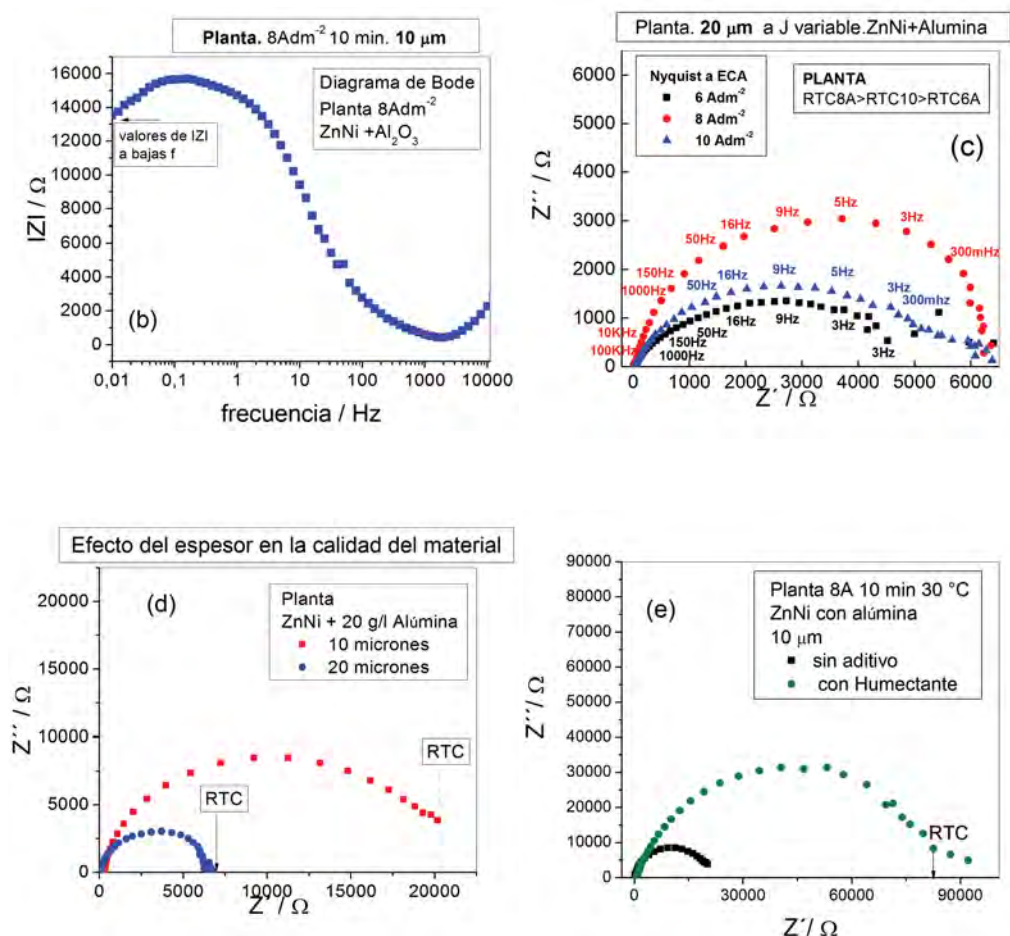


Figura 36(b), (c), (d) y (e). Planta Diagrama de Bode  $|Z|$  b) Diagrama de Bode potenciostaticando a ECA en medio bórico borato c) Diagrama de Impedancia de Nyquist realizado en el recubrimiento de 20 micrones, Zn-Ni producido con electrodos enfrentados en muestras preparadas a distintas  $J / \text{Adm}^{-2}$  durante 20 minutos, adicionando partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20g/l. d) Diagrama de Nyquist para igual  $J$  y espesores de 10 y 20 micrones. En todos los casos potenciostaticando al ECA, en el rango de frecuencias de 100KHz a 5mHz

Los valores de RTC con alúmina en Planta, son mayores para 10 micrones que para 20 micrones para muestras producidas a igual  $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$  corroborando los resultados de laboratorio ver Figura 36(d) en las curvas para 10 o 20 micrones de espesor). Por otro lado para muestras de 20 micrones de espesor, ver la Figura 36(c), en muestras producidas a  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , RTC es comparable y de unos 6200 ohm).

## A) Con Alúmina:

$A J = 8 \text{Adm}^{-2}$      $\text{RTC}_{e=10 \text{ micrones}} > \text{RTC}_{e=20 \text{ micrones}}$     laboratorio Figura 36(a) y planta Fig 36(d)

$A J = 8 \text{Adm}^{-2}$      $\text{RTC}_{e=10 \text{ micrones}} > \text{RTC}_{e=20 \text{ micrones}}$     laboratorio    Figura 17(b) y Figura 17(c)

## B) Con alúmina:

(10 micrones)  $\text{RTC}_{8 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{6 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{10 \text{Adm}^{-2}}$     laboratorio    Figura 36(a)

(20 micrones)  $\text{RTC}_{8 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{10 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{6 \text{Adm}^{-2}}$     planta    Figura 36(c)

## c) Con CSi

(10 micrones)  $\text{RTC}_{8 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{10 \text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{6 \text{Adm}^{-2}}$     planta    Figura 36(f) y Figura 36(g)

Con ambos tipos de micropartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y CSi, densidad de corriente óptima es  $8 \text{Adm}^{-2}$  en muestras con 10 micrones de espesor, según los resultados mostrados en los cuadros A) B) y C) que surgen de las experiencias, ver las figuras obtenidas a partir de muestras obtenidas en Laboratorio y en Planta.

### 7.2.3 Estudios por EIS. Micropartículas de CSi

Los dos gráficos que siguen muestran los resultados por EIS: Diagrama de Nyquist, Figura 36(f) y Diagrama de Bode, fig. 36g IZI. Z es el vector impedancia con dos componentes  $Z'$  (componente real del vector Z) y  $Z''$  (componente imaginaria del vector Z) a cada frecuencia. En la Figura 36(f), el sentido de las flechas indica la dirección del aumento de frecuencias. Cuando se inicia el espectro aumentan las frecuencias desde 5mHz hasta 100KHz. Los valores de RTC, con CSi, son mucho más altos a  $8 \text{Adm}^{-2}$  10micrones que para las otras densidades de corriente J en iguales espesores. De igual modo, en la Figura 36(g), el Diagrama de Bode IZI muestra que el módulo Z IZI, de la impedancia del material es mucho mayor con CSi en iguales condiciones, lo que indica un material más resistente a la corrosión.

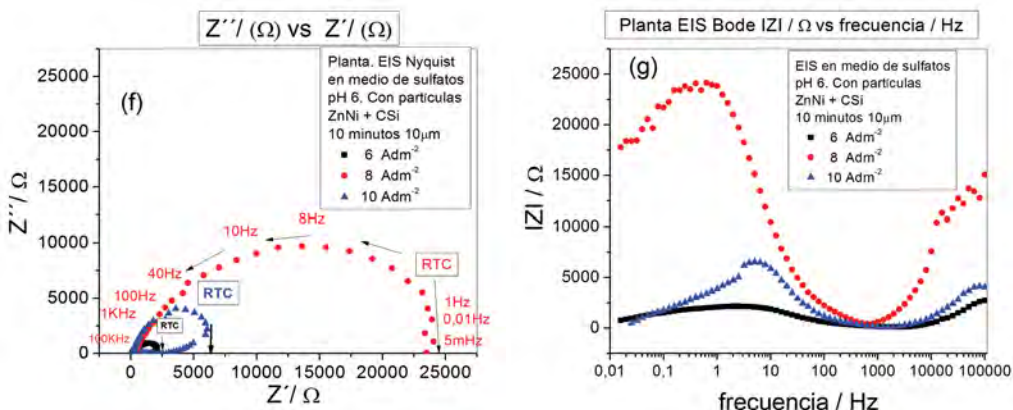


Figura 36(f) y (g). Planta. 32 f) Diagrama de Impedancia de Nyquist realizado en el recubrimiento de 10 micrones, Zn-Ni producido con electrodos enfrentados en muestras preparadas a distintas  $j / \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, adicionando partículas de CSI 20g/l. En todos los casos potenciostaticando al ECA, en el rango de frecuencias de 100KHz a 5mHz. Medio de sulfatos pH 6. 32 g) Bode  $|Z|$

### 7.3. Efecto de la corriente de deposición en la Microestructura del recubrimiento

En la electrodeposición tiene importancia fundamental la preparación superficial previa del metal de base, y las variables de operación. Ellos son la densidad de corriente, el espesor, los componentes de la solución, el pH, los aniones (cloruros o sulfatos) y los aditivos (Humectante y sacarina); la temperatura, la agitación, que permiten asegurar que se trabaja en la zona de potenciales de control activado y no en la zona de potenciales de la corriente límite difusional il. De acuerdo, a nuestra experiencia y estudios, en la reacción de electrodeposición de Zn y de Zn-Ni, los cambios de pH producen cambios en las cercanías del cátodo.

En la zona de la corriente límite, las reacciones que se producen además de la electrodeposición, son la reducción del protón y la descomposición del agua.

En la zona de potenciales de il, se produce alcalinización superficial con quemado de los depósitos que son pulverulentos. En los casos de electrodeposición de Zn, de Ni, y de Zn-Ni en la ilímite, ocurre la producción de hidrógeno y de hidroxilos, y por lo tanto, la alcalinización superficial. Como consecuencia del fenómeno fisicoquímico de la alcalinización superficial, se producen cambios en la microestructura, es mayor el tamaño de grano de los depósitos.

Dahms y Crolls han postulado modelos matemáticos planteados cuando se trabaja en la zona de corriente límite, a partir de los estudios de la deposición anómala, para la deposición de la aleación de NiFe. Aunque éste fenómeno no sólo ocurre en el NiFe, sino además en el Zn-Ni y en varias aleaciones como son el Zn con otros elementos del grupo del Fe como son el Zn Fe



y el Zn Co. En las fotografías, de la Figura 37, se observan como varían las microestructuras a densidades de corriente crecientes.

### 7.3.1. Fotomicrografías en el Zn-Ni obtenido a densidades de corrientes $J$ crecientes. Laboratorio

Las fotos muestran que a densidades de corriente crecientes  $J$ , ver en las fotografías que las microestructuras se modifican notablemente de izquierda a derecha, sin partículas, con  $\text{CSi}$  y con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Disminuye el tamaño de grano con la densidad de corriente  $J$  crecientes, Figura 37.



Figura 37. Fotomicrografías para obtener Microestructuras por SEM. Las muestras con el recubrimiento fueron obtenidas en el laboratorio mediante electrodos enfrentados a densidades de corriente crecientes de  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $4 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $6 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Movimiento a lo largo del cátodo a  $1 \text{ cm}$  de distancia mediante un sistema que mueve la solución a  $1 \text{ cms}^{-1}$  siendo la temperatura  $T$  de  $30^\circ\text{C}$  y el  $\text{pH}$   $3,8$ .

En las mismas fotomicrografías, a igual densidad de corriente,  $J$ , las microestructuras en cada columna (a igual  $J$ ) se modifican notablemente tanto sin partículas, con  $\text{CSi}$  y con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Puede atribuirse el cambio de morfología de los granos o de microestructura, al cambio de texturas y de composición química de la fase de la aleación.

### 7.3.2 Efecto del aumento de la corriente del recubrimiento obtenido en PLANTA.

#### Fotomicrografías de recubrimientos obtenidos a J crecientes

En ambos materiales, Zn-Ni sin y con partículas se obtienen microestructuras con mayor refinamiento de grano, aunque a  $10 \text{ Adm}^{-2}$  parecen ser mayores los granos que a  $8 \text{ Adm}^{-2}$ .

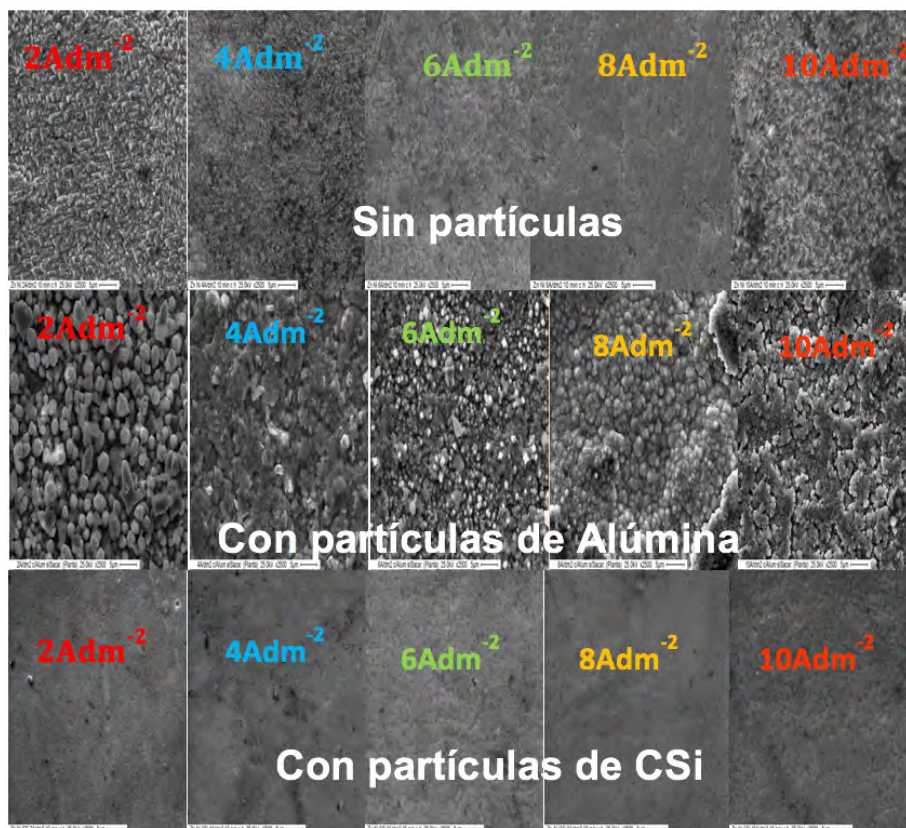
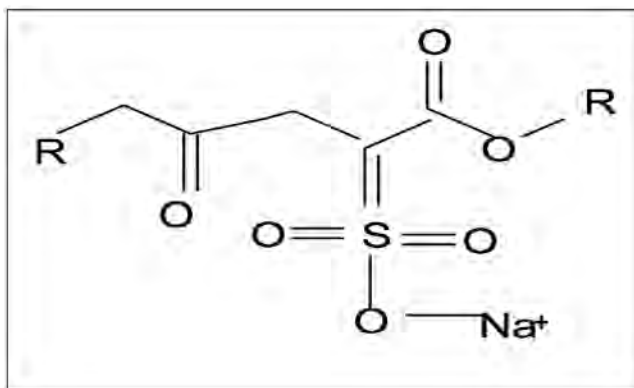


Figura 38. Planta. Fotomicrografías para obtener Microestructuras por SEM. Los recubrimientos fueron obtenidos en la misma solución, con ambos iones Zn más Ni, con humectante. La celda con electrodos enfrentados a densidades de corriente crecientes de  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $4 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $6 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Movimiento de un dispositivo, a lo largo del cátodo a 1 cm de distancia mediante un sistema que mueve la solución a 5cms-1 siendo la temperatura T de  $40^\circ\text{C}$  y el pH 3,8.

Además, a tan altas densidades de corriente, probablemente ocurran crecimientos dendríticos y/o el quemado de los depósitos por las reacciones de descomposición del agua. En las fotografías Figura 38, las microestructuras muestran la morfología y el tamaño de grano, en condiciones de corrientes crecientes. En planta se usó Humectante tensioactivo SSA. Es notable la disminución del tamaño de grano (mucho menor en Planta Industrial) respecto de la microestructura y tamaño de grano en Laboratorio (ver las Figuras 37 y 38). La fórmula del aditivo es una cadena lineal que es n-pentilo ó iso-amilo.



El tensioactivo sulfosuccinato de iso alquilo, es SSA y tiene el grupo Sulfonato. se usa en una concentración de aproximadamente  $10^{-5}$  M.



Por la técnica Microsonda EDX que analiza los componentes del tensioactivo en el recubrimiento, no se han detectado ni S ni O, que hubiera revelado su incorporación aunque se modifica notablemente la microestructura de los depósitos. Actúa como Refinador del grano de los depósitos de aleación y modifica el brillo del recubrimiento y su protección.

## CONCLUSIONES

1. Las galvanostáticas en Zn-Ni sin partículas se desplazan a potenciales más positivos a  $8 \text{Adm}^{-2}$ . Por lo que se deduce que es ventajoso elegir  $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ . El potencial en Zn-Ni más alúmina es estable porque esta constituido sólo por la fase  $\eta$  con altos valores de RTC a  $8 \text{Adm}^{-2}$ .
2. En Zn-Ni con micropartículas de alúmina de espesor de 10 micrones, obtenido durante 10 minutos a  $8 \text{Adm}^{-2}$ . Éste valor de la J de electrodeposición es apropiada porque son altos, estables y más positivos los potenciales obtenidos durante la obtención galvanostática del material.
3. En la Planta industrial, se comprobó que J está correctamente seleccionada porque son mayores en ésta condición, los valores obtenidos de RTC por EIS. Es así, tanto en el laboratorio como en Planta a la J de electrodeposición seleccionada de  $8 \text{Adm}^{-2}$ , 10 min, en el Zn-Ni con Alúmina, con un espesor de 10 micrones el módulo de Z, IZI es alto a bajas frecuencias de aproximadamente  $15000 \Omega$ . Mientras que el IZI es de unos  $6000 \Omega$ , a espesores mayores de 20  $\mu\text{m}$ . Figura 36.
4. El Zn-Ni más CSi con un espesor de 10 micrones, en Planta da una mejor RTC de transferencia de Carga en  $8 \text{Adm}^{-2}$ . Corroborando que J de electrólisis de  $8 \text{Adm}^{-2}$ , es una densidad de corriente apropiada. El espesor de 10 micrones es óptimo porque RTC es mayor

que para el caso de otros espesores tanto en Planta como en laboratorio.

5. El material es mucho más resistente a 8A 10 minutos 10 micrones 30 °C y tensioactivo SSA, “Humectante A 62: H que químicamente es Sulfosuccinato de amilo” el valor del RTC es mayor de 4 a 5 veces que el material en iguales condiciones sin aditivo Humectante. Figura 36 (e). Aumenta además el brillo del recubrimiento.
6. El hecho que la microestructura cambie notablemente a igual densidad de corriente J, para distintas partículas, está relacionado con la composición química de las fases presentes. Las texturas y su intensidad se modifican además de la composición química de la aleación, con el tipo de partículas. Figuras 14 y 15.
7. Es interesante tener en cuenta que en el Zn-Ni con alúmina, a  $8\text{Adm}^{-2}$ , 10 min con espesores de 10 micrones, tanto en planta como en laboratorio, los cristales son mucho más marcados y definidos y más grandes que para el caso del Zn-Ni cuando se le adicionan partículas de CSi. En éste sentido, es interesante ver las microestructuras vs espesor, en 10 micrones, en muestras con alúmina de laboratorio: Figura 23 y Figura 37 en Laboratorio y Figura 38 en Planta.
8. Las microestructuras del material en planta y en laboratorio son de grano más fino a altas J, a  $8\text{Adm}^{-2}$  10 min (10  $\mu\text{m}$ ) en Zn-Ni más partículas de CSi. El grano es más fino, lo que fue buscado, porque en éstas condiciones, el material es normalmente más protector, y es mayor su resistencia contra la corrosión.

<sup>1</sup> Tohru Watanabe. Nanoplatin. Plating Conditions and Film Composition. Film Composition and Structure. Chapter 7. Elsevier. 2004. 652-654.

<sup>2</sup> Tohru Watanabe. Nanoplatin. Surface Morphology change with current density (overpotential) and Film Composition. Chapter 1. Elsevier. 2004. 3-50.

<sup>3</sup> MAHMUD ZULEMA; PINA J.; AMELOTI F.; GASSA L.; MÍNGOLO N.; GORDILLO G. Recubrimiento de Aleaciones de Zinc: Influencia de las Variables de Operación en La Resistencia Contra la Corrosión. CONAMET/SAM 2012. Lugar: Valparaíso; Año: 2012.



## CAPÍTULO 8

### Variables de proceso. Temperatura

---

#### 8.1 Distribucion de corriente, a lo largo del cátodo en el electrodo de disco rotante

Se estudian como se modifican el espesor y el contenido de níquel con la temperatura. Las mediciones se hacen en el recubrimiento a lo largo del diámetro del electrodo. Normalmente se obtiene una función parabólica de Distribución de Corriente, con valores constantes en el centro del electrodo y valores altos del espesor en los bordes. Según sean las condiciones experimentales (en presencia o ausencia de partículas, a mayor o menor temperatura) la zona plana de la función de Distribución de corriente tiene valores constantes del espesor y permite determinar el efecto de la temperatura en esa zona. Se depositó el Zn-Ni sin y con partículas, con el electrodo de trabajo de disco rotante acero 1010. Se realizó la electrodeposición a cada densidad de corriente,  $J$ , durante el tiempo elegido de 10 minutos, según el espesor aproximado que se quería aplicar de  $10\text{ }\mu\text{m}$ . El potenciostato galvanostato se usó para la aplicación de potencial o corriente durante la electrodeposición. Se emplearon un controlador de velocidad y otro de temperatura para trabajar a velocidad constante y temperatura constante durante las experiencias. En el electrodo se miden el espesor y el contenido de Ni por Fluorescencia de rayos X. Los valores son medidos cada un mm, a lo largo del diámetro de 6 mm, en el disco con el recubrimiento (ver en la pantalla arriba el eje x). En cada punto se hace el promedio de cinco mediciones. Los valores aparecen en el visor de la computadora. En la fotografía del equipo, a la derecha, abajo, se coloca la muestra, el cátodo, con el recubrimiento electrodepositado hacia la mesa de apoyo del equipo. El haz llega a la muestra y sus elementos fluorescen, luego y según sea la energía colectada, se determina el espectro con los elementos de la muestra en función de la energía. El equipo permite obtener en cada punto de medición (que se fija en la pantalla) el espesor y contenido de níquel con un error del 10 %, los valores a lo largo del eje permiten determinar la distribución de corriente y la distribución de contenido de Ni en cada condición de electrodeposición. Fotografía del equipo de Fluorescencia de rayos X.



Figura 39

Se obtienen el espectro con los elementos en la muestra. Además se determinan el espesor y el contenido de Ni. Se usan patrones, en éste caso de Zn-Ni, con valores nominales de espesor y % de Ni.

### 8.1.1 Efecto de la temperatura (30°C y 40°C) en la calidad del material

Se determinan en éste ítem el Espesor y el Contenido de Níquel a diferentes corrientes de electrodeposición  $J$ , para comprobar si se modifica la distribución, para cada caso. Según la teoría, la superficie del electrodo es equipotencial y tanto la difusión como la convección son despreciables. El flujo de corriente llega en el centro del electrodo, por igual cantidad de líneas de corriente perpendiculares a la superficie. Por eso, en todos los puntos centrales del electrodo el perfil de corriente o de espesor es plano. El flujo de líquido llega perpendicular al electrodo y en sentido radial. Por eso, se producen los llamados “efectos de borde”. Es así, porque se suman las líneas de corriente en los bordes del electrodo. La distribución es con infinitud de líneas que llegan al borde del electrodo. Por eso, son altos los espesores en la zona de los bordes del electrodo. De éste modo, con el electrodo rotatorio, es correcto analizar el efecto de la temperatura en la zona en que el perfil de espesor es plano, porque allí en el centro del electrodo están interrelacionados el espesor, las texturas y las fases presentes en la aleación.

### Modelo teórico del perfil plano en el centro del electrodo

En electrodo de acero de disco con el recubrimiento es como en la figura de la izquierda.

La función de distribución de corriente es como la que sigue, figura a la derecha.

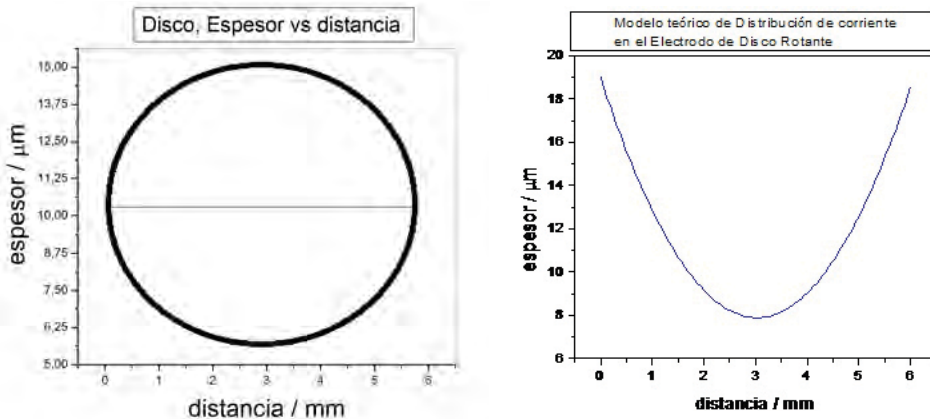


Figura 40 (a) y (b)

En el electrodo de disco plano de acero como el de la figura de la izquierda se deposita y se mide el espesor de recubrimiento de Zn-Ni. En el centro del disco se observa el espesor constante. En los bordes llegan muchas líneas corriente, por eso los espesores son mayores en los bordes del electrodo.

En todos los casos en que se estudia el efecto de la temperatura, la agitación se hizo con electrodo rotatorio, para mantener las partículas en suspensión en la solución.

Se observa en las figuras donde aparecen los espesores vs distancia una distribución a lo largo del cátodo con altos espesores en los extremos. Teniendo en cuenta la escala colocada a lo largo del diámetro del disco desde: 0 a 1,5 mm y de 4,5 a 5 mm, se hicieron mediciones de acuerdo a la "Teoría del Electrodo de disco rotante".

#### 8.1.1.1 Sin partículas

El perfil de espesor es plano en el centro del electrodo, a las dos temperaturas a  $6\text{Adm}^{-2}$ .

Es así para la mayoría de los casos, tanto en presencia o ausencia de partículas. A continuación se presentan los estudios de Distribución de corriente o de Distribución de espesores en función de la temperatura.

A lo largo del electrodo el modelo teórico ajusta a un polinomio (parábola) con un coeficiente de ajuste próximo a 1, en casi todos los casos (ver las curvas de las Figuras 41 y 43).

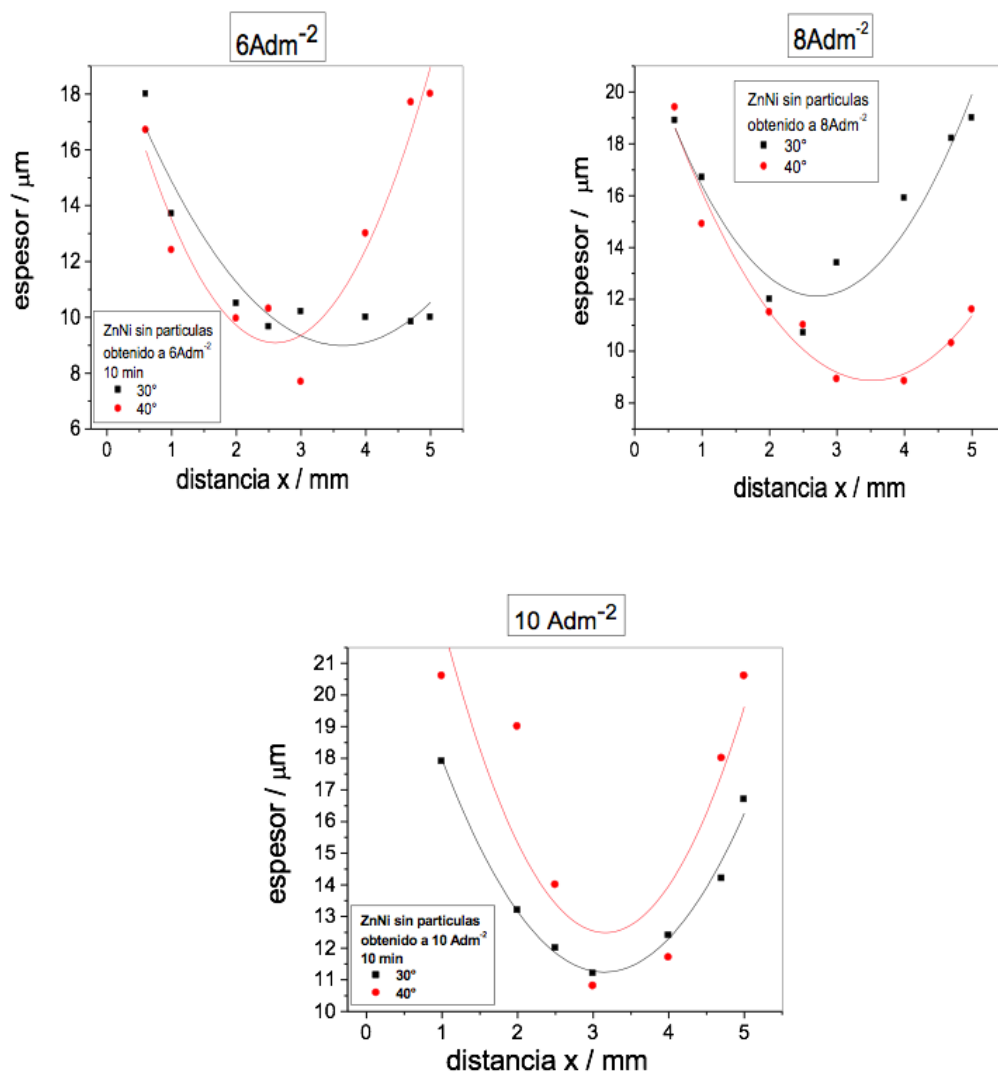


Figura 41(a), (b) y (c). Efecto de la temperatura en la calidad del material: espesor y contenido de Níquel. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Espesor vs distancia en mm. Se midió por Fluorescencia el espesor a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante. La distancia cero en el disco se ubica a la izquierda, en la tangente del disco. Las muestras se obtuvieron con rotatorio a las  $J$  indicadas en cada Figura a distintas  $T$ , rotando a 600 rpm.

En la Figura 42, se observa que hay un máximo de contenido de Ni en la zona central del electrodo en todas las condiciones de trabajo. En la condición elegida de  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , se consigue mayor % de Ni en la aleación, en una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ .

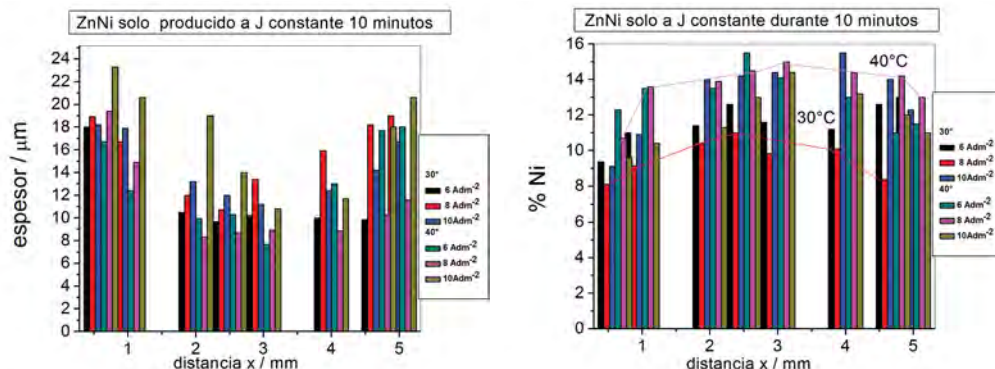


Figura 42(a) y (b). Efecto de la temperatura en la calidad del material: espesor y contenido de Níquel. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Zn-Ni sin partículas. Espesor vs distancia en mm. Contenido de Ni vs distancia. Se midieron por Fluorescencia el espesor y el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm.

Los espesores vs distancia se modifican según que haya o no partículas presentes en la solución, ver las figuras para el caso de CSi y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y según sean las condiciones de operación.

Los perfiles obtenidos experimentalmente, con el electrodo de disco rotante, se ajustan a la teoría. En este caso, se adicionaron micropartículas de CSi en la solución.

En las Figuras que siguen, a  $T = 30^\circ\text{C}$  o  $40^\circ\text{C}$  se hallan los perfiles para Zn-Ni + CSi de espesor a cada densidad de corriente.

#### 8.1.1.2. Con partículas de CSi (20 g/l)

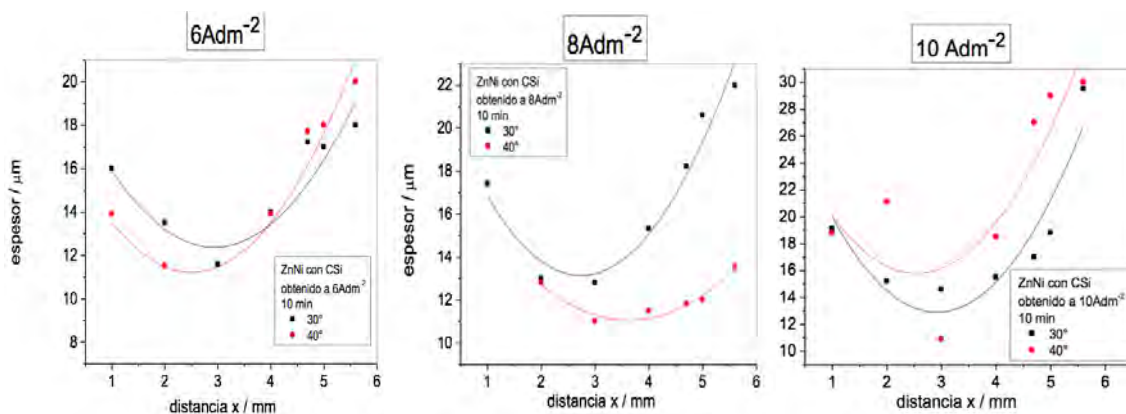


Figura 43(a), (b) y (c). Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Espesor vs distancia en mm. Zn-Ni con CSi en el recubrimiento, a partir de solución con CSi 20 g/l. Se midió por Fluorescencia el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm.



En la Figura 44(a) se indica como es el perfil de espesores para el caso de solución con partículas de CSI a distintas densidades de corriente  $J$ . Los resultados concuerdan con la teoría, el perfil del espesor en el centro del disco es plano y es mayor el espesor en los bordes porque allí llegan más líneas de corriente desde el ánodo. La Figura 44(b), muestra los resultados del perfil de contenido de níquel % a lo largo del cátodo.

### CSI 20 g/l

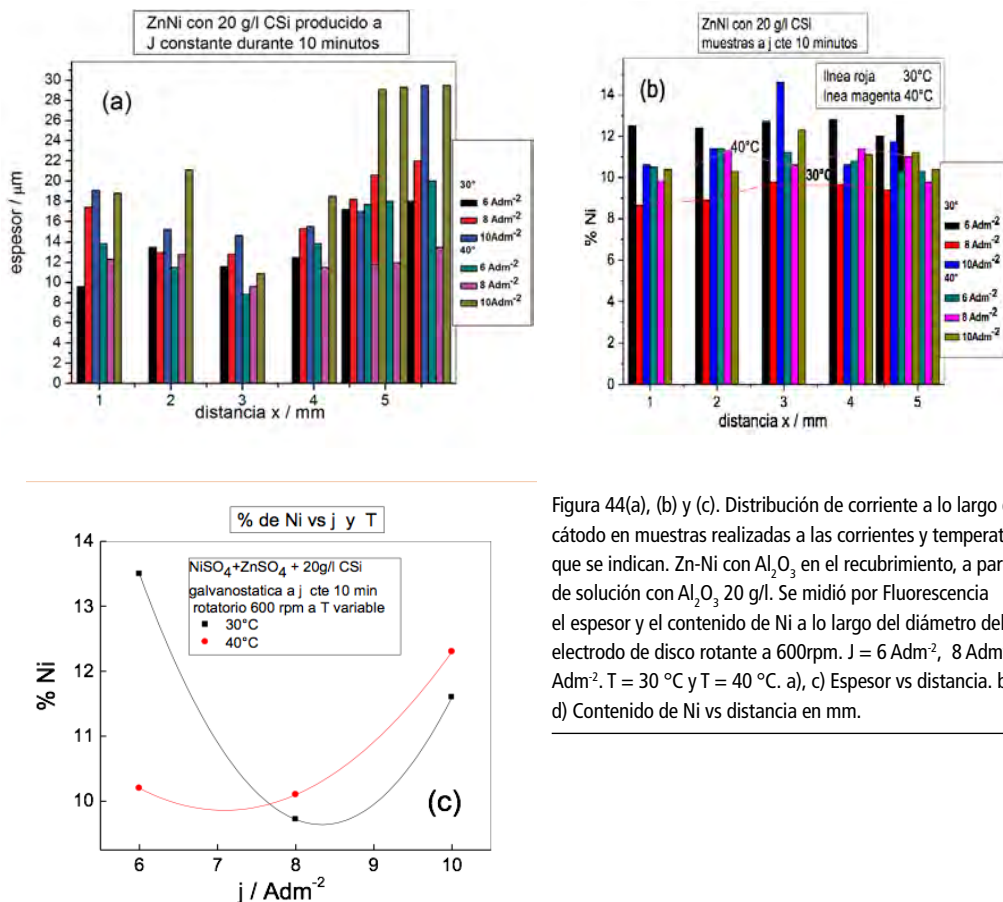


Figura 44(a), (b) y (c). Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el recubrimiento, a partir de solución con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 g/l. Se midió por Fluorescencia el espesor y el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm.  $J = 6 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $10 \text{ Adm}^{-2}$ .  $T = 30^\circ\text{C}$  y  $T = 40^\circ\text{C}$ . a), c) Espesor vs distancia. b) y d) Contenido de Ni vs distancia en mm.

En la Figura 44(a) en el Zn-Ni + CSI, el perfil es el teórico, plano en el centro del electrodo y aumenta en los bordes de acuerdo a la teoría. El contenido de Ni %, aumenta a  $40^\circ\text{C}$  como se ve en la Figura 44(b). Se observa que en la Figura 38(c), el contenido de Ni vs  $j$  es bajo, aunque se usen partículas de CSI. Esos porcentajes de Ni obtenidos con rotatorio a  $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$ , son mucho menores que los valores obtenidos con otros sistemas de estudio (electrodos enfrentados en el laboratorio o en planta industrial).

### 8.1.1.3. Con partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 g/l)

Los espesores siguen el perfil que se espera de acuerdo a la teoría. Los espesores y los contenidos de Ni varían notablemente con la temperatura.

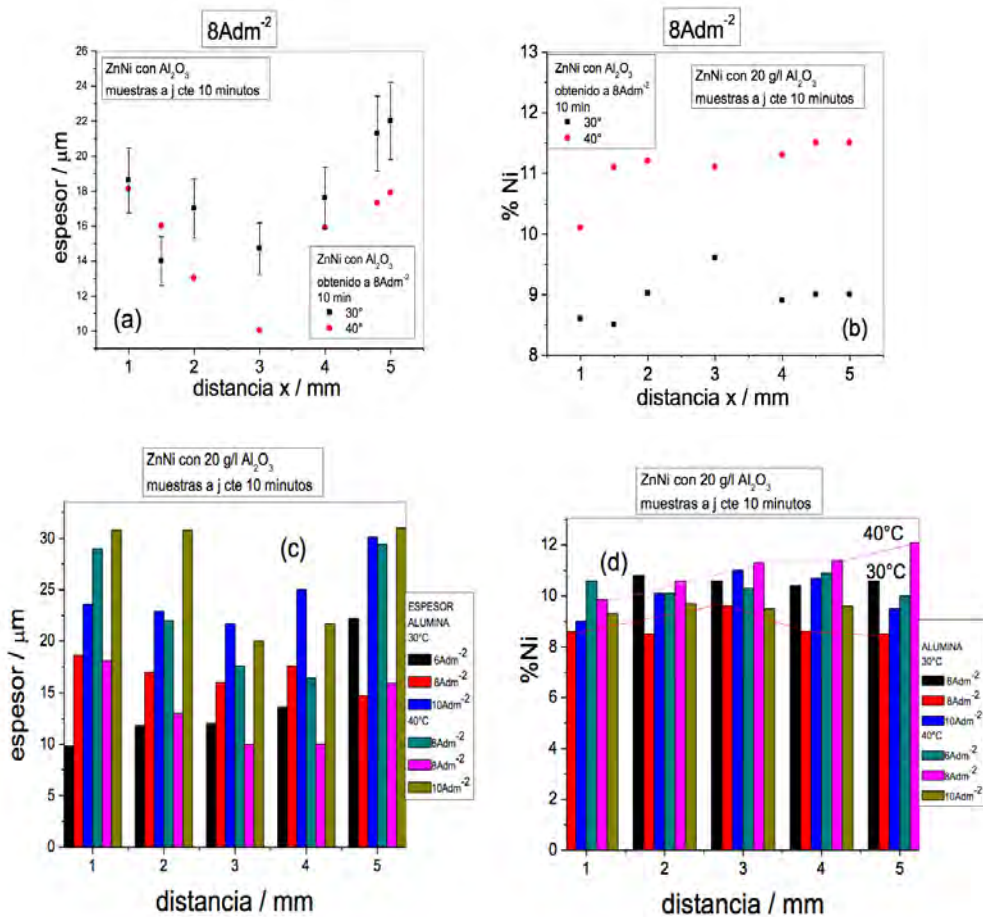


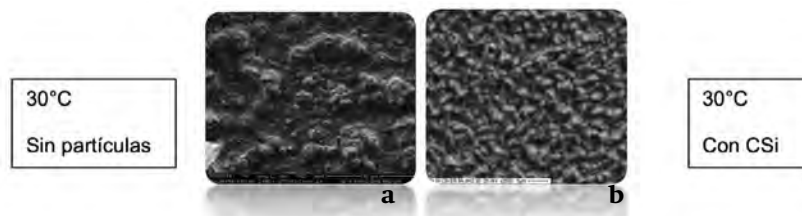
Figura 45(a), (b), (c) y (d). Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Zn-Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el recubrimiento, a partir de solución con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 g/l. Se midió por Fluorescencia el espesor y el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm.  $J = 6\text{Adm}^{-2}$ ,  $8\text{Adm}^{-2}$ ,  $10\text{Adm}^{-2}$ .  $T = 30^\circ\text{C}$  y  $T = 40^\circ\text{C}$ . a), c) Espesor vs distancia. b) y d) Contenido de Ni vs distancia en mm.

En la Figura 45(a), con electrodo de trabajo rotatorio, el espesor tiene el perfil típico teórico de la distribución de corriente (Bard y Faulkner, 2002, 343). El contenido de Ni en la Figura 45(b), tiene valores de alrededor de 11% que son valores bajos, menores que los obtenidos con alúmina en el sistema con electrodos enfrentados o en planta. El perfil correspondiente

a los espesores tiene un espesor promedio de unos 10  $\mu\text{m}$ , y el perfil de % Ni es llano y homogéneo en el centro del electrodo. Es así, porque llega a través de las partículas igual cantidad de materia a toda la superficie del electrodo por la adsorción de los iones en las partículas de alúmina. Éste hecho estaría relacionado con la composición homogénea del material de Zn-Ni con una sola fase la  $\eta$  (1,1, 0) con un pico mayoritario obtenido por difracción de rayos X. El mismo fenómeno se corrobora con un sistema de electrodos enfrentados en la Figura 8. Se observa que el contenido de Ni es constante para varias densidades de corriente  $J$  para una concentración constante de partículas en la solución. El fenómeno de igual concentración de Ni a todas las  $J$ , con alúmina, puede explicarse por las intensidades de texturas que tienen un máximo, en 10  $\mu\text{m}$ .

## 8.2. Obtención de Microestructuras por deposición galvanostática a T variable con electrodo rotatorio a 8A 10 min, las muestras son de 1 dm<sup>2</sup>, la densidad de corriente, $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$ .

### 8.2.1 30 °C a) sin partículas, b) 20g/l CSi



### 8.2.2. 40 °C a) sin partículas, b) 20g/l CSi

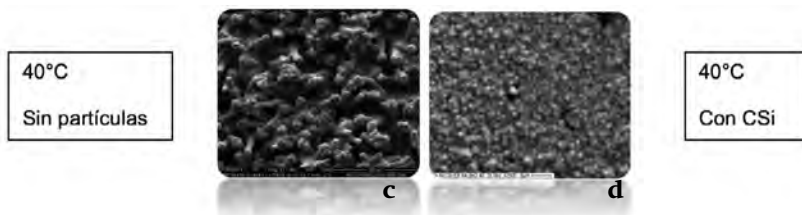


Figura 46(a), (b), (c) y (d). Fotomicrografías obtenidas por SEM de las Microestructuras obtenidas mediante deposición galvanostática a la densidad de corriente de  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante 10 minutos. Agitación mediante electrodo de disco rotante 600rpm. a) 30°C, sin partículas b) 30° C, con CSi c) 40° C, sin partículas, d) 40° C, con CSi.

Se advierte en la Figura 46(d) a  $8 \text{ A dm}^{-2}$  40°C que el tamaño de los cristales o granos es menor que los cristales en los otros casos Figura 46 (a) (b) ó (c). Esto sugiere que la microestructura en éste caso, puede ser más resistente a la corrosión. Se corrobora que el material en estas condiciones es mejor, ver las galvanostáticas (6, 8, 10  $\text{Adm}^{-2}$ ). Se estudiaron como afectan a los potenciales estables, las condiciones de electrodeposición en las galvanostáticas (las temperaturas, las densidades de corriente  $J$  y la presencia de CSi y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sin partículas). Es conocido que el material es más protector, en las condiciones en las que los potenciales estables son más positivos.

### 8.3. Galvanostáticas de deposición. Efecto de las temperaturas

Se presentan las galvanostáticas de deposición, rotando el electrodo de trabajo. Las galvanostáticas son de uso industrial, por eso, es interesante utilizarlas y estudiarlas para reconocer calidad de materiales. En ellas, a 40 °C, los potenciales, se desplazan en el sentido positivo o noble (curvas rojas), lo que indica un material más resistente. <sup>(1) (2)</sup>

#### 8.3.1 Sin partículas

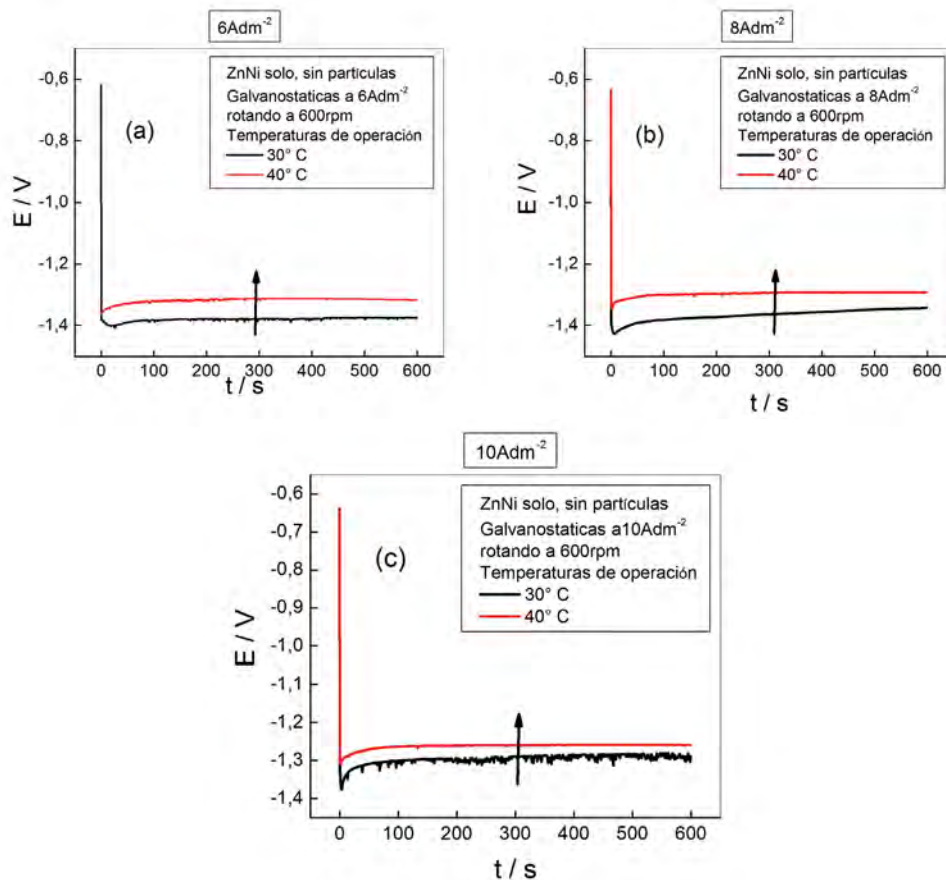


Figura 47(a), (b) y (c). Deposición galvanostática de Zn-Ni sin partículas rotando a 600 rpm.  $J =$  a)  $6 \text{ Adm}^{-2}$ , b)  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , c)  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Negro  $30^\circ \text{ C}$ , rojo  $40^\circ \text{ C}$ .

<sup>(1)</sup> Zulema A. Mahmud, Norma Míngolo, Gabriel Gordillo. ESTUDIO DE LAS TEXTURAS DE CINCADOS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA GALVANOSTÁTICA DE USO INDUSTRIAL Y SU INCIDENCIA EN LA CORROSIÓN. SAM Conamet. 2009.

<sup>(2)</sup> Patente INTI. Autor: Zulema Ángela Mahmud. Material de Aleación de Zn con propiedades más protectoras contra la Corrosión: Boletín de Patentes, INPI N° 767, Febrero 2014. Página 20.

### 8.3.2 Con partículas de CSi

En Zn-Ni más CSi las galvanostáticas a todas las densidades de corriente  $J$  a  $40^\circ\text{C}$  se desplazan a potenciales positivos.

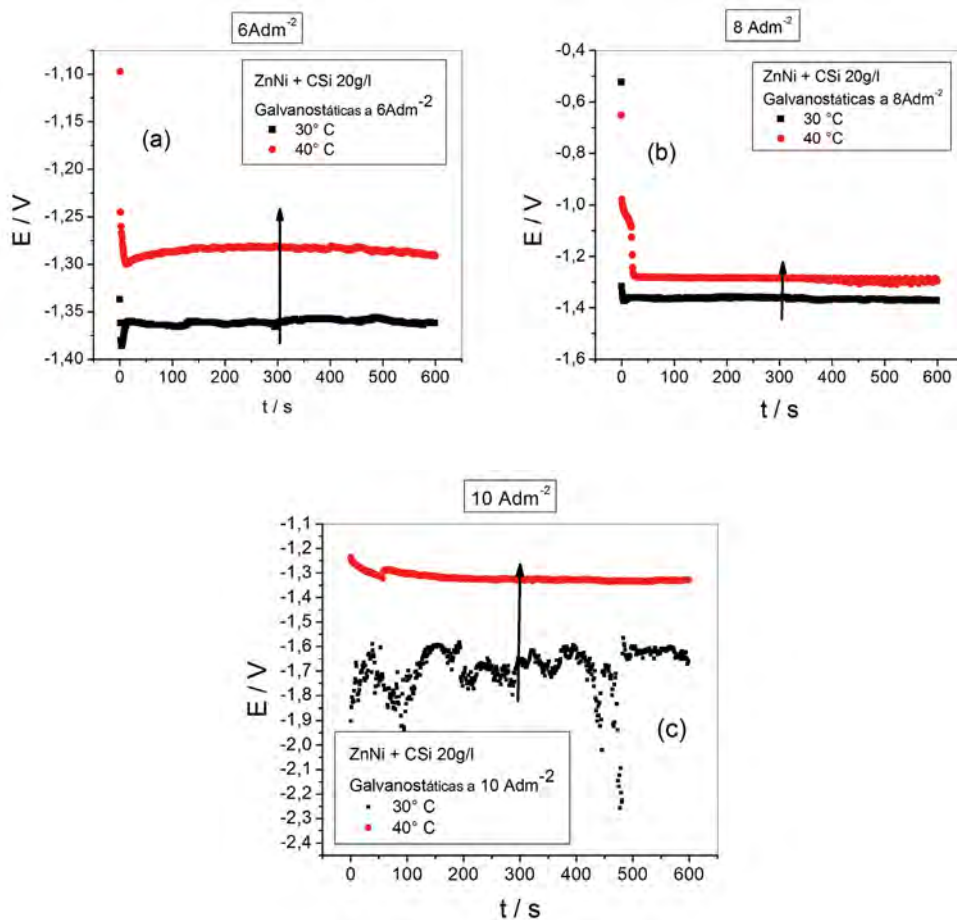


Figura 48(a), (b) y (c). Deposición galvanostática de Zn-Ni con partículas de CSi en solución de Zn-Ni, rotando a 600 rpm.  $J$ = a)  $6 \text{ Adm}^{-2}$ , b)  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , c)  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Negro  $30^\circ\text{C}$ , rojo  $40^\circ\text{C}$ .

### 8.3.3 Con partículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$

En las galvanostáticas a densidad de corriente constante,  $j$ , el potencial evoluciona hacia valores cuasi-estacionarios. En la Figura 43(c), realizada a  $10 \text{ Adm}^{-2}$ , con electrodo de disco rotante, el potencial estacionario, no cambia con la temperatura y a largos tiempos los potenciales son más negativos, sentido menos noble.

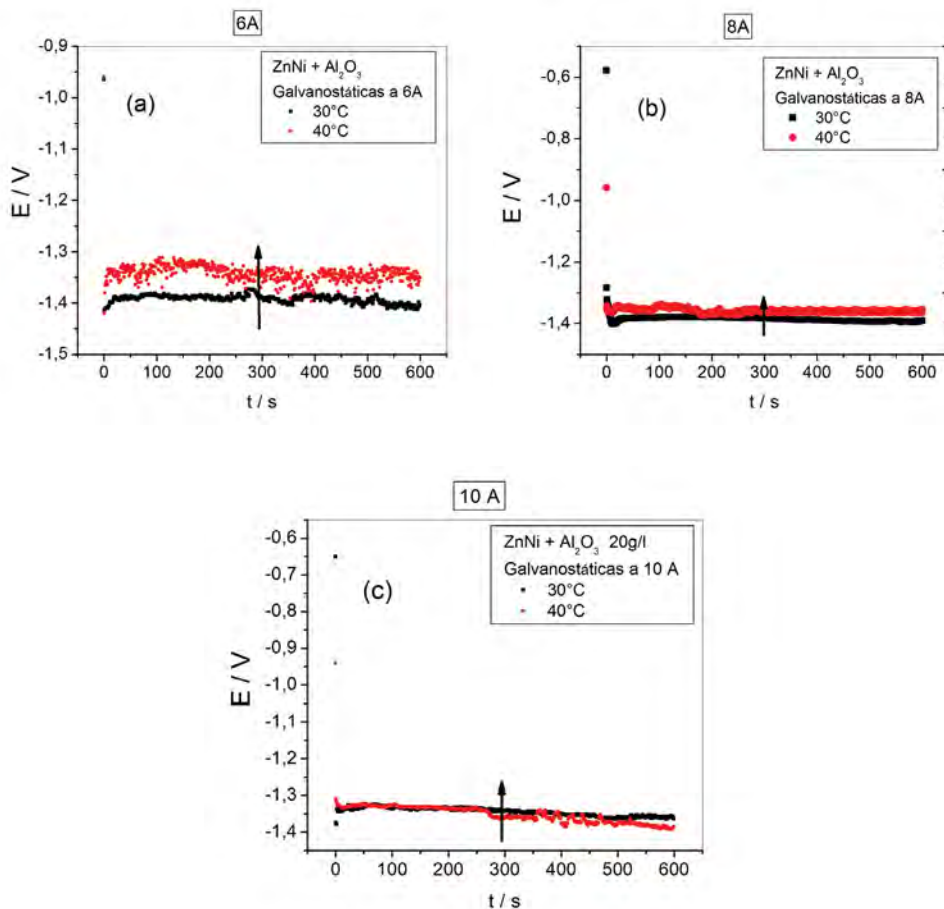


Figura 49(a), (b) y (c). Deposición galvanostática de Zn-Ni con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en solución de Zn-Ni, rotando a 600 rpm.  $J =$  a)  $6 \text{ Adm}^{-2}$ , b)  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , c)  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Negro  $30^\circ\text{C}$ , rojo  $40^\circ\text{C}$ .

En todos los otros casos ver las Figuras 47, 48, 49(a) y 49(b) los potenciales evolucionan manteniéndose constantes en cada caso, y son más positivos a 40°C. Por esa razón, a una temperatura T de electrólisis de 40°C, el material de Zn-Ni suele tener más calidad, a todas las J, estudiadas (6  $\text{Adm}^{-2}$ , 8  $\text{Adm}^{-2}$  y 10  $\text{Adm}^{-2}$ ) en presencia y en ausencia de micropartículas.

### 8.3.4 Efecto de la temperatura a (30°C a 40 °C) en la calidad del material obtenido por Deposición galvanostática en el Zn-Ni sin y con partículas

La Figura 44, el análisis de la calidad del material, se hace considerando cómo evolucionan los potenciales estacionarios a J 8 $\text{Adm}^{-2}$  10 minutos a cada temperatura.

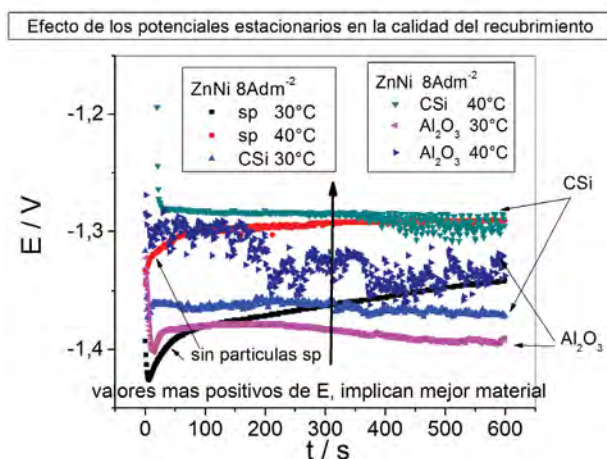


Figura 50. Galvanostáticas superpuestas, a 8 $\text{Adm}^{-2}$  a 600rpm a) 30 y 40 °C en presencia y ausencia de partículas. T= 30°C y T = 40°C. 10  $\mu\text{m}$  de espesor.

Según la Figura 50, el material tiene mejores características, es más protector, cuando es producido a 8 $\text{Adm}^{-2}$ , usando electrodo de disco rotatorio, adicionando partículas de CSi, al Zn-Ni y usando en el proceso de producción del recubrimiento, a una temperatura alta de 40°C. Para todos los estudios en muestras producidas en la industria (Planta) se ha usado ésta temperatura salvo que se especifique otra.

## 8.4. Potencial estable vs densidad de corriente J. Intensidad de texturas a cada J

### 8.4.1 Fases presentes y texturas en función de las condiciones de deposición (8 $\text{Adm}^{-2}$ en presencia y en ausencia de partículas).

Los potenciales estables resultantes de las Galvanostáticas se mantienen a medida que las densidades de corriente J aumentan hasta J = 7 u 8 $\text{Adm}^{-2}$  para los dos tipos de partículas, ver la Figura 51. A altas corrientes de 10  $\text{Adm}^{-2}$ , en Zn-Ni con CSi los potenciales estables son muy negativos, que puede asociarse a una disminución de la calidad del material a esas J.



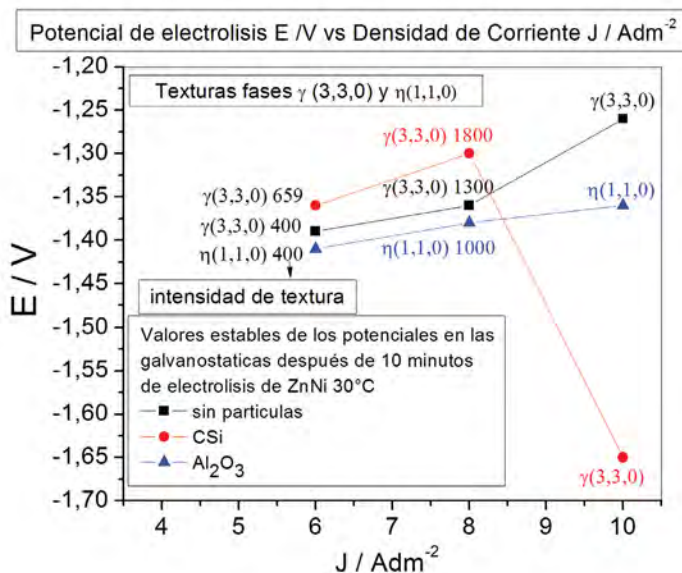


Figura 51. Potencial estable de electrolisis (galvanostática 10 minutos a J) vs densidad de corriente J. Fases presentes e Intensidad de Texturas medidas por Difracción de rayos X, DRX en el Zn-Ni + 20 g/l de partículas de CSi o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Muestras producidas a cada J, de la Figura durante 10min, a 600 rpm con rotatorio a 30 °C.

Cuando la intensidad de texturas es mayor, significa que existen mayor cantidad de cristales orientados preferencialmente en una dirección, respecto de un eje de referencia.

En muestras producidas a 6 y a  $8\text{Adm}^{-2}$  10 min a 30 °C con CSi, la fase  $\gamma(3,3,0)$  está presente y se intensifican las texturas con CSi. Los valores medidos en unidades arbitrarias, pasan de 1300 (sin partículas) a 1800 (con CSi) cuando la composición es la fase  $\gamma$ , típica del Zn-Ni. Puede atribuirse la intensificación de texturas, a una mejora en la resistencia del material en éste caso, cuando el espesor es de 10 micrones. Estos resultados, acuerdan con los de la Figura 14(b) (texturas por DRX) y 12(b) (Diagramas de Difracción de rayos X “DRX”, en las Figuras de polos) en que mayores intensidades de texturas implican una mayor resistencia del material, por EIS.

En muestras producidas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , –Figuras 14(c) y 15(c)– a J de electrólisis de  $8\text{Adm}^{-2}$ , 10 minutos, la fase presente en el Zn-Ni, es  $\gamma(3,3,0)$ , que se modifica a la fase  $\eta(1,1,0)$  que prácticamente es la única fase presente, con un máximo, en piezas con espesores de 10  $\mu\text{m}$  de espesor y con tensiones compresivas, según los estudios de difracción de rayos X, DRX.



## CONCLUSIONES

1. En el estudio de la temperatura a 30 y 40 °C, con electrodo de disco rotante, se obtiene un perfil chato del espesor, en la zona próxima al punto central del cátodo, a todas las corrientes ( $J$  igual a  $6 \text{Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{Adm}^{-2}$  y  $10 \text{Adm}^{-2}$ , por 10 min de electrodeposición). El perfil del contenido de Ni a 40 °C, da mayores valores que para una  $T$  de 30 °C. Figuras 42, 44, 45.
2. Las galvanostáticas en solución de electrodeposición, a 40°C para todas las  $J$  producen desplazamientos de potencial en el sentido positivo, o noble, de potenciales con lo que el material es mejor cuando se produce a 40 °C. Figuras 47, 48, 49.
3. Comparando los resultados de recubrimientos producidos sin partículas y con diferentes tipos de partículas, a diferentes temperaturas de electrodeposición, se encontró que el material es más protector con partículas de CSi, producido a 40°C a  $J = 8 \text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos, porque los potenciales evolucionan en éstas condiciones, a valores más positivos o nobles. Figura 50.
4. En muestras producidas a  $8 \text{Adm}^{-2}$  10 min a 30 °C con CSi, se intensifican las texturas y la fase presente es la  $\gamma$  (3,3,0), que es típica del Zn-Ni sólo, pasa de 1300 en unidades arbitrarias ua (sin partículas) a 1800 ua (con CSi). Puede atribuirse la intensificación de texturas, a una mejora en la resistencia del material porque hay mayor cantidad de cristales en una determinada orientación. Figura 51.
5. En iguales condiciones pero con partículas de alúmina, en los estudios de DRX, “la fase gama (3,3,0) presente en el Zn-Ni solo, se modifica a la fase eta (1,1,0) que tiene un máximo en 10  $\mu\text{m}$  de espesor, con tensiones compresivas, lo cual es beneficioso para el material, en el caso en que hubiera grietas”. Figura 51.

## CAPÍTULO 9

### Variables de proceso. Cambio de escala

#### 9.1 Comparación del Zn-Ni producido en el laboratorio y en Planta industrial

En base a las investigaciones en el laboratorio se adecuaron las condiciones de operación del proceso en INTI y en Planta. Se logró optimizar las variables de operación del proceso de producción del material de aleación. Se caracterizó el material de (Zn-Ni) obtenido por electrodeposición en medio ácido, en INTI y en la industria en la firma Dropur SA. Se comparan en adelante, los resultados obtenidos en el laboratorio (Figuras 11, 14, 15, 18) y los estudios del material obtenido en la Planta Industrial: los recubrimientos se obtuvieron a distintas densidades de corriente durante un tiempo de electrodeposición de 20 minutos. Las partículas de alúmina se usaron en una concentración en solución de 20 g/l. Las muestras utilizadas tenían una superficie de 1 dm<sup>2</sup>. Los valores medidos de contenido de Ni % tienen un error de  $\pm 10\%$  y las mediciones de los espesores con un error de  $\pm 10\%$  del valor medido en micrómetros.

##### 9.1.1 Influencia de las partículas presentes en el material (CSi y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

##### Planta | Muestras de 20 $\mu\text{m}$

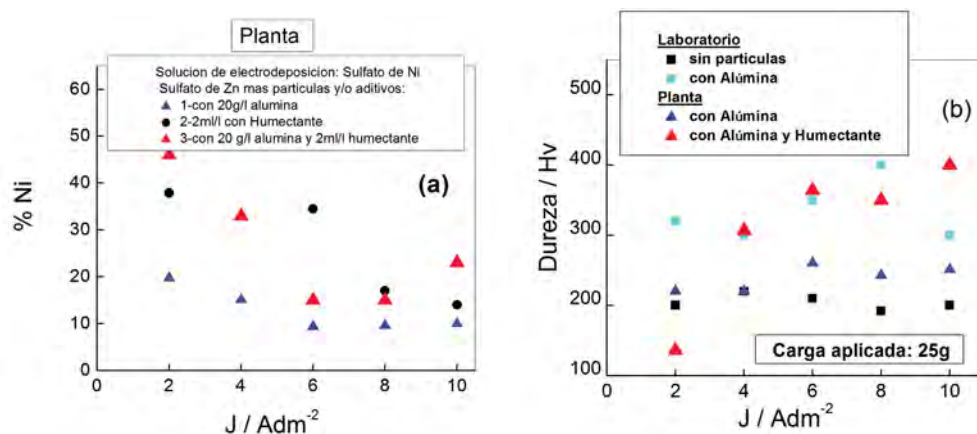


Figura 52(a) y (b). Recubrimiento obtenido por electrólisis a diferentes densidades de corriente  $J / \text{A dm}^{-2}$ , en solución de Sulfato de Ni 1M más Sulfato de Zn 1M más partículas y/o aditivos. Los valores que aparecen en las Figuras son (a) las concentraciones de partículas o aditivo y partículas + aditivo humectante, en solución durante la electrólisis. (b) Dureza vs j. Las micropartículas que se usaron son de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se comparan los datos de laboratorio y de la planta.

El humectante se usó como tensioactivo en la escala de planta. Los valores obtenidos son del orden del 15 % de Ni para una densidad de corriente  $j$  de  $8 \text{Adm}^{-2}$  para el caso de la utilización de alúmina y humectante ver la Figura 52(a).

Se adicionó el humectante (sulfosuccinato de amilo SSA, cuya identificación comercial es A62) porque tiene la función de minimizar la reacción del hidrógeno. Es así, porque compiten las dos reacciones: de electrodeposición y de reducción del protón a hidrógeno. La acción del Humectante A 62, es también de refinador de grano o de cristales y de endurecedor del recubrimiento de aleación, ver la Figura 52(b).

Las Durezas Vickers medidas son de 325 Hv a 350 Hv comparando resultados en laboratorio y en planta, a igual  $j$  de  $6 \text{Adm}^{-2}$  a  $10 \text{Adm}^{-2}$ . Las muestras se midieron en el recubrimiento en la cara expuesta (vista de arriba) y en corte. Se eligió para las determinaciones, una carga de 25 g porque el Ni es el metal más duro de la aleación Zn-Ni, y los nomogramas del equipo, indican para Ni esta carga.

En el inicio de las investigaciones, se probó a cada corriente, como eran los espesores y contenidos de Ni %, en tiempos de 20 minutos. Los valores obtenidos de espesores y contenido de Ni % con agitación mecánica y por aire, para todos los valores de  $J$ , son parecidos (ver la Figura 24). Aunque la microestructura en el material, es más refinada con agitación por aire (de-seable), se eligió agitación mecánica porque en el laboratorio y en la industria las condiciones son más controladas con éste tipo de agitación.

### 9.1.2 Composición del recubrimiento. Análisis de muestras por Microsonda EDX.

#### Agitación Mecánica

El espectro muestra el análisis semicuantitativo realizado mediante la Microsonda EDX, en una zona del recubrimiento de unos  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ .

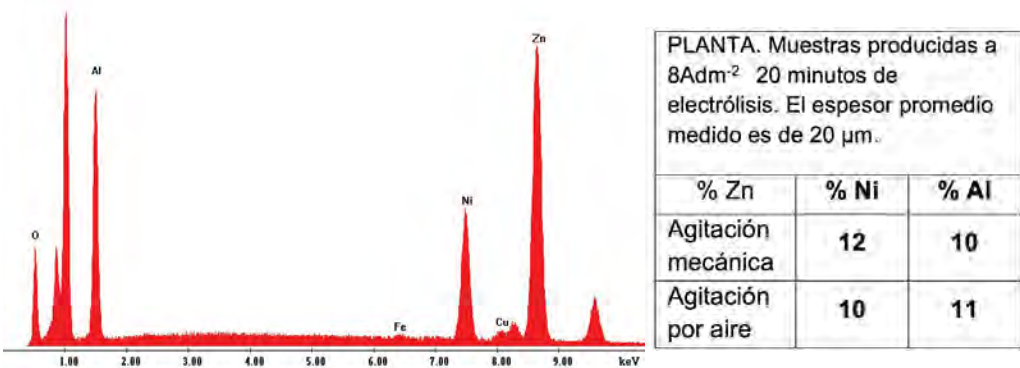


Imagen 63. Espectro correspondiente al análisis de las muestras con 20 micrones de espesor obtenidas en Planta en las que los elementos presentes en la zona analizada, son Zn, Ni y Al según los análisis por Microsonda EDX.

### 9.1.3 Muestras en corte obtenidas en el Microscopio Óptico

Se observan las Fotomicrografías de las muestras hechas en Planta. Se presentan los recubrimientos de Zn-Ni sobre acero 1010 usado como sustrato o metal de base.

Las muestras vistas en corte se observaron en el Microscopio Óptico. Las muestras fueron obtenidas en planta, con un espesor de 20 micrones.

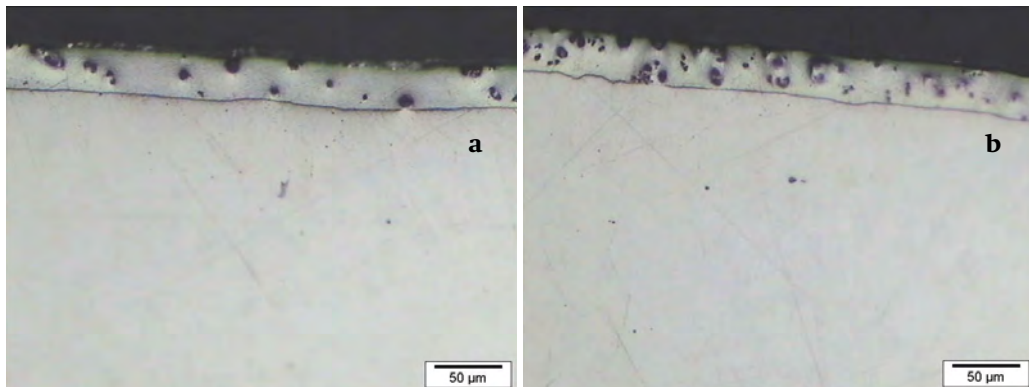


Imagen 64(a) y 64(b). Electrodeposición de Zn-Ni con partículas Alúmina (solución con 20 g/l) y aditivo Humectante SSA: Sulfosuccinato de Amilo, a A)  $8 \text{ Adm}^{-2}$  y 2)  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Agitación por Aire. Microscopio Óptico 200X. Las muestras se incluyeron en resina epoxi, fueron curadas y pulidas.

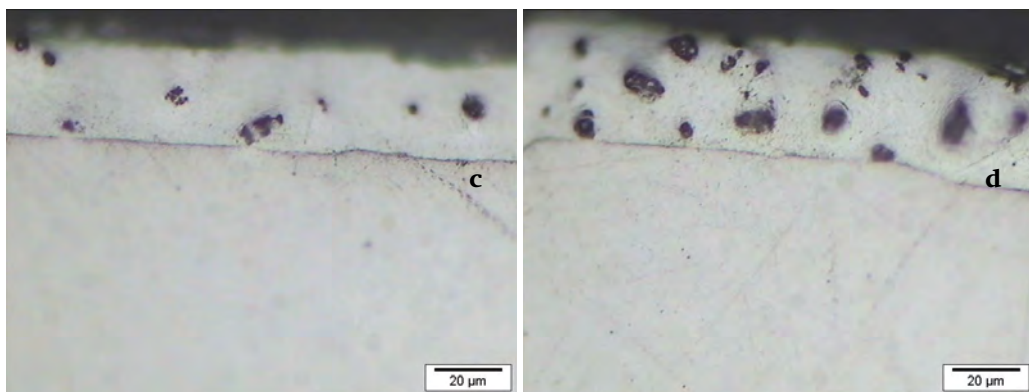


Imagen 64(c) y 64(d). Electrodeposición de Zn-Ni con partículas Alúmina (solución con 20 g/l) y aditivo Humectante SSA, 1)  $8 \text{ Adm}^{-2}$  y 2)  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Agitación por Aire. Microscopio Óptico 500X. Las muestras se incluyeron en resina epoxi, fueron curadas y pulidas.

Se confirma que en la Planta como en el Laboratorio, las partículas están uniformemente distribuidas en todo el recubrimiento de Zn-Ni con alúmina. La distribución uniforme asegura propiedades uniformes a lo largo del material.

### 9.1.4. Espesores y Contenido de Ni % en muestras con CSi

Se comparan los valores de los espesores y los contenidos de Ni de las muestras, a varias,  $J$  (densidades de corriente), del recubrimiento de Zn Ni y Zn-Ni con CSi obtenidos en la industria, con agitación mecánica. Los espesores en la Figura 53(a), varían en  $\pm 10\%$ ,  $\pm 1,5 \mu\text{m}$ , a todas las densidades de corriente,  $J$ . Las diferencias en los valores medidos de contenido de Ni también están dentro del error del 10 por ciento.

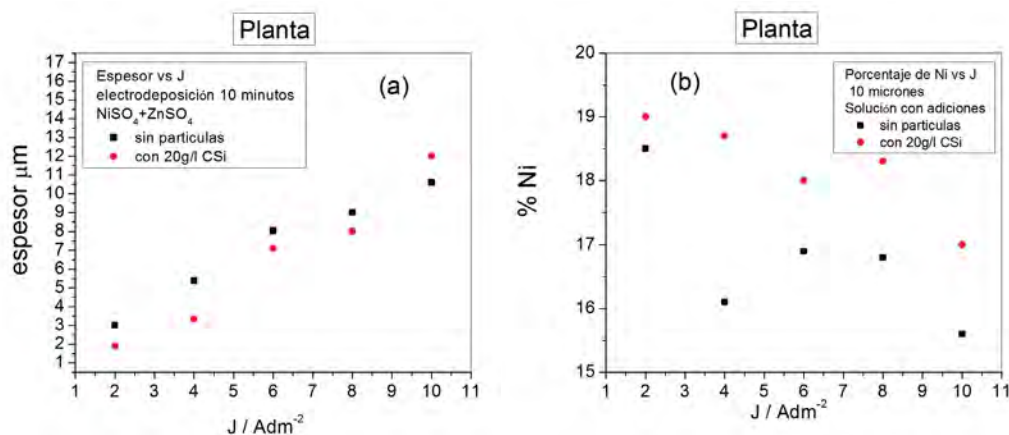


Figura 53(a) y (b). Planta. Electrodeposición de Zn-Ni con partículas de CSi (solución con 20 g/l) y sin partículas, a densidades de corriente crecientes de:  $2 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $4 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $6 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $8 \text{ Adm}^{-2}$ ,  $10 \text{ Adm}^{-2}$ . Agitación mecánica. 10 min de electrodeposición a) espesor vs  $j$ , b) Contenido de Ni % vs  $j \text{ Adm}^{-2}$ .

El contenido de Ni en planta es de 16 al 19%, en ausencia y presencia de partículas. A un valor de  $j$  de  $8 \text{ Adm}^{-2}$  el promedio es de 17% y con CSi 20g/l es 18%. Los porcentajes de Ni aumentan notablemente en la Planta respecto de los valores en el Laboratorio de 12-13% (espesores ensayados de  $20 \mu\text{m}$ , Figura 1). Por eso, en las muestras de Zn-Ni en Planta, los porcentajes mayores de contenido de Ni pueden justificarse por el aumento de transferencia de materia. Además porque en el espesor de 10 micrones se mejora el recubrimiento (aumenta RTC, Figura 33(a), 33(b), 33(c) ya que en este espesor se intensifican las texturas de la gama (3,3,0) ver en la Figura 54, la intensidad de texturas vs espesor a  $10 \mu\text{m}$  con CSi.

Además, en espesores de 10 micrones, se producen mayores valores de RTC y IZI con CSi, que se atribuye a un material más resistente a la corrosión, ver las Figuras 36(f) y 36(g). Además cuando el espesor es de 10 micrones, se desplazan los potenciales en las Curvas de Polarización a valores más positivos con CSi, (ver la Figura 26(a)) respecto de los potenciales en las Curvas de polarización de Zn-Ni, sin partículas, el material es más noble.

En la Figura 1(a), a cada J, el contenido de Ni (%) aumenta cuando se adicionan partículas, lo que indica un material más resistente contra la corrosión. En la Figura 1(b), el potencial se desplaza a valores más positivos con CSi respecto del potencial de Zn-Ni solo, sin aditivos y sin partículas.

### 9.1.5 Estudios de Difracción de Rayos X, en muestras obtenidas a distintas J de deposición

Se muestran los resultados para el caso del material de Zn-Ni con CSi (partículas 20g/l).

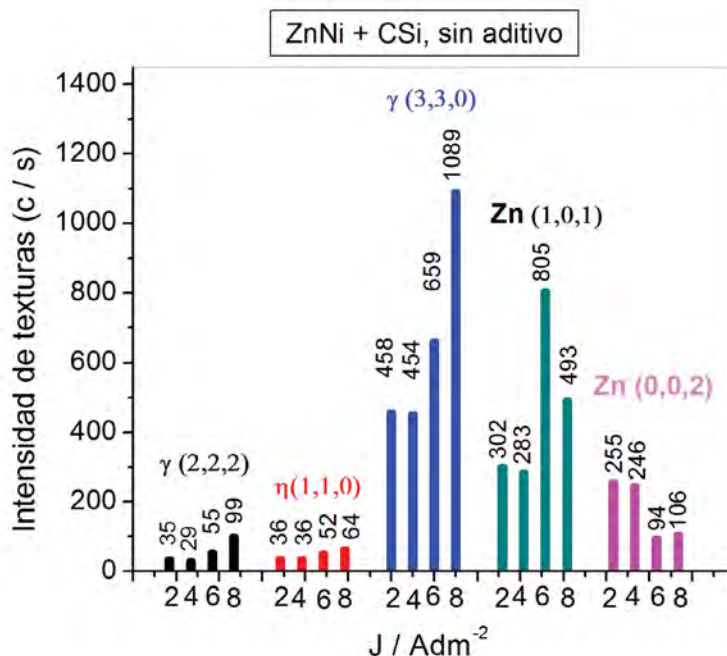


Figura 54. Planta: Difracción de rayos X. Intensidades de texturas vs J. Muestras de Zn-Ni + CSi.

En la Figura 54, se observa la intensidad de texturas medidas por Difracción de rayos X, en cada una de las orientaciones. La intensidad de las texturas de la orientación gama (3,3,0) es de 1089 para 8Adm<sup>-2</sup>. Dicha intensidad es más alta que para otras densidades de corriente de 2, 4, 6 A dm<sup>-2</sup>. Esto significa, que en el Zn-Ni en la presencia de CSi, la fase gama (3,3,0) tiene más cristales de Zn-Ni en la orientación gama (3,3,0). Se refuerzan las texturas típicas del Zn-Ni, además son mayores los valores de RTC con CSi (Figura 55(b)) respecto de los valores sin partículas. Además con CSi en el recubrimiento hay un mayor contenido de Ni (ver Figura 53), y mayor resistencia del material contra la corrosión, en ésta condición (8A 10 min).

## 9.2. Diagramas de Nyquist y de Bode que caracterizan al material de Zn-Ni + CSi en distintos medios

En la Figura 55 se observa cómo influyen los distintos medios de estudio por EIS.

Se cumple que en Zn-Ni + CSi es muy alta la resistencia contra la corrosión del material en muestras preparadas en la planta como se ha visto en el transcurso del trabajo.

La calidad del material disminuye, a bajas frecuencias, siendo mayor en medio de bórico a pH 9,2, respecto del desempeño en los otros medios (de sulfatos y de cloruros). En cada medio el mecanismo de disolución es diferente.

En medio de bórico la resistencia del material es alta, el valor medido es del orden de 106 KO, en medio de sulfatos es de 20000  $\Omega$ , y en medio de cloruros es de 200  $\Omega$ , ver la Figura 55(c). En medio de bórico borato, ver la Figura 55(d) (curva negra), el valor del ángulo es alto y se mantiene cuasi estacionario, en un rango amplio de frecuencias.

En medio de bórico borato y de sulfatos el material mantiene su calidad mientras el IZI se mantiene alto, Figura 55(c). En ésta misma figura, los procesos que ocurren en cada medio, no se diferencian claramente, en medio de sulfatos (curva roja) o en medio de cloruros (curva azul).

En la Figura 55(c), medio de sulfatos los valores medidos de módulo de Z vs Frecuencias, son del orden de 20000  $\Omega$  y siguen una curva típica, y en medio de cloruros se delinean dos procesos, dos círculos uno a continuación de otro, de unos 200  $\Omega$ , el mecanismo que ocurre es de Disolución y luego la difusión a través de una película.

En el Diagrama de Bode j, Ángulo vs Frecuencia, se obtiene información complementaria a la del Bode IZI de la evolución del proceso en cada medio. En la Figura 55(d), el ángulo es mucho mayor en medio de bórico borato a pH 9,2, y se mantiene constante en un rango amplio de frecuencias, lo que indica que el material es mucho mejor porque el valor de IZI es alto en tiempos largos. En el diagrama de Bode ángulo, ver la Figura 55(d), es importante indicar que el proceso de disolución se adelanta en medio de cloruros (comienza a unos 20000 Hz) y luego comienzan los procesos en sulfatos y en bórico. En medio de cloruros se observan dos picos (el primero que llega a un ángulo de 60° y el segundo que alcanza a los 10°). Son dos procesos, es un pico a continuación del otro, cada uno de los cuales corresponde a un proceso. En el segundo pico a tiempos largos o bajas frecuencias, comienza el proceso difusional. En el material en medio de cloruros, Figura 55(d), comienza a aumentar el ángulo (y el módulo de Z, ver la Figura 55(c)) luego disminuye el ángulo y comienza el segundo círculo, donde ocurre disolución más difusión. El material en cloruros falla antes, que en sulfatos y en bórico a frecuencias más altas o tiempos cortos.

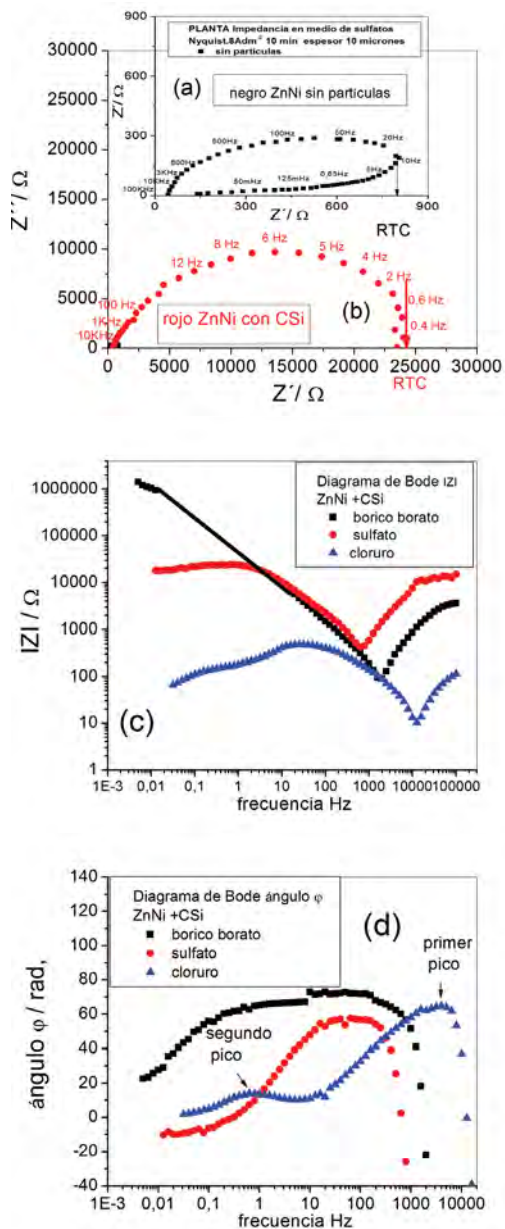


Figura 55. Planta. Diagrama de Nyquist a) sin b) con partículas de CSi. Comparación del comportamiento del material en distintos medios: Zn-Ni con CSi. c) Diagrama de Bode  $|Z|$  y d) Diagrama de Bode ángulo en el medio de bórico, de cloruros, y de sulfatos.



## CONCLUSIONES

### En Zn-Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Debido que en las condiciones de trabajo compiten las reacciones electrodeposición con la evolución de hidrógeno, el humectante se adiciona para que actúe como tensioactivo, como refinador de grano y también como endurecedor. Por eso, en Planta industrial se logran valores de 15 % de Ni y durezas de 350 Hv en soluciones de Zn-Ni con alúmina en muestras producidas a 8Adm<sup>-2</sup> y 10 min. Figura 52.

### En Zn-Ni + CSi.

2. Se encontró por Difracción de Rayos X que en Zn-Ni + CSi, se refuerzan las texturas (Figura 54) en muestras hechas a 8Adm<sup>-2</sup> 10 min lo que está en concordancia con mayores valores de RTC de 25000 Ω en medio de sulfatos y mayores valores de RTC en presencia de cloruros. Figura 33. Las galvanostáticas tienen valores muy positivos de potenciales, muy nobles, en presencia de CSi a 40 °C Figura 47. Las microestructuras en Planta, las microestructuras de Zn-Ni con CSi (20g/l), Figura 38. en muestras producidas en esas mismas condiciones son de grano refinado.
3. La técnica de impedancia permite obtener información bastante completa sobre el desempeño de cualquier material metálico o aleación electrodepositada o no.
4. La técnica de Impedancia EIS, se ha aplicado exitosamente para evaluar la calidad del material de aleación de Zn-Ni con o sin partículas, en presencia o ausencia de aditivos. Los estudios se hicieron en medio de bórico borato, de sulfatos y de cloruros.
5. En el material de Zn-Ni más CSi el desempeño contra la corrosión es mucho mejor que el Zn-Ni solo sin partículas en medio de sulfatos. El valor de la Resistencia de Transferencia de Carga, RTC, que indica cuanto protege el material sse modifica de 900 ohm (sin partículas) a (25000-27000) ohm (con CSi) en medio de sulfatos.

<sup>1</sup> Mahmud Z. Paulo T. Gordillo, J.M. N. 2012. Efecto del agregado de partículas cerámicas en la composición de la aleación de Zinc Niquel. In. XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Electroquímica (pp. 2-3). Fortaleza. Brasil.

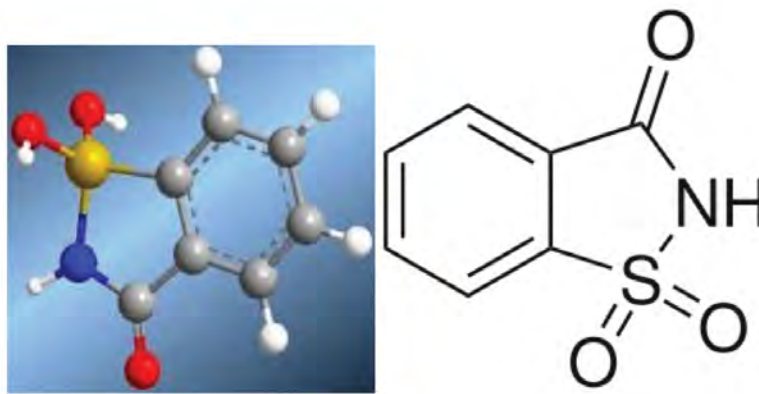
## CAPÍTULO 10

### Variables de proceso. Aditivo sacarina

---

#### 10. Influencia de la sacarina en la calidad del ZnNi

La sacarina se usa en la galvanoplastia, como aditivo refinador de grano y abrillantador, de los recubrimientos, para varios procesos de electrodeposición. Es una amida o-sulfobenzoica que resiste altas temperaturas y ambientes ácidos.



Fórmula estructural de la sacarina.

---

En la Figura 56, se muestra que hay un contenido máximo de aditivo sacarina de  $1,2 \times 10^{-4}$  M, porque a mayores concentraciones, disminuye el contenido de Níquel y por lo tanto, la resistencia a la corrosión. En la Figura 56(b), se ve que a densidades de corriente  $J$  bajas, la presencia de partículas de CSi más aditivo sacarina, no influyen considerablemente en el valor del espesor. Mientras que las partículas y el aditivo, a  $J$  altas de  $6$  u  $8 \text{ Adm}^{-2}$ , influyen intensamente en el espesor.

## 10.1 Influencia de las partículas y el aditivo sacarina (en el porcentaje de Níquel y el espesor).

### Laboratorio 10 micrones

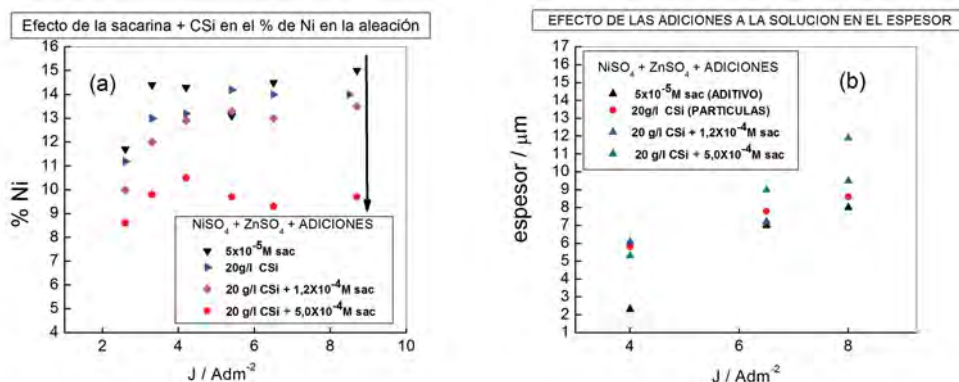


Figura 56. a) Contenido de Ni vs J en ZnNi con CSi más aditivo sacarina que se agrega a la solución de electrodeposición. b) Espesor vs J para diferentes composiciones de la solución.

En los casos en que el ZnNi tiene sacarina, el producto es mejor porque con aditivo cambia la microestructura del material. La microestructura de grano fino lograda en el material, es buscada porque se sabe que así se consigue una mayor resistencia contra la corrosión. Se comprobó que el aditivo sacarina se incorpora al recubrimiento de ZnNi. En el recubrimiento, en el análisis por Microsonda EDX, se encontraron azufre (S) y sodio (Na).

## 10.2 Influencia de la sacarina. Estudios de corrosión del ZnNi + CSi

Las muestras se prepararon galvanostáticamente en planta a J igual a 8Adm<sup>-2</sup> durante 10 minutos porque como ya se expresó se refuerzan las texturas, determinaciones por difracción de rayos X.

### 10.2.1 Influencia de la sacarina en la corriente de corrosión $j_0$

Las curvas de polarización de la Figura 57 muestran que  $j_0$  (corriente de corrosión) se incrementa aproximadamente un orden de magnitud, cuando la concentración de sacarina se incrementa en la deposición de ZnNi + CSi. Por otra parte, se observa un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores negativos en concentraciones de sacarina de 5x10<sup>-4</sup>M, lo que significa que el material es menos protector en esa concentración de sacarina.

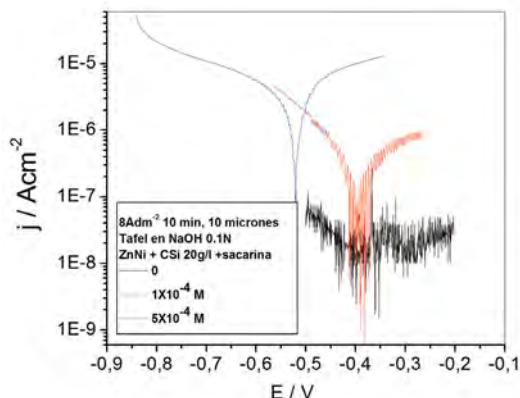


Figura 57. Curvas de polarización en medio de ZnNi + CSI sin sacarina, con  $1 \times 10^{-4}$  M de sacarina, con  $5 \times 10^{-4}$  M de sacarina con buffer bórico borato, pH 9,2. Velocidad de barrido  $v = 1 \text{ mV/s}$ .  $10 \mu\text{m}$  de espesor.

### 10.2.2 Influencia de la sacarina. Estudios de corrosión por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) del ZnNi + CSI

Las Figuras 56(a) y 56(b) indican que por encima de cierta concentración del aditivo  $1,2 \times 10^{-4}$  M, el material es menos protector.

Los recubrimientos de ZnNi + CSI obtenidos usando soluciones en ausencia de sacarina muestran un valor de RTC alto de 25000 ohm – Figura 33(a) –. Mientras que en soluciones con concentraciones bajas del aditivo (sacarina de  $1,2 \times 10^{-4}$  M) los RTC disminuyen poco. La microestructura es mejor en los casos en que decrece el tamaño de los cristales, como se puede ver en la Figura 61.

Cuando se usan concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  M, disminuye marcadamente la resistencia del material contra la corrosión: ver los valores en el Diagrama de Nyquist donde RTC baja a 8000 ohm y también en el Diagrama de Bode, de la Figura 54(b) donde disminuyen los valores del módulo de Z. Esta técnica de impedancia confirma los resultados del contenido de Ni en el material que disminuyen notablemente bajando de 13% a 9% (para concentraciones de  $1 \times 10^{-4}$  M y de  $5 \times 10^{-4}$  M, respectivamente) obtenidos por fluorescencia de rayos X –Figura 56(a)–. Además están de acuerdo con los resultados de las curvas de polarización en las que la corriente de corrosión  $j_0$ , aumenta en por lo menos, un orden de magnitud y pasan de  $2 \times 10^{-7}$  a  $2 \times 10^{-6}$   $\text{Acm}^{-2}$  para concentraciones de sacarina mayores que  $1 \times 10^{-4}$  M (ver Figura 57).

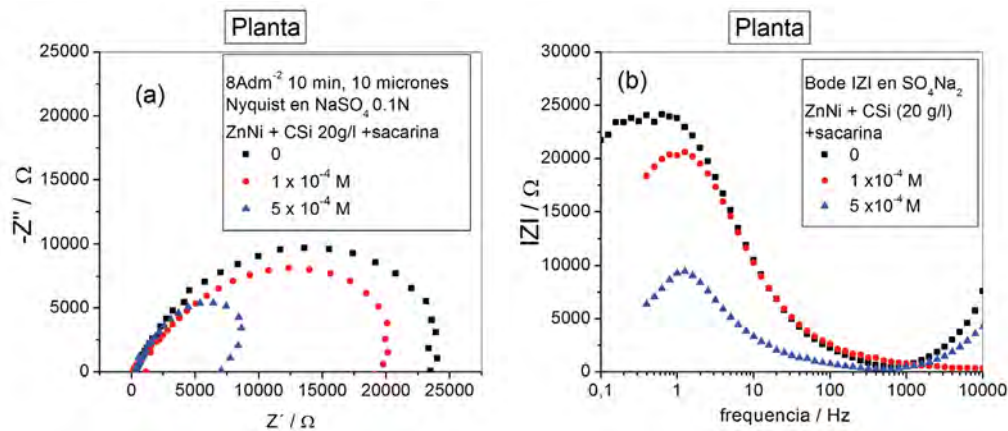


Figura 58(a) y (b). Curvas obtenidas por EIS en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, pH 6,0. El barrido se hizo potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, ECA, en un rango de frecuencias desde 100 KHz a 5mHz. Las muestras se obtuvieron por electrólisis en solución de electrodeposición de ZnNi +CSI (20g/l) + sacarina: 0 (cuadrados),  $1,2 \times 10^{-4}$  M sacarina (círculos),  $5,0 \times 10^{-4}$  M (triángulos). (a) Diagrama de Nyquist  $Z'$  (componente real) vs  $Z''$  (componente imaginaria); (b) Diagrama de Bode  $|Z|$  vs frecuencia.

### 10.3. Intensidad de texturas de la sacarina en muestras de ZnNi más CSI + sacarina

Se estudiaron las texturas para conocer si la sacarina modifica las intensidades de texturas respecto del caso de ZnNi con CSI. Los resultados se presentan en la Figura 59.

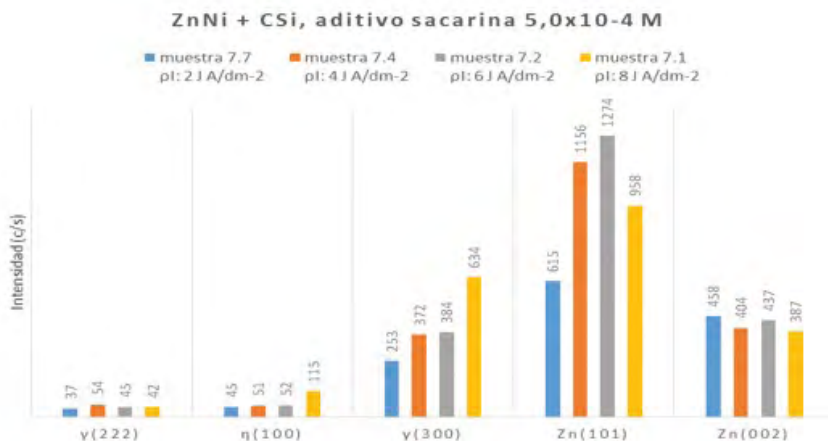


Figura 59. Obtención de las intensidades de texturas vs J de electrólisis, obtenidas por difracción de rayos X para muestras con sacarina en altas concentraciones.

Los valores comparados de las intensidades de texturas disminuyen con sacarina (ver las Figuras 54 y 59). La Figura 60 indica el resumen de intensidades vs  $J$  de electrodeposición en ZnNi + CSi + sacarina en concentraciones crecientes. Teniendo en cuenta que las intensidades de texturas dan una pauta cuantitativa de la presencia de cada fase, según las densidades de corriente de trabajo (electrodeposición).

Considerando los resultados de texturas por difracción de rayos X, DRX (Figura 54), de ZnNi más CSi y ZnNi + CSi +  $5 \times 10^{-4}$  M sacarina, (Figura 59) se puede decir que ocurre una disminución de la intensidad de texturas. El valor de las intensidades medido, en la fase gama (3, 3, 0), típica del ZnNi, es de 634 en muestras obtenidas a  $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ . Esto quiere decir que con sacarina en altas concentraciones, en ZnNi más CSi, hay menos cristales en la orientación gama (3,3,0) respecto del ZnNi + CSi (Figura 54). Estos resultados están relacionados con los resultados por EIS en los que en ZnNi + CSi + sacarina en concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  M disminuyen los valores de RTC (ver la Figura 58). A la vez, la intensidad de texturas Zn (0, 0, 2) típicas del Zn aumentan notablemente respecto del caso de ZnNi + CSi. Los valores de intensidad del Zn (0, 0, 2) pasan a ser de 106 en (ZnNi + CSi, en la Figura 54) a 387 (ZnNi + CSi +  $5 \times 10^{-4}$  M sacarina) en la Figura 59.

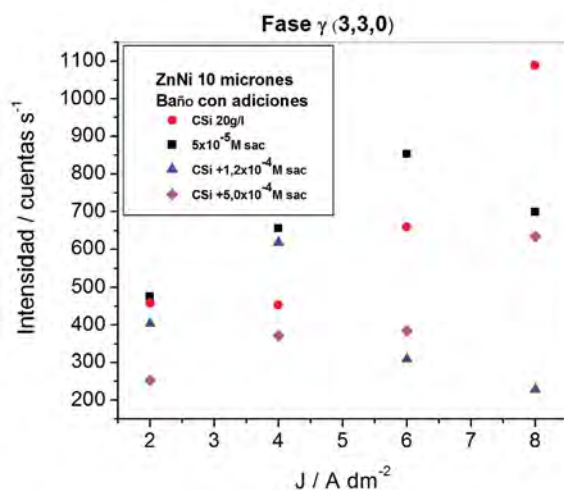


Figura 60. Intensidades de texturas vs  $j$ , de la fase  $\gamma$  (3, 3, 0) obtenidas por DRX en presencia de partículas y aditivo sacarina. 10  $\mu\text{m}$  de espesor.

La Figura 60 resume cómo influye la presencia de partículas y aditivos en la intensidad de texturas. En densidades de corriente bajas, de  $2 \text{Adm}^{-2}$ , son más altas las intensidades de texturas con valores de 400 c/s en todos los casos, salvo para ZnNi + CSi +  $5 \times 10^{-4}$  M de sacarina. En  $4 \text{Adm}^{-2}$  en ZnNi + CSi +  $1,2 \times 10^{-4}$  M sacarina, las intensidades son altas. A densidades de corrientes más altas de  $6 \text{Adm}^{-2}$  u  $8 \text{Adm}^{-2}$  las intensidades se modifican en forma considerable. A  $8 \text{Adm}^{-2}$ , las más altas intensidades de texturas se logran con CSi solo y prevalecen las características de fase  $\gamma$  (3, 3, 0) típica del ZnNi. La sacarina en concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  M, tiene valores bastante altos a  $8 \text{Adm}^{-2}$  con Intensidades 600 c/s.

<sup>1</sup> Mahmud, Z., Gordillo, G., Gassa, L. Efecto de la concentración de la tiourea en electro-deposición de cinc. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Córdoba, 2011.

<sup>2</sup> Mahmud, Z. A. et al. Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. Procedia. Materials Science, Vol 9. 377-386. 2015.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001911>

<sup>3</sup> Byk, T.V. Gaevskaya, and L. S. Tsybul'skaya. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. Surf. Coatings Technol, vol. 202, no. 24, pp. 5817-5823. 2008.

<sup>4</sup> Mahmud, Z. A., Míngolo, N. y Gordillo, G. Efecto de la textura de electrodepósitos de Zinc en acero sobre su resistencia a la corrosión. Avances en Ciencias e Ingeniería. VOL. 1 (3), pp. 15-25. 2010.

## CONCLUSIONES DE LA RELACIÓN ZnNi + CSI + SACARINA

1. El material de ZnNi + CSI con alta concentración de sacarina, al tener altos valores de intensidades de texturas, de la fase  $\gamma$  (3, 3, 0), tiene las características típicas del ZnNi, con lo cual es protector.
2. En el laboratorio, disminuye el contenido de Ni en la aleación para concentraciones altas de sacarina  $5 \times 10^{-4}$  M en solución de electrodeposición, lo cual podría ser adverso para las características del material. Los valores medidos bajan de 14 % a 10 %, aunque es importante tener en cuenta, en las diferencias, el error obtenido en la medición del 10 %.
3. En la planta, el material obtenido de ZnNi + CSI tiene, en los estudios de SEM, una microestructura de grano fino con lo que aumenta la calidad y el brillo del recubrimiento –Figura 38–. Es importante señalar que en muestras producidas galvanostáticamente a  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante diez minutos, en el ZnNi más CSI más sacarina  $5 \times 10^{-4}$  M, se produce un refinamiento de grano –ver la Figura 65–.
4. En la planta cuando se usa una concentración de aditivo sacarina de  $5 \times 10^{-4}$  M, aumentan las corrientes de corrosión en las curvas de polarización. A la vez cuando aumenta la concentración de sacarina en el material, baja el valor de RTC por EIS, y disminuye el módulo de Z, IZI a frecuencias bajas –Figuras 57 y 58 –.
5. Los valores de texturas (intensidades en unidades arbitrarias en cuentas/seg) disminuyen marcadamente con sacarina –ver las Figuras 54, 59, y 60–.

6. Se recomienda utilizar sacarina en concentraciones en que el grano es más fino y tiene altos valores %Ni en la aleación. Concentraciones mayores de sacarina que  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$  no son convenientes.

## 10.4 Variables de proceso: Sacarina + $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 10.4.1 Espesor y contenido de Ni

Es muy importante la adición de sacarina tanto con partículas de CSi como de alúmina, porque se modifica la microestructura del recubrimiento, lo que redunda en mejores propiedades contra la corrosión para concentraciones adecuadas del aditivo. En el ZnNi + alúmina + sacarina, igual que para el caso de ZnNi + CSi + sacarina, hasta una cierta concentración de sacarina los valores de contenido de Ni tienen un porcentaje de Ni alto, lo que es deseable porque el material es más inerte. La concentración máxima de sacarina en la solución de electrodeposición es de  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$ , si las concentraciones de sacarina superan ese valor disminuyen los contenidos de Ni en el recubrimiento, lo que va en desmedro de la calidad del ZnNi + CSi –Figura 56(a)– y de ZnNi +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –Figura 63(b)–.

### Laboratorio | 10 MICRONES

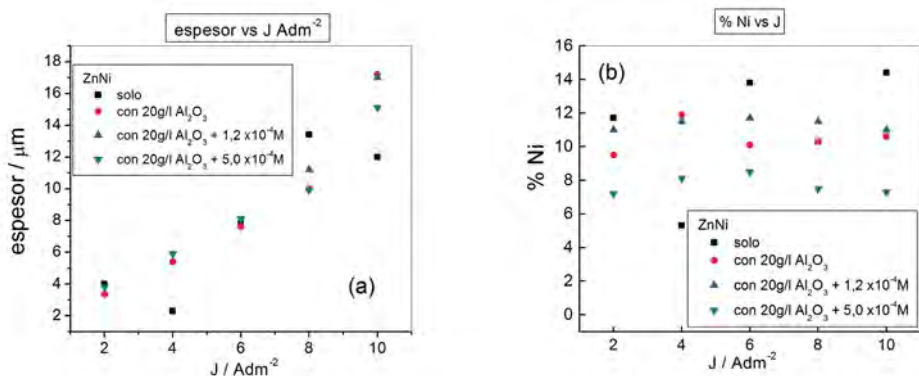


Figura 61(a) y (b). Laboratorio. ZnNi más alúmina a) Espesor vs J para diferentes composiciones de la solución con alúmina 20g/l y sacarina de  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$  a  $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$ . b) Contenido de Ni vs J en ZnNi con CSi más aditivo sacarina entre  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$  a  $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$ .

A  $8 \text{Adm}^{-2}$  que es la densidad de corriente, J seleccionada –Figura 61(a)–, los valores de espesores no varían en forma apreciable, con la diferente composición de la solución y luego del recubrimiento. Se observa que los valores máximos de sacarina a usar para el ZnNi con alúmina son del orden de  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$  en los que el porcentaje de Ni es de aproximadamente 12 %.



## 10.4.2. Curvas de Polarización

### 10.4.2.1 ZnNi + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + sacarina. J de electrólisis crecientes

La curva de polarización en esta concentración de  $1,2 \times 10^{-4}$  M de sacarina, se desplaza en el sentido positivo (noble) de potenciales (el material es más protector). Ver –Figura 62(d)–.

Curvas de polarización en el ZnNi + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + aditivo sacarina. Laboratorio.

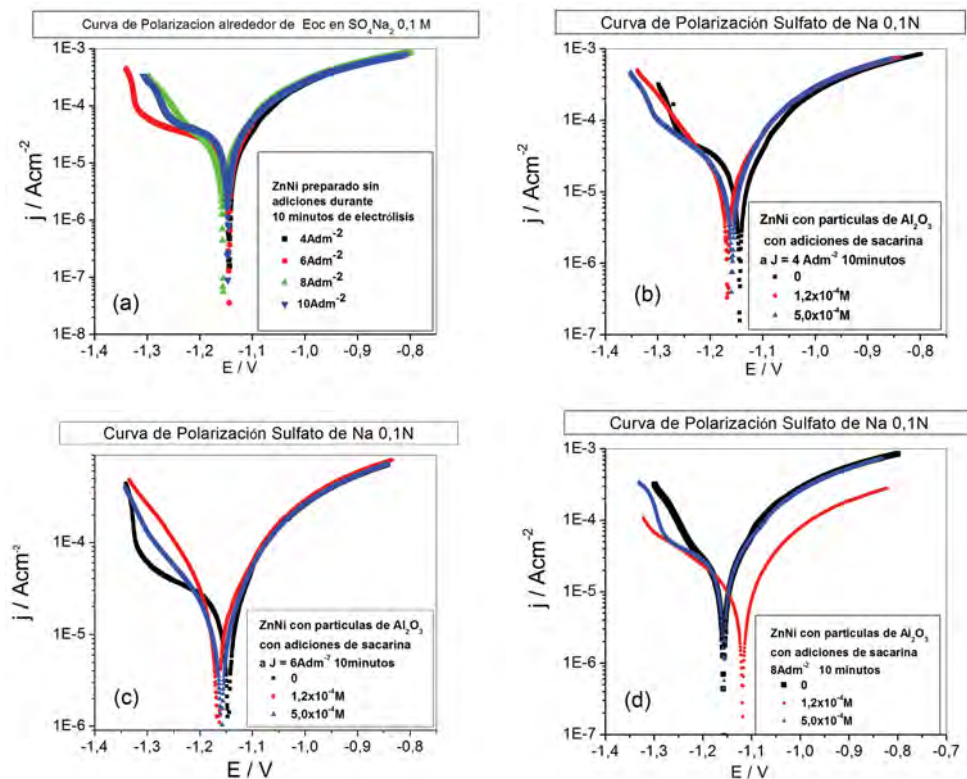


Figura 62(a), (b), (c) y (d). Influencia de la sacarina y las corrientes de proceso de electrólisis J. Curvas de polarización realizadas en muestras con ZnNi más alúmina. Corrientes de corrosión obtenidas: a) ZnNi más alúmina a diferentes J sin aditivo. b) 4Adm<sup>-2</sup> a distintas concentraciones de sacarina. c) 6Adm<sup>-2</sup> a distintas concentraciones de sacarina. d) 8Adm<sup>-2</sup> a distintas concentraciones de sacarina, ZnNi + alúmina + sacarina, 10 minutos de electrólisis, 10 µm de espesor para comparar las corrientes de corrosión, en medio de sulfato de sodio 0,1 N, pH 6, desde -150 mV a +150 mV a v = 1mVs<sup>-1</sup> respecto del Potencial de Circuito Abierto (ECA). Es el potencial con los electrodos conectados, sin pasaje de corriente.

Asimismo, para 8Adm<sup>-2</sup>, las curvas de polarización roja a  $1,2 \times 10^{-4}$  M y la azul con  $5 \times 10^{-4}$  M de sacarina, en potenciales catódicos, muestran una disminución de corriente a cada potencial, que es debida a la adsorción de la sacarina a esos potenciales. En todas las curvas se usó como medio de estudio el sulfato de sodio, pH 6.

Los valores de  $J$  de corrosión son altos con sacarina (ver los resultados en la tabla 3), aunque la sacarina, favorece a la microestructura. Se refina el grano tanto en muestras de Laboratorio como en las muestras preparadas en iguales condiciones de la industria. Por lo tanto, el material es más resistente contra la corrosión, Figura 67, microestructuras de (ZnNi + alúmina + sacarina en concentraciones crecientes).

En las curvas de polarización, los barridos de potencial se hicieron a velocidades bajas, como se hace siempre, en muestras de ZnNi con alúmina incorporada.

Las corrientes de corrosión fueron medidas en muestras obtenidas en el laboratorio y tienen valores similares para todos los casos (ver las curvas de polarización). Los valores de  $j$  de corrosión dan idea de cuánto protege el material (ver la tabla 3), en la misma se comparan materiales producidos a distintas  $J$  con alúmina y sacarina.

A  $8 \text{Adm}^{-2}$ , en ZnNi + Alúmina con la adición  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$  de sacarina se obtiene un desplazamiento en el sentido más positivo o noble de potenciales.

A  $8 \text{Adm}^{-2}$  y potenciales muy catódicos en las curvas CP, se observan iguales corrientes medidas con sacarina (curvas roja y azul). Este hecho puede atribuirse a una adsorción de la sacarina a las dos concentraciones estudiadas.

Los resultados de la Figura 58(d) se comentan en la tabla 3:

Tabla 3. Efecto de la sacarina en la calidad del material. Curvas de polarización en muestras de laboratorio. Barrido desde -150 mV a + 150 mV a  $v = 1 \text{mVs}^{-1}$  respecto del Potencial de Circuito Abierto (ECA). Solución en medio de sulfato de sodio 0,1 N, pH 6.

<b>Corrientes de corrosión medidas <math>j / \mu \text{Acm}^{-2}</math>. Electrólisis 10 min</b>			
<b>ZnNi + alúmina 20 g/l + sacarina en concentraciones crecientes (Figura 62)</b>			
Densidad de corriente $J \text{Adm}^{-2}$	4 $\text{Adm}^{-2}$	6 $\text{Adm}^{-2}$	8 $\text{Adm}^{-2}$
Sin aditivo. <b>Figura 58(a)</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
Con sacarina	<b>10</b> <b>Figura 62(b)</b>	<b>10</b> <b>Figura 62(c)</b>	<b>10</b> <b>Figura 62(d)</b>

\*\* En cada densidad de corriente  $J$  de electrodeposición (4, 6, 8  $\text{Adm}^{-2}$ ) cuando al ZnNi se le adiciona sacarina, las corrientes de corrosión medidas  $j$ , son similares (la diferencia entre una y otra  $j$  de corrosión son menores que un orden de magnitud). Por lo tanto, no hay diferencias significativas sin aditivo o con sacarina.

#### 10.4.2.2. Curva de polarización en el ZnNi + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + sacarina. Planta

Curvas de polarización en muestras de planta obtenidas con partículas de alúmina y sacarina

Estas experiencias se hicieron para determinar las corrientes de corrosión en las muestras obtenidas en la industria con las mismas condiciones de la Figura 58(d). La idea fue comparar la calidad del material producido en el proceso de laboratorio y en el material de Planta, una vez realizado el cambio de escala.

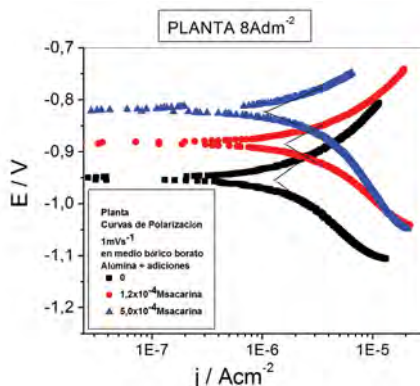


Figura 63. Planta. Curvas de polarización en medio de ZnNi + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Negro: sin sacarina; rojo: con  $1,2 \times 10^{-4}$  M de sacarina; azul: con  $5,0 \times 10^{-4}$  M de sacarina en buffer bórico borato, pH 9,2. Velocidad de barrido  $v = 1 \text{ mV/s}$ .  $10 \mu\text{m}$  de espesor.

Las corrientes de corrosión varían entre  $j = 1 \mu\text{Acm}^{-2}$  y  $j = 2 \mu\text{Acm}^{-2}$  (las diferencias son menores que un orden de magnitud). Lo más importante, es el desplazamiento de unos 135 mV de los potenciales de corrosión en el sentido noble, en el ZnNi + alúmina + adición de sacarina en una concentración de  $5,0 \times 10^{-4}$  M, respecto del caso sin sacarina. El material es mejor en estas condiciones. Es sustancial tener en cuenta que en el producto de planta se emplea para su elaboración, además de ZnNi más partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sacarina, además del aditivo tensioactivo SSA denominado comercialmente “Humectante SSA”. Su composición química es Sulfosuccinato de Amilo y según el proveedor se usa en una concentración de 0,2 ml/l de solución de electrodeposición).

### 10.4.3. Estudios de Corrosión por EIS en ZnNi con adiciones de alúmina y sacarina

#### Laboratorio | 10 micrones

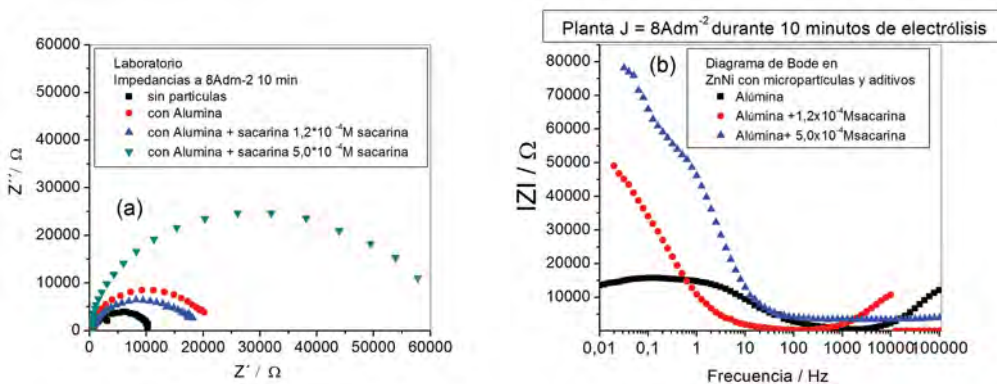


Figura 64(a) y (b). Diagramas de impedancia realizados en el recubrimiento ZnNi con ( $20\text{g/l Al}_2\text{O}_3$ ) después de la electrodeposición a  $8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos. Espesor de  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Todas las impedancias se hicieron a en solución de buffer bórico-borato a pH 9,2; potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencias indicado en la Figura. a) Laboratorio: diagrama de Nyquist. b) Planta: Bode  $|Z| \Omega$  vs frecuencia / Hz.

Adicionando sacarina en concentraciones de  $1,2 \times 10^{-4}\text{M}$  en el ZnNi con alúmina la Resistencia de Transferencia de Carga (RTC) es en la Figura 64(a) ( $\sim 20000\text{ }\Omega$ , curva roja) y se mantiene prácticamente en un valor parecido de ( $\sim 18000\text{ }\Omega$ , curva azul sacarina  $1,2 \times 10^{-4}\text{M}$ ). Es decir, se mantiene dentro de un 10%, que es el error en la medición. En presencia de alúmina y sacarina en una concentración de  $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  aumenta notablemente la RTC a un valor de  $70000\text{ }\Omega$  (en experimentos de laboratorio). En las muestras de laboratorio con sacarina ( $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) mejora la calidad porque RTC aumenta (curva oliva, RTC  $75000\text{ }\Omega$ ). La tendencia es la misma que para el caso de las muestras producidas en planta, Figura 64(b), con sacarina en igual concentración ( $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) aumenta la resistencia de transferencia de carga (curva roja, RTC  $50000\text{ }\Omega$ ) a valores de (curva azul, RTC  $80000\text{ }\Omega$ ) con el mismo espesor de  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

### 10.5 Efecto del aditivo sacarina en el ZnNi con partículas

Normalmente los aditivos orgánicos como la sacarina se adicionan, en concentraciones muy bajas, a las soluciones de electrodeposición para su incorporación al recubrimiento. Se hace porque permiten obtener una microestructura con mayor protección contra la corrosión. A veces concentraciones mayores a pocos  $\text{mg/l}$ , producen una microestructura cuyas características no son las que se necesitan para que el material resista a la corrosión.

### 10.5.1. Efecto de la sacarina en la microestructura del material

#### Laboratorio | 10 micrones

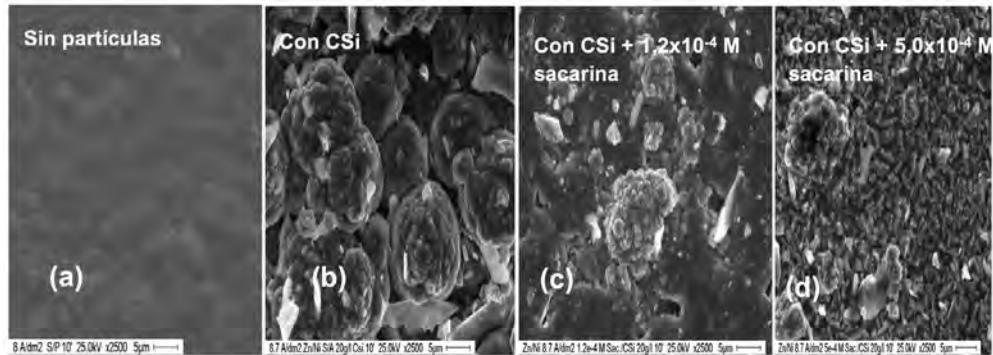


Figura 65(a), (b), (c) y (d). En las fotomicrografías se observan cúmulos de cristales que constituyen granos en tres dimensiones que se achican en el caso de adicionar sacarina, igual que en las fotos de planta.

10 MICRONES.  $8Adm^{-2}$ . 10 min

Las microestructuras del material de ZnNi + CSi o ZnNi +  $Al_2O_3$  se modifican notoriamente en presencia de sacarina. En presencia de mayores concentraciones de sacarina los cristales son cada vez más pequeños tanto con micropartículas de carburo de silicio como de alúmina. La sacarina se usa como refinador de grano, efectivamente, los granos pasan a ser muy finos, tanto en laboratorio como en la industria con micropartículas de CSi o  $Al_2O_3$  (que son tridimensionales).

#### Planta | 10 micrones

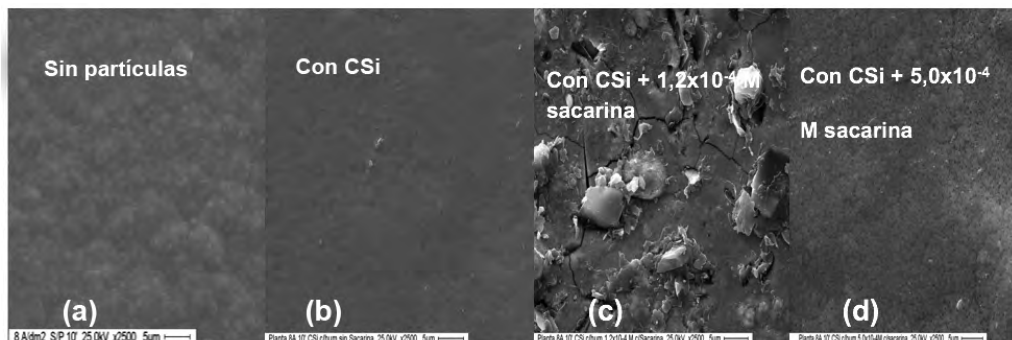


Figura 66(a), (b), (c) y (d). Planta a) ZnNi sin partículas. b) ZnNi con CSi. c) ZnNi con CSi más  $1,2 \times 10^{-4} M$  de sacarina. d) ZnNi con CSi más  $5,0 \times 10^{-4} M$  de sacarina. 8A 10 min. 10  $\mu m$

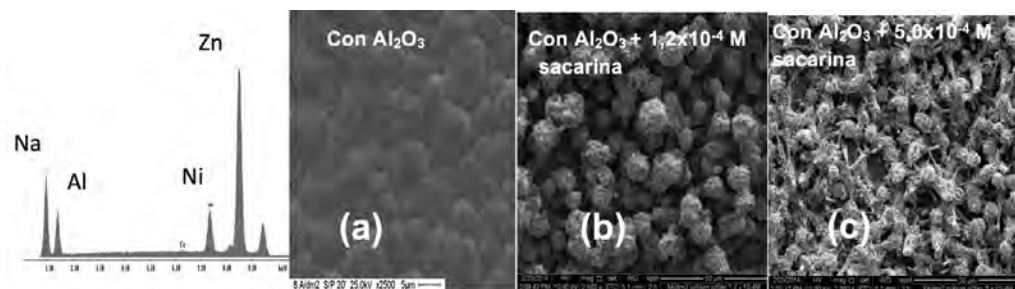


Figura 67. Laboratorio. ZnNi con alumina sola y ZnNi con alúmina y sacarina en concentraciones crecientes. 8A 10 min. 10  $\mu\text{m}$ .

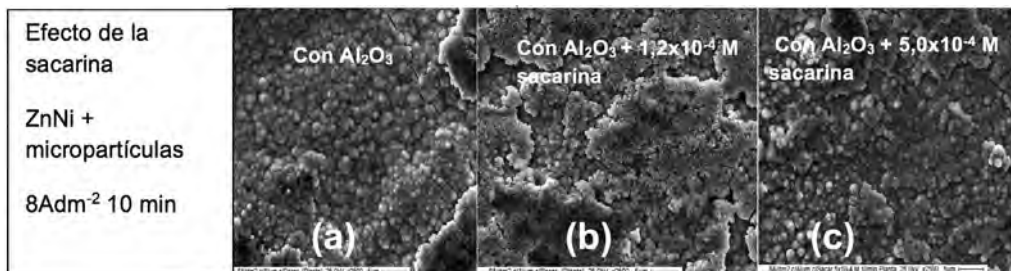


Figura 68(a), (b) y (c). Planta. a) ZnNi con alumina sola. b) ZnNi con alúmina y sacarina  $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ . c) ZnNi con alúmina y sacarina  $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ . 8A 10 min. En todos los casos, los espesores son de 10  $\mu\text{m}$  (8A, 10 min).

### 10.5.2 Efecto de la adición al ZnNi de partículas alúmina y sacarina en función de las densidades de corriente

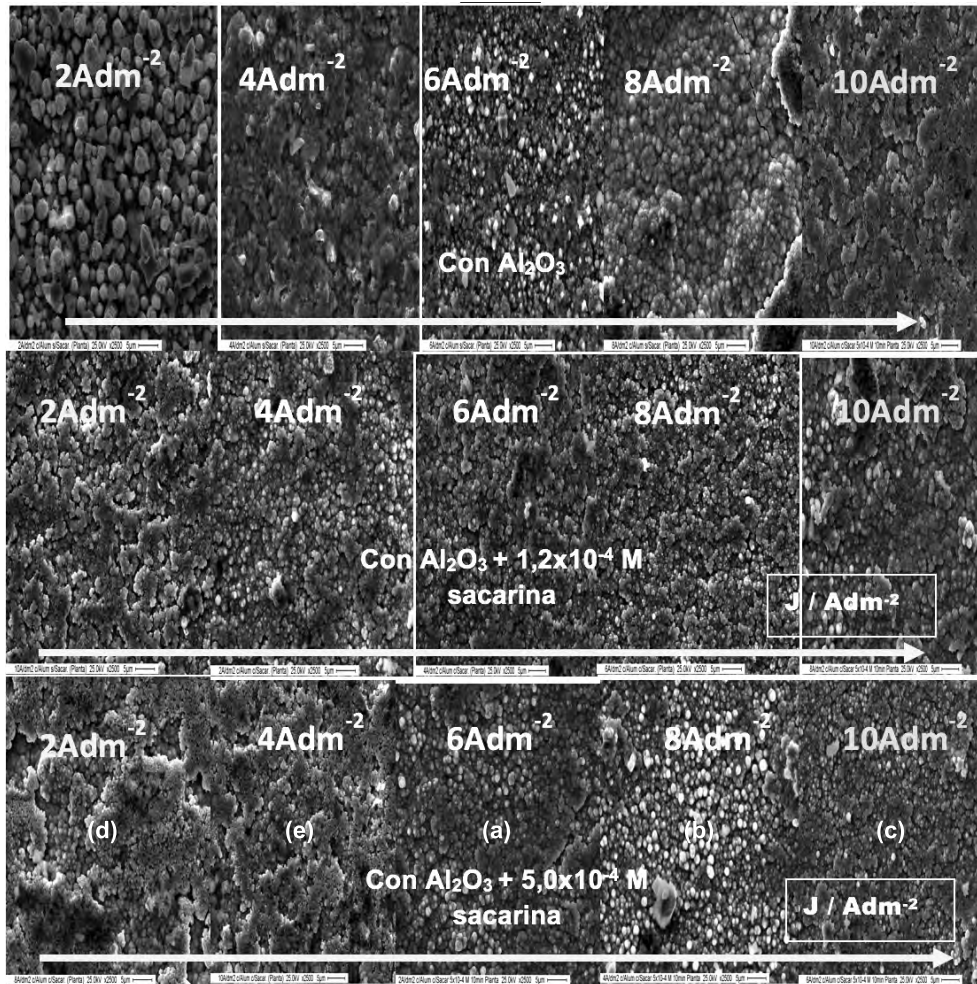


Figura 69. Fotomicrografías por SEM. Planta: efecto de la alúmina + sacarina en la microestructura. El recubrimiento de ZnNi con alúmina más sacarina a  $J$  de electrólisis crecientes de 2, 4, 6, 8, 10  $\text{Adm}^{-2}$ . Se observa que a concentración constante de sacarina se produce una disminución del tamaño de grano a medida que aumenta la densidad de corriente  $J$ .

Mahmud, Z., Alanis I., Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de ZnNi. 2009 [www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2\\_2009/Mahud%205-11.pdf](http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2_2009/Mahud%205-11.pdf)

1. Fratesi, R., & Roventi, G. Corrosion resistance of ZnNi alloy coatings in industrial production. *Surface and Coatings Technology*, 82(1-2), 158-164. doi:10.1016/0257-8972(95)02668-1. 1996.
2. Schoch and Hirsch, J. *Am. Chem. Soc.* 29, 314-321, 1907, Brenner pp. 236.
3. Douglas, T. *Corrosion Test, Electroplating Engineering Handbook*. Durney, L.J. 4th ed. 328. 1985.

## CONCLUSIONES

1. En el laboratorio, disminuye el contenido de Ni en la aleación para concentraciones altas de sacarina  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  en solución de electrodeposición, lo cual podría ser adverso para las características del material. Los valores medidos bajan de 14 % a 10 %, aunque es importante, tener en cuenta en las diferencias, el error obtenido en la medición del 10 %.
2. El material de ZnNi + CSi con alta concentración de sacarina, al tener altos valores de intensidades de texturas, de la fase gama (3, 3, 0), tiene las características típicas del ZnNi, con lo cual es protector.
3. En la Planta cuando aumenta la concentración de sacarina en el material, a pesar que el valor de RTC baja por EIS cuando se usa  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  de sacarina, IZI disminuye a bajas frecuencias. A la vez aumentan las corrientes de corrosión en las Curvas de Polarización.
4. En ZnNi con CSi, la sacarina modifica la microestructura del material, refina el grano y mantiene el valor del RTC hasta cierta concentración del aditivo. Más allá de ese valor, concentraciones mayores de la sacarina disminuyen los valores del RTC. Figura 58.
5. En el recubrimiento con CSi producido con solución de 20 g/l en planta como en laboratorio, no es conveniente usar concentraciones altas de sacarina, porque disminuye el % Ni en la aleación, el RTC, aumentan los valores de las corrientes de corrosión.
6. En la planta, el material obtenido tiene según los estudios de SEM, una microestructura de grano fino, por lo que en principio aumenta la calidad y el brillo del recubrimiento.
7. A igual densidad de corriente de  $8 \text{Adm}^{-2}$  10 min disminuye el tamaño de grano en muestras de laboratorio de ZnNi más CSi más sacarina ( $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$ ) Figura 65. El refinamiento de grano es deseable para conseguir brillo y disminución de las corrientes de corrosión, mayor protección del material de recubrimiento.



8. En el laboratorio A  $8\text{Adm}^{-2}$ , en el ZnNi + alúmina con la adición  $1,2 \times 10^{-4}\text{M}$  de sacarina se obtiene un desplazamiento en el sentido más positivo o noble de potenciales. Figura 62(d).
9. En las curvas de polarización de muestras producidas en planta, el ZnNi con alúmina más sacarina ( $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) y  $0,2\text{ml/l}$  de humectante A 62 producido a  $8\text{Adm}^{-2}$  10 min, las corrientes de corrosión con adiciones de sacarina son bajas, del orden de  $1\mu\text{Acm}^{-2}$ , y el desplazamiento del potencial es alto, de 135 mV, lo que hace que el material sea más protector. Figura 63.
10. El ZnNi con alúmina obtenido tanto en el laboratorio como en la industria muestra un aumento del valor del RTC en el Nyquist y el módulo de IZI se incrementa también marcadamente, cuando aumenta la concentración de sacarina hasta  $5 \times 10^{-4}\text{M}$  en la solución de electrodeposición. Figura 64.
11. En ZnNi más alúmina + sacarina ( $1,2 \times 10^{-4}\text{M}$ ) en muestras hechas a una densidad de corriente J de  $8\text{Adm}^{-2}$  disminuyen su tamaño de grano respecto del ZnNi solo, como se puede apreciar en la Figura 68. Análogamente ocurre cuando se caracteriza el material de planta por SEM, para la experiencia, en iguales condiciones como se ve en la Figura 69.
12. La homogeneidad del material de ZnNi con alúmina (en el material producido a  $8\text{Adm}^{-2}$ , 10 minutos, la composición del material pasa a tener de la fase  $\gamma$  (3, 3, 0) con características típicas del ZnNi, a la  $\eta$  (1,1,0) que es única. Además el ZnNi más micropartículas de alúmina tiene fuerzas compresivas encontradas por DRX, que explican el buen comportamiento contra la corrosión del material. Se ha comprobado la excelente calidad del material en los estudios por EIS, y en Niebla Salina. La estabilidad encontrada en el potencial en la Figura 35(c), puede justificarse por su composición química y los excelentes resultados logrados en los estudios de corrosión (10% del área afectada) al cabo de 72 horas en la cámara de niebla salina) ver la tabla 5.
13. Se encontró además que las muestras del recubrimiento de ZnNi más aditivo sacarina ( $3 \times 10^{-5}\text{M}$ ) y la de Zn con cromatizado amarillo, tienen la misma resistencia a la corrosión blanca en cámara de humedad a  $40^\circ\text{C}$  durante el mismo tiempo (aparece corrosión blanca a las 455 h. Por lo tanto, se puede reemplazar el Zn cromatizado por el ZnNi más sacarina  $3 \times 10^{-5}\text{M}$ . Se evita de este modo, la utilización del Cr(VI) o cromatizado amarillo. Tabla 6.

## CAPÍTULO 11

### Variables de proceso. Cromatizado

---

El cromatizado se aplica al ZnNi luego del proceso de electrodeposición, como recubrimiento de tope. Se usa para conseguir una mayor protección contra la corrosión del material. Se estudia, en este capítulo, la influencia del cromatizado a base de  $\text{Cr}^{3+}$ , por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Mediante esta técnica, se obtiene un espectro que permite tener idea de la naturaleza de los procesos que ocurren en la superficie. Se analiza el efecto de la presencia o ausencia de partículas en el ZnNi con cromatizado. Se considera el ZnNi en la presencia de CSi, porque las partículas modifican sustancialmente la calidad del material en cuanto a su resistencia contra la corrosión. Se investiga además el efecto de la presencia o ausencia del cromatizado en la calidad del material de ZnNi.

La técnica de EIS, se usa porque permite obtener una respuesta rápida sobre la resistencia del material a la corrosión, aplicando una perturbación de corriente alterna. Se realiza con un potenciostato y un analizador de respuesta en frecuencia. Se obtiene un espectro de impedancia vs frecuencia en diagramas de Nyquist y de Bode. Luego, el análisis de la naturaleza de los procesos que ocurren en la superficie durante los estudios de corrosión, requiere conocimiento de electroquímica y de matemática para utilizar los resultados en forma completa. Aunque a priori se pueda conocer fácilmente, si el material es más o menos resistente a la corrosión por ser la impedancia,  $Z$ , mayor o menor, a bajas frecuencias.

El parámetro que se mide por la técnica de impedancia es RTC y tiene un valor alto —30 veces mayor en ZnNi más CSi, que en ZnNi sin partículas— en medio de disolución de sulfatos 0,1 M, según se ha demostrado para muestras producidas industrialmente, en el Capítulo 6.

#### 11.1 Influencia de las partículas en muestras con $\text{Cr}^{3+}$

En la **Figura 70(b)** se analiza, en muestras de laboratorio, la influencia de la presencia o ausencia de partículas de CSi en el recubrimiento con cromatizado de  $\text{Cr}^{3+}$ . Se analiza el  $\text{Cr}^{3+}$  porque no afecta a la salud humana como el cromatizado en base al  $\text{Cr}^{6+}$ , que está prohibido y ya no se usa en la industria de la galvanoplastia en el mundo. .

\* El cromo, principalmente en forma de aleaciones y sales solubles del ión  $\text{Cr} [\text{VI}]$ , ha sido utilizado ampliamente en la industria durante más de un siglo. La experiencia ha demostrado que el cromo, en exposiciones excesivas, puede actuar como irritante cutáneo, como carcinógeno y como alérgeno en el ser humano. El  $\text{Cr} [\text{VI}]$  es aceptado como el principal responsable de las respuestas tóxicas mientras que los compuestos de  $\text{Cr} [\text{III}]$  han sido relacionados como irritantes pero no como carcinógenos o alérgenos. (<https://es.wikipedia.org/wiki/Cromo#Toxicolog.C3.ADA>)

En el Diagrama de Nyquist –Figura 70(a)– en el ZnNi + CSi con cromatizado ( $\text{Cr}^{3+}$ ) para cada  $Z$  real,  $Z'$ , corresponde un valor de  $Z''$ , que es  $Z$  imaginario.  $Z''$  es mayor a bajas frecuencias en el ZnNi con partículas de CSi."

Cada punto del espectro a cada frecuencia, es el extremo de un vector que tiene origen en  $Z$  (0, 0). Lo que significa, que con partículas de CSi a frecuencias bajas, es mayor el módulo del vector impedancia,  $Z$ , para igual frecuencia. En el diagrama de Bode se representa  $IZI$  vs frecuencia, se observa que a las frecuencias más bajas que 40 mHz, a partir del "punto de cruce", los valores de  $IZI$  aumentan mucho más en ZnNi con CSi que los valores del  $IZI$  en ZnNi sin partículas. En el mismo diagrama de Bode – Figura 70(b), ver la flecha horizontal– se observa que se retrasa el proceso en ZnNi con cromatizado más CSi, respecto del proceso en ZnNi cromatizado sin partículas.

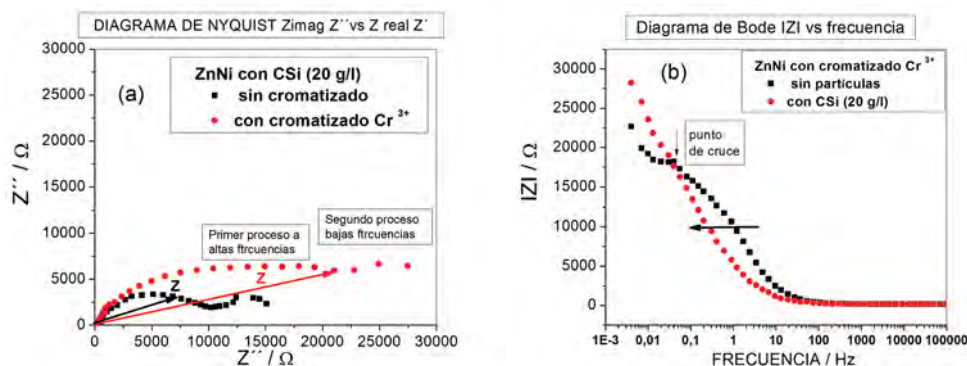


Figura 70(a) y (b). Laboratorio. Estudio de la influencia de las micro-partículas de CSi (20g/l) en el cromatizado. Diagramas de impedancia. a) Nyquist con cromatizado sin y con partículas. b) Bode con cromatizado sin y con partículas. Solución de estudio de bórico borato pH 9,2.

Se puede asignar el retraso del proceso, a una mejora del material de ZnNi cromatizado con la presencia de partículas, corroborando una mayor protección del material. Teniendo en cuenta que, normalmente, en cualquier material los valores de resistencia del material se aproximan a un valor de impedancia  $Z$ , alto, a frecuencia cero, o a tiempos infinitamente largos. La expresión matemática esta dada por:

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z = R_p = R_{TC} \text{ alta; } IZI \text{ Módulo de la impedancia alta con CSi+ cromatizado}$$

$$f \rightarrow 0$$

$R_p$  es la resistencia de polarización que en el caso de frecuencia límite, próxima a cero, en un circuito RC es en el Diagrama de Nyquist un semicírculo cuyo diámetro es  $R_{TC}$  ó  $R_p$ .

Para el ZnNi con partículas de CSi, el módulo de  $Z$  es muy alto respecto del caso sin partículas – ver curva roja en el Diagrama de Bode, Figura 70(b)–. En otros casos, el espectro toma otra forma que depende de las reacciones que ocurren en la superficie.

Con cromatizado de  $\text{Cr}^{3+}$  se encontró que el ZnNi más partículas de CSi más cromatizado es más resistente a la corrosión, que el ZnNi sin partículas cromatizado.

ZnNi + CSi + cromatizado] > ZnNi sin partículas + cromatizado] Figura 70.

En el párrafo siguiente se muestra el estudio de los posibles procesos que ocurren en la superficie sin o con cromatizado.

## 11.2 Influencia del cromatizado en muestras con recubrimiento de ZnNi con CSi

En esta experiencia, se aplicó al ZnNi con CSi, cromatizado y, luego, se caracterizó el material producido, por las mediciones mediante la técnica de impedancia por EIS. La impedancia es una técnica rápida y sencilla. La impedancia debe hacerse en determinadas condiciones.

- La impedancia se hace en un sistema lineal.
- El sistema debe ser estable (es un proceso estacionario porque es invariante, no varía en el tiempo). El sistema debe poder volver al estado inicial. Por eso, se potenciostata en el potencial de circuito abierto en que la corriente total anódica más catódica es cero, en  $E_{ca}$  en que  $i$  vs  $E$  es lineal, porque la ecuación de Butler Volmer exponencial, en el entorno del sobrepotencial cero, porque  $e^x$  cuando  $x$  tiende a cero es  $x$ , luego la corriente es lineal con el sobrepotencial.
- El sistema debe ser causal (la respuesta depende sólo de la perturbación, que debe ser muy pequeña) para que el sistema sea estable e invariante en el tiempo. Se selecciona aplicar una perturbación en un rango de frecuencias.

Según Kramer Kronig la impedancia en un sistema, aparte de cumplir con las condiciones de linealidad y estabilidad, debe ser causal. El valor de la impedancia debe ser finito y definido en todo el rango de frecuencias  $\omega$  entre  $\omega=0$  y  $\omega=\infty$ .  $Z'$  y  $Z''$  son definidas en todo el rango de frecuencias. La transformada no es sensible cuando el sistema no es lineal.

Se toman entre 5 a 10 puntos por década. La respuesta es un espectro que es el Diagrama de Nyquist o Diagrama de Bode.

Se realiza manteniendo constante el potencial durante el experimento, para asegurar que la impedancia se hace en la zona lineal de corriente versus potencial  $i$  vs  $E$ . La forma del diagrama de impedancia depende de los procesos que ocurren en la superficie. El barrido se hace en un rango alto de frecuencias. Cada zona de frecuencias da información sobre los procesos

posibles que ocurren durante el estudio. Se aplicó un barrido en frecuencias desde 100 KHz hasta 5 mHz, potenciostatizando el electrodo de trabajo (acero con el recubrimiento de ZnNi alpotencial de circuito abierto, Eca). Ver la Figura 71, donde las flechas indican el sentido del aumento de las frecuencias.

En el Diagrama de Nyquist, en el ZnNi + CSi con cromatizado se usó una solución a base de  $\text{Cr}^{3+}$  para el cromatizado. En el ZnNi con Cromatizado, a cada frecuencia, es mucho mayor el valor de  $Z''$ , que en ausencia de cromatizado. Por lo tanto, a cada frecuencia  $f$ , con cromatizado, es mayor el IZI para todas las frecuencias y también es mayor la Resistencia de Transferencia de Carga,  $\text{RTC}/\Omega$  es aproximadamente de 25000 ohm.

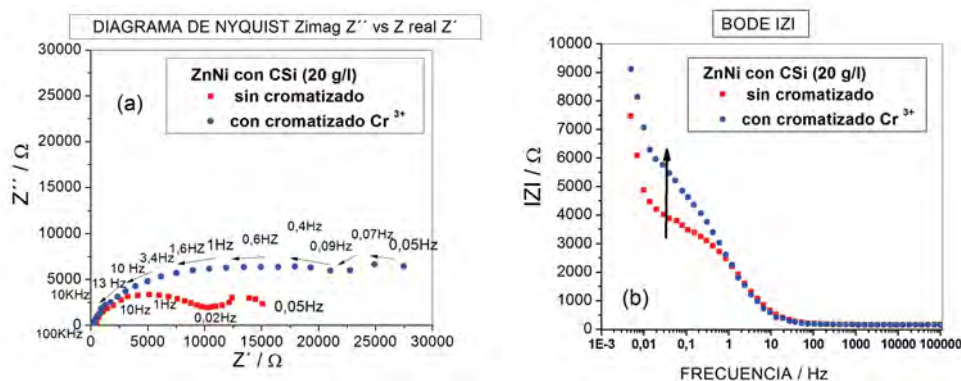


Figura 71(a) y (b). Efecto del cromatizado  $\text{Cr}^{3+}$  azul. Muestras de ZnNi con CSi (20g/l) sin y con cromatizado. a) Nyquist. b) Bode. Barrido en frecuencias potenciostatizando al Potencial de Circuito abierto desde 100KHz hasta 5mHz. Bórico Borato pH 9,2.

En la misma Figura 71(a), se muestra la diferencia entre las Resistencias de Transferencia de Carga (RTC), que es aproximadamente de 15000 ohm, para (ZnNi + CSi) y de 25000/Ω para el (ZnNi + CSi + cromatizado) en ambos casos en medio de bórico borato.

Del mismo modo, en la Figura 71(b), en el Diagrama de Bode a bajas frecuencias de  $\sim 0,010\text{Hz}$ , la diferencia entre los módulos de  $Z$ , se ve claramente en este diagrama y es de unos 15000 ohm.

El valor del módulo de  $Z$ ,  $\text{IZI}$ , da información aproximada de la magnitud de la resistencia del material de recubrimiento que es mucho mayor en ZnNi con CSi más cromatizado de  $\text{Cr}^{3+}$ . En ambos casos, el sistema tiene dos constantes de tiempo, o dos procesos (ver la curva roja con CSi sin cromatizado y la curva azul con CSi y cromatizado Figura 65).

En la Figura 66, se observa el Diagrama de Bode Ángulo  $j$ , es Bode ángulo vs frecuencia.

En éste caso, de ZnNi cromatizado con CSi, en el Diagrama de Nyquist, se observan dos picos que corresponden a dos procesos que ocurren uno a continuación del otro y están

superpuestos, uno en frecuencias entre 1 y 100 Hz y el otro que se ve más claramente a frecuencias menores, próximas a 0,01Hz, que corresponden al proceso difusional y que se observa en la curva azul en las Figuras 70(a) y 71(a).

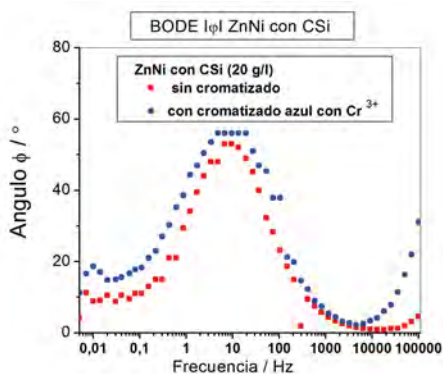


Figura 72. Diagrama de Impedancia Bode fase ( $\phi$ ) vs frecuencias en muestras de ZnNi con CSi sin y azul con cromatizado "azul" con  $\text{Cr}^{3+}$ . Barrido en frecuencias desde 100KHz hasta 5 mHz. Se hace potenciostaticando al potencial de circuito abierto. ECA = -0,9V. Medio bórico borato pH 9,2.

Otro aspecto interesante que tiene la impedancia en el Diagrama de Bode Ángulo (ángulo vs frecuencia), es que en general, cuando mayor es el ancho del pico ángulo vs frecuencias, y si se mantiene constante el valor del módulo de la impedancia en un rango amplio de frecuencias, el material es más estable en la solución de disolución.

### 11.3 Circuitos eléctricos

De acuerdo a los experimentos se han ajustado los sistemas fisicoquímicos utilizando modelos matemáticos. Donde la Z total es la Impedancia que se mide.

$$Z_{\text{total}} = R_s + [Z_{\text{total}}]_{\text{paralelo}} = R_s + [1/Z_R + 1/Z_C]^{-1}$$

$R_s$  =  $R_1$  Resistencia de la solución;

$Z_R$  = Impedancia de RTC (resistencia de Transferencia de Carga) + W Impedancia Warburg Difusional;

$Z_C$  = Impedancia del Capacitor =  $(1/wCj) = -(1/wC) j$

Donde la Ztotal es la impedancia total del sistema, y se calcula por la función de transferencia, que se expresa en la ecuación:

$$Z_{\text{total}} = R + [1/R + 1/Z_c]^{-1} = R_s + [(R_{TC} + W)^{-1} + j(1/wC)^{-1}]^{-1}$$

El valor de  $c_2$  promedio que figura en cada tabla se calcula para conocer cuánto es de bueno el ajuste o cuantificar la calidad del ajuste en cada caso. Su valor da la idea de cuánto se aproximan los valores medidos y los calculados, según el circuito eléctrico elegido en el rango de frecuencias analizado. El valor de  $\chi^2$  debe ser lo más bajo posible, con valores  $\leq 2$ . El valor de  $c_2$  se calcula para los reales e imaginarios, según la ecuación:

$$\chi^2 = \frac{[(Z_{\text{real},i}) - (Z_{\text{real},w})]^2}{(IZ(w)I)} + \frac{[(Z_{\text{imag},i}) - (Z_{\text{imag},w})]^2}{(IZ(w)I)}$$

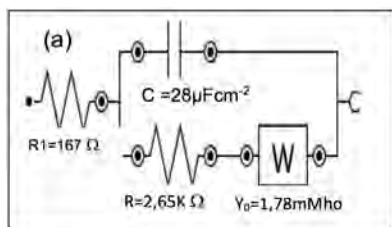
Se hacen ajustes con circuitos eléctricos a los sistemas experimentales.

*Caso del ZnNi con CSi sólo, sin cromatizado*

El mecanismo que ocurre en el sistema fisicoquímico se puede ajustar a un circuito eléctrico de acuerdo a la Teoría de Boukamp:

— Primer circuito que ajusta para el Sistema de ZnNi + CSi:  $[R(C[RW])]$

Los elementos del circuito que están en serie se escriben uno a continuación del otro y entre paréntesis, por ejemplo: (RW). El elemento C que es la capacidad que está en paralelo con las resistencias se separa por un paréntesis y se escribe: C (RW). El circuito eléctrico total  $R(C[RW])$  está compuesto por una resistencia  $R$  óhmica de la solución, que está en serie con un circuito paralelo de Capacidad C y una Resistencia total, que es la suma de dos: una Resistencia de Transferencia de Carga (RTC) más una Resistencia Warburg (W), de difusión que se explica por la presencia de dos procesos que se observan en el Diagrama de Nyquist. El proceso difusional es el que ocurre a bajas frecuencias y corresponde al segundo semicírculo de pequeño diámetro. Las tablas en éste capítulo, contienen los valores de resistencia  $R_1$  de la solución,  $R_2$  y C que son la Resistencia de Transferencia de Carga de la doble capa y la capacidad.  $W_1$  es la Resistencia Warburg que corresponde al proceso difusional. Los valores de la última columna representan el error en el cálculo de cada variable. Los valores de  $Y_0$  son las admitancias equivalentes a las inversas de las impedancias,  $1/Z$ , que permiten calcular fácilmente las capacidades y la resistencia Warburg. El circuito eléctrico que ajusta al sistema fisicoquímico del ZnNi + CSi es el que sigue:



La tabla 11.1 muestra los valores que ajustan el sistema fisicoquímico:

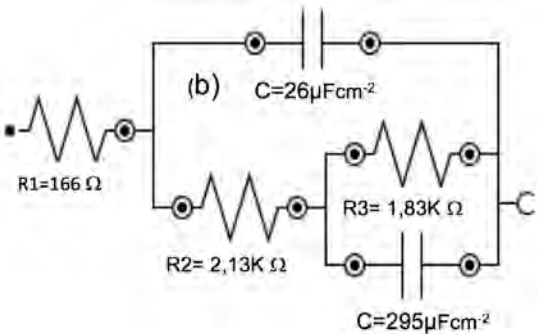
**Tabla 11.1 Circuito Eléctrico con los valores de elementos que ajustan al sistema ZnNi + CSi [R(C[RW])]**

Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
$R_1 = R_s$	R	167 $\Omega$	3%
$C_1$ = capacidad de la doble capa	C	28 $\mu\text{Fcm}^{-2}$	5%
$R_2 = R_{TC}$	R	2500 $\Omega$	5%
$W_1$	Z	570 $\Omega$	14%
Valor del ajuste dado por $\chi^2$	$\chi^2$	0,88	M3

El material de recubrimiento de ZnNi con CSi obtenido en el laboratorio, solo tiene una resistencia total que es de unos 3070  $\Omega$  igual a (2500 + 570)  $\Omega$ . La capacidad C, de la doble capa electroquímica es de ~20 a 30  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  \*, que es el valor típico que se obtiene en un recubrimiento metálico de Zn o de ZnNi y que depende de la solución de estudio, en la que el electrodo con el recubrimiento de ZnNi está inmerso.

El proceso de corrosión del ZnNi es en el medio de estudio de: bórico, sulfatos y cloruros, controlado por transferencia de carga, con la formación de productos de corrosión, controla el proceso de “la difusión de los reactantes como  $\text{Zn}^{2+}$  a la superficie”. Estos productos de corrosión forman una película que es de naturaleza porosa. Luego, cuando la superficie está cubierta por un film o película pasiva, el proceso de corrosión es controlado por la difusión a través de una película. Zhang<sup>(1)</sup> muestra infinidad de ejemplos para Zinc en medio ácido, con distintas soluciones, casos en los que hay adsorción, pasividad, etc.

— Segundo circuito que ajusta en el caso del sistema de ZnNi más CSi: [R(C[R(RC)])]



<sup>(1)</sup> “Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, 2nd ed. p 63”.



Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
$R_1 = R_s$	R1	167 $\Omega$	3%
$C_1$ = capacidad de la doble capa	C1	26 $\mu\text{Fcm}^{-2}$	8%
$R_2 = R_{TC}$	R2	2130 $\Omega$	6%
$R_3$	R3	1830 $\Omega$	12%
C	Z	$\sim 295 \mu\text{Fcm}^{-2}$	28%
Valor del ajuste dado por $x^2$	$x^2$	0,83	M3

Como se puede apreciar los dos circuitos el (a) y el (b) ajustan al sistema de ZnNi + CSi por lo tanto, no se puede afirmar cual es el modelo que corresponde al sistema fisicoquímico real. A continuación se realizan los ajustes al sistema con cromatizado.

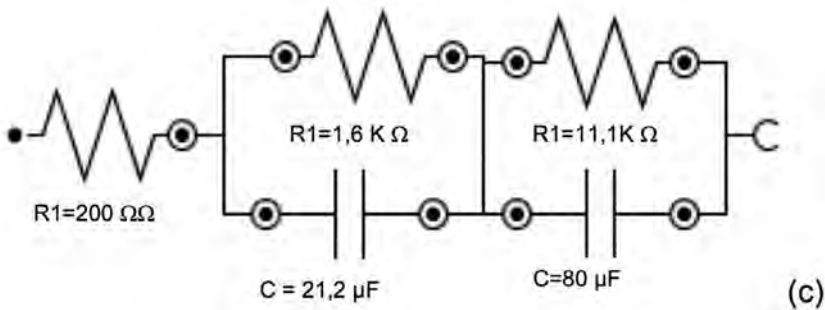
### 11.3.1 Ajuste del sistema ZnNi + CSi + Cromatizado $\text{Cr}^{3+}$

— Primer circuito que ajusta para el sistema de ZnNi + CSi + Cromatizado  $\text{Cr}^{3+}$ :  $[R(RC)(RC)]$

El sistema con cromatizado ajusta a un circuito eléctrico en serie:  $[R(RC)(RC)]$ . Consiste en una Resistencia Óhmica de la Solución ( $R_s$ ), en serie con dos circuitos en serie RC.

Aunque el circuito eléctrico sea bien elegido y el sistema ajuste correctamente, no se puede asegurar que el sistema fisicoquímico responda unívocamente a un proceso de determinada naturaleza. Un buen ajuste puede corresponder a procesos de diferente naturaleza que están ocurriendo en la superficie.

El circuito eléctrico que ajusta al sistema fisicoquímico de ZnNi + CSi + Cromatizado ( $\text{Cr}^{3+}$  azul) es  $R(RC)(RC)$ , y se presenta a continuación:



Cada circuito RC corresponde aproximadamente al ZnNi con CSi sin haber aplicado el cromatizado (tiene valores de ajuste parecidos al del material intacto sin el cromatizado). Luego, el segundo circuito RC correspondería al sistema de recubrimiento cuando ya se aplicó el cromatizado.

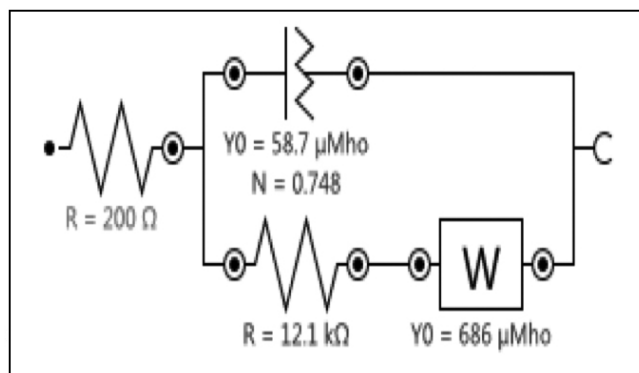
De acuerdo a los resultados se modifica el mecanismo de disolución del ZnNi con micropartículas de CSi más cromatizado. La resistencia de transferencia de carga del material con cromatizado “Cr<sup>3+</sup>” es de 12700  $\Omega$  (de igual valor que en ausencia de cromatizado). Y la capacidad aumenta a un valor cuatro veces mayor, con cromatizado. Pasa a tener un valor  $C \approx 80 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , que es alto, parecido al de un óxido pasivo ( $\sim 100 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ). Éste último es un valor altísimo de la capacidad, C, para el recubrimiento, que se justifica por la enorme área que se genera debida a la aplicación del Cromatizado de Cr<sup>3+</sup> y los altos valores del IZI que se miden a bajas frecuencias.

**Tabla 11.3 Circuito Eléctrico con los valores de los elementos que ajustan al sistema de ZnNi + CSi con Cromatizado azul a base de Cr<sup>3+</sup> [R(RC)(RC)]**

Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
$R_1$	Resistencia R	203 $\Omega$	4,3%
$R_2 + R_3 = \text{RTC}$ (resistencia de transferencia de carga)	$\text{RTC} = R_2 + R_3$	12700 $\Omega$	12%
$C_1$ Capacidad de la doble Capa	Capacidad $C_1$	$C_1 = 21,2 \mu\text{F}$	11%
$C_2$ Capacidad del ZnNicon cromatizado	Capacidad $C_2$	$C_2 \sim 80 \mu\text{F}$	13%
Valor del ajuste dado por $\chi^2$	$\chi^2$	$\sim 1,79$	

El sistema fisicoquímico de ZnNi + CSi cambia su comportamiento con cromatizado, porque protege más que el material sin cromatizado.

— Segundo circuito que ajusta al sistema de ZnNi + CSi + Cromatizado [R(Q[RW])]



**Tabla 11.4 Circuito Eléctrico con los valores de los elementos que ajustan al sistema de ZnNi + CSi con Cromatizado azul a base de Cr3+**

Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
R1	Resistencia R	200Ω	2,9%
$R_2 = RTC$ (resistencia de transferencia de carga)	$RTC = R2 + R3$	12140Ω	8,7%
$Q_1$	$Y_0$	$5,87 \times 10^{-5}$	7,5%
n	exponente	0,747	2,5 %
$C_2$ Capacidad del ZnNi con cromatizado	Capacidad $C_2$	$C_2 \sim 93 \mu F cm^{-2}$	13%
W1	Y0	0,000686	23%
Valor del ajuste dado por $x^2$	$x^2$	0,665	

En este circuito aparece un elemento de fase constante (Q) cuyo valor está dado por  $C^n$  donde n es un valor menor que 1. En el circuito, aparece como  $n = 0,7$ . El elemento de fase constante aparece (a) cuando la muestra es rugosa o (b) la Distribución de Corriente no es uniforme o (c) cuando cambia el espesor o la composición en la muestra. Ambos circuitos (c) y (d) ajustan también con un alto valor de capacidad lo que implica que efectivamente, con cromatizado, aumenta muchísimo el área expuesta en el tiempo con ambos ajustes, lo que implica una alta resistencia del material.

A veces, hay que tener cuidado cuando se elige uno u otro circuito, porque algunos elementos del circuito no tienen relevancia para explicar mejor el comportamiento del sistema real.

**Tabla 11.4. Circuito Eléctrico con los valores de los elementos que ajustan al sistema de ZnNi + CSi con Cromatizado azul a base de Cr3+**

Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
$R_1$	Resistencia R	200 -Ω	2,9%
$R_2 = RTC$ (resistencia de transferencia de carga)	$RTC = R2 + R3$	12140 Ω	8,7%
$Q_1$	$Y_0$	$5,87 \times 10^{-5}$	7,5%
n	exponente	0,747	2,5 %
$C_2$ Capacidad del ZnNi con cromatizado	Capacidad $C_2$	$C_2 \sim 93 \mu F cm^{-2}$	13%
$W_1$	Y0	0,000686	23%
Valor del ajuste dado por $x^2$	$x^2$	0,665	

Por otra parte, como habíamos dicho, hay sistemas que tienen dos constantes de tiempo como en la Figura 65: son dos procesos. Luego, con una misma respuesta puede haber dos circuitos que ajustan, como en este caso sin o con cromatizado; o también puede asignarse un circuito a un proceso que no es el que está ocurriendo.

Se observa, en la Tabla 11.5 que la resistencia del material es mayor con cromatizado, a bajas frecuencias. De ahí la importancia del cromatizado, a altos tiempos de exposición del material en el medio de estudio (bórico borato pH 9,2). Además el material a bajas frecuencias, con cromatizado, tiene valores mayores de resistencia o mayor RTC.

**Tabla 11.5 Evaluación a partir de experimentos de EIS de la calidad del material en diferentes zonas de frecuencia en presencia o ausencia de cromatizado**

Frecuencia	Cromatizado	Módulo de Z	Módulo de $\varphi$	Z real IZI $\cos\varphi$	Zimag= IZI $\sin\varphi$	Calidad del material
0,005-0,010	sin	6000	9	5926	940	
	con	9000	17	8600	2631	Mayor
0,010-0,1	sin	4500	10	4430	781	
	con	7000	12	6850	1455	Mayor
0,1-1	sin	3500	14	3400	850	
	con	4200	22	3900	1573	Mayor
1-10	sin	3000	58	1600	2544	Mayor
	con	2000	50	1200	1532	
10-50	sin	23	55	13,2	19	Son iguales sin o con cromatizado
	con	20	50	12,8	15	
50-100	sin	2800	28	2470	1315	Mayor o igual
	con	3000	40	2300	1928	
6000	sin	3000	10	2960	521	Mayor o igual
	con	3000	30	2600	1500	

## CONCLUSIONES

1. Los cromatizados aumentan notablemente el valor total de Z, que indudablemente está relacionado al aumento a la resistencia a la corrosión.
2. Las impedancias muestran un mayor valor de RTC en ZnNi con partículas y cromatizado, mayores que en ZnNi con partículas sin cromatizado. Ver los diagramas de Nyquist y de Bode.
3. Los cromatizados también aumentan los valores de la Capacidad (C) según muestran los valores calculados para el circuito de ajuste.
4. Éste aumento de C se justifica por el aumento de área a un valor enorme por la aplicación del recubrimiento de conversión de  $\text{Cr}^{3+}$ , que asegura que el material resiste más en tiempos largos.



## CAPÍTULO 12

### Índice de tablas

TABLA 1. Estudios de Caracterización de muestras de Zn-Ni (sin y con partículas de alúmina) con espesores crecientes de 5, 10 y 20 micrones en medio de bórico borato a pH 9: Las muestras fueron obtenidas por electrólisis en solución de  $\text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4$  a  $8\text{Adm}^{-2}$  (5,10,20 min)

Calidad del material	Impedancia EIS RTC ( Ω )			Curvas de polarización para obtener $j_o$ / $\mu\text{Acm}^{-2}$ ZnNi + $\text{Al}_2\text{O}_3$			
	Espesor e (μm)	ZnNi	ZnNi + CSi	ZnNi + $\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnNi	ZnNi + CSi	ZnNi + $\text{Al}_2\text{O}_3$
	5	4000	10000	7000	1,2	20	18
	10	2000	13000	20000	1,9	1,5	1,0
	20	5200	6500	7500	4,0	4,0	1,0

**TABLA 2. Resumen de los valores de los Números adimensionales calculados en base a los experimentos presentados. Coeficiente de transferencia de Materia K .**

<b>Comparación de la Transferencia de Materia (TM) en los sistemas estudiados. Laboratorio y en Planta</b>			
<b>Ecuaciones en sistemas con transferencia de materia</b>	<b>Zn-Ni s/p</b>	<b>Zn-Ni + CSi</b>	<b>Zn-Ni +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
D / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> coeficiente de Difusión calculado	2,8 x10 <sup>-5</sup> calculado	2,9 x10 <sup>-5</sup> calculado	3,5 x10 <sup>-5</sup> calculado
I lím/ Acm <sup>-2</sup> = K n F A C* C* conc. [Zn] y [Ni]~ 2M	0,105 Acm <sup>-2</sup> medido	0,095 Acm <sup>-2</sup> medido	0,110 Acm <sup>-2</sup> medido
<b>Electrodos enfrentados*</b>			
<b>Proceso a escala de laboratorio*</b>	Re ~300		
Sh=Ilim*L/nFC <sub>0</sub> D (1)	Sh=93	Sh=89	Sh=94
Sh= 0,646 Re <sup>1/2</sup> Sc <sup>1/3</sup> (2)	Sh=89	Sh=90	Sh=90
K=(Sh*D/L) cms <sup>-1</sup> (3)	K=0,00028	K=0,00025	K=0,00028
<b>Electrodos enfrentados *</b>			
<b>Proceso a mayor escala. Planta*</b>	Re ~2500		
Sh=0,646 (2500) <sup>1/2</sup> 530 <sup>1/3</sup> =256 (2)	Sh=256	Sh=256	Sh=256
K=(Sh*D/L) cms <sup>-1</sup>			
K=(256*3*10-5/10)= 8x10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> (3')	K=0,00072	K=0,00074	K=0,00090
<b>Electrodo rotatorio**</b>			
i = 0,62 n F A D <sup>2/3</sup> u <sup>-1/6</sup> w <sup>1/2</sup> C* / Acm <sup>-2</sup> (3)	Re ~ 36		
Sh= 0,62 Re <sup>1/2</sup> Sc <sup>1/3</sup>	il=0,105	Il=0,095	Il=0,095
Sh =(K*r / D) = 0,62 (w*r <sup>2</sup> / u) <sup>1/2</sup> (u/ D) <sup>1/3</sup>	Sh = 30	Sh=31	Sh=31
K=0,62 D <sup>2/3</sup> u <sup>-1/6</sup> w <sup>1/2</sup> cms <sup>-1</sup> (3'')			
viscosidad u=0,017cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ; C=2M	K=0,0036	K=0,0034	K=0,0036

**TABLA 3. Efecto de la sacarina en la calidad del material. Curvas de polarización en muestras de laboratorio. Barrido desde -150 mV a + 150 mV a  $v = 1\text{mVs}^{-1}$  respecto del Potencial de Circuito Abierto (ECA). Solución en medio de sulfato de sodio 0,1 N, pH 6.**

<b>Corrientes de corrosión medidas <math>j / \mu\text{Acm}^{-2}</math>. Electrólisis 10 min</b>			
<b>ZnNi + alúmina 20 g/l + sacarina en concentraciones crecientes (Figura 62)</b>			
Densidad de corriente $J \text{ Adm}^{-2}$	4 $\text{Adm}^{-2}$	6 $\text{Adm}^{-2}$	8 $\text{Adm}^{-2}$
Sin aditivo. <b>Figura 58(a)</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
Con sacarina	<b>10</b> <b>Figura 62(b)</b>	<b>10</b> <b>Figura 62(c)</b>	<b>10</b> <b>Figura 62(d)</b>

\*\* En cada densidad de corriente  $J$  de electrodeposición (4, 6, 8  $\text{Adm}^{-2}$ ) cuando al ZnNi se le adiciona sacarina, las corrientes de corrosión medidas  $j$ , son similares (la diferencia entre una y otra  $j$  de corrosión son menores que un orden de magnitud). Por lo tanto, no hay diferencias significativas sin aditivo o con sacarina.



**TABLA 4. Resumen de los experimentos presentados a lo largo del trabajo**

<b>ZnNi 8A 10 min. Electrodo enfrentados</b>	<b>Laboratorio</b>			<b>Planta</b>		
<b>Planta con electrodos enfrentados</b>	ZnNi	ZnNi +CSi	ZnNi +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnNi	ZnNi +CSi	ZnNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Partículas incorporadas a 8Adm<sup>2</sup></b>		4,6 <sub>(20g/l)</sub> 4,2 <sub>(60g/l)</sub>	4,0 <sub>(20g/l)</sub> 14,0 <sub>(60g/l)</sub>	-	Zn <sub>84</sub> Ni <sub>12</sub> Si <sub>3,4</sub> EDX semi-cuantitativo.	Zn <sub>83</sub> Ni <sub>15</sub> Al <sub>2,3</sub> EDX semi-cuantitativo.
<b>Ni %</b>	11,5	12,0(20g/l) 13,3(60g/l)	12,5(20g/l) 13,5(60g/l)	18,5 <sub>(ag. mec)</sub>	17,5 <sub>(ag. mec)</sub> (20g/l)	10,5 <sub>(ag.aire)</sub> 11,5 <sub>(ag.mec)</sub> 15,0(ag.mech)(20g/l)
<b>Dureza prom. Vickers (Hv) en rango amplio j</b>	200	325 <sub>(20g/l)</sub> 350 <sub>(60g/l)</sub>	325 <sub>(20g/l)</sub> 450 <sub>(60g/l)</sub>	220 <sub>(25g)</sub>	375 <sub>(25g)</sub>	350(20g/l alúmina + Humec)
<b>Espesor óptimo según int. texturas</b>	10 µm			10µm* todas las muestras se hicieron con este espesor salvo que se especifique otro espesor		
<b>RTC (10µm)</b>	4000	13000	20000	120000 Ω bór 900 Ω (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 200 Ω (NaCl)	10 <sup>6</sup> Ω <sub>(bór H)</sub> 25000 Ω (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 500 Ω <sub>(NaCl)</sub>	20000(bór) (10µm) 6000 Ω (20µm bór) 8Adm <sup>2</sup>
<b>Corriente j<sub>0</sub> µAcm<sup>2</sup></b>	1,9(bórico)	1,5(bórico)	2(bórico)	1 <sub>(bórico)</sub>	0,02 <sub>(bórico)</sub>	1,4 <sub>(bórico)</sub>
<b>Sacarina j<sub>0</sub> µAcm<sup>2</sup></b>		10,2(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1,2x10 <sup>-4</sup> M sac 2,0 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5,0x10 <sup>-4</sup> M sac.		- -	0,1(bórico) CSi+1,2x10 <sup>-5</sup> M sac 1,0 (bórico) CSi+5,0x10 <sup>-4</sup> M sac.	2,2(bórico) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1,2x10 <sup>-5</sup> M sac 2,0(bórico) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5,0x10 <sup>-4</sup> M sac.
<b>Sacarina % Ni Valores promedio</b>	15 ZnNi+ 5x10 <sup>-5</sup> M sac	14 ZnNi + CSi 13 ZnNi+CSi+ 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 10 ZnNi+CSi+ 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.	11 ZnNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11,5 ZnNi+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 8 ZnNi+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.	15 ZnNi con Humectante solo	17,5 ZnNi + CSi 19 ZnNi+CSi+ 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 19 ZnNi+CSi+ 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.	11 ZnNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11,5 ZnNi+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 11,7 ZnNi+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.
<b>Sacarina EIS RTC / Ω 10 micrones</b>	10000 ZnNi solo	22000 ZnNi + CSi 20000 ZnNi+ CSi + 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 60000 ZnNi+CSi + 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.	22000 ZnNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20000 ZnNi+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 80000 ZnNi+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.	-	25000 ZnNi + CSi 22000 ZnNi+ CSi + 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 7000 ZnNi+CSi + 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac.	20000 ZnNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50000 ZnNi+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,2 x 10 <sup>-4</sup> M 80000 ZnNi+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5,0 x 10 <sup>-4</sup> M sac
<b>Fases Presentes</b>	γ (3,3,0)	γ (3,3,0)	η (1,1,0)	γ (3,3,0)	γ (3,3,0) y Zn(0,0,2)	η (1,1,0)

**TABLA 5. Análisis de la resistencia a la corrosión por el ensayo acelerado de Niebla salina.**

% área afectada en el tiempo	Tiempo (horas) hasta la aparición de corrosión blanca*		
	24	48	72
Muestras	24	48	72
1- ZnNi solo	5	10	70
2- ZnNi + CSi	5	8	20
3- ZnNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4	10
* Las muestras de 20 µm fueron ensayadas por duplicado			

**TABLA 6. Estudios para el reemplazo de recubrimientos de Zn con cromatizado, a base de cromo hexavalente (Cr<sup>6+</sup>) por otros sin cromatizado.**

Desempeño de muestras cincadas, con aleación de ZnNi y de Zn cromatizadas. Las muestras han sido preparadas en celda con electrodos enfrentados y fueron ensayadas en Cámara de Humedad a 40 °C.

Con el propósito de reemplazar al cromatizado Cr<sup>VI</sup>, se prepararon muestras con cincado cromatizado y muestras de ZnNi en presencia y ausencia de aditivo. Las muestras con ZnNi se prepararon por electrólisis en solución de (NiSO<sub>4</sub> 1,36M + ZnSO<sub>4</sub> 0,84M) a 8Adm<sup>-2</sup> durante 10 minutos.

Se prepararon muestras con Zn aplicando cromatizado sumergiendo en una solución mezcla de cromato de K y cromato de sodio. Las muestras de Zn cromatizado se sumergieron en solución comercial de cromato de potasio y se secaron en estufa a 50 °C durante una hora.

### Laboratorio

	<b>Espesores promedio en micrometros</b>	<b>Características</b>	<b>Probeta N°</b>	<b>Horas hasta corrosión blanca</b>
ZnNi	10	Recubrimiento de ZnNi con aditivo sacarina 3x10 <sup>-5</sup> M	1	455
	11		1'	406
	11.6		2	406
	11.4		2'	455
	9.7	Recubrimiento de ZnNi sin aditivo	3	336
	9.8		3'	264
	8.96		4	264
	8.63		4'	264
Zn	3.9(5') – 4(5)	Recubrimiento de Zn sin aditivo	5'	168
	2.8		6	264
	2.6		6'	264
Zn	10,3	Recubrimiento de Zn más cromatizado	7	455
	10,5		7'	480
	10,2		8	No presentó

Se encontró que las muestras de Zn con Cromatizado y las que tenían recubrimiento de ZnNi más aditivo sacarina tienen la misma resistencia a la corrosión blanca en cámara de humedad a 40 °C. <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>

<sup>(2)</sup> Mahmud, Z. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de ZnNi. SAM. Asociación Argentina Mater. Registro ISSN 1668-4788 vol. 6 N° 1, pp. 5-11. 2009.

<sup>(3)</sup> Lashmore, D. y Beauchamp, C. Electrodeposition of alloys on the "Proceedings of The Symposium on Electrodeposition Technology". Vol 87-17. P. 565. 1987.

## CONCLUSIONES FINALES

1. En el recubrimiento para baños diluidos con muy baja concentración de Ni y Zn en solución, el contenido de Ni en la aleación no alcanza al valor necesario para obtener un material protector.
2. Es necesaria una alta concentración de Ni en la aleación para tener un material más protector.
3. Los contenidos de Níquel en la aleación que se consiguen en baños alcalinos son bajos, por eso se investigaron baños ácidos.
4. Luego de un análisis minucioso, tomando baños de electrodeposición diferentes, se eligió una solución para el trabajo, que tiene altas concentraciones de los componentes y alta relación de concentraciones de iones  $\text{Ni}^{2+}$  y de  $\text{Zn}^{2+}$  pH 4, porque se logran mayores concentraciones de Ni % en la aleación y un material más resistente contra la corrosión. Por eso en Europa, EEUU y Brasil utilizan baños ácidos para la producción de ZnNi, porque se obtienen recubrimientos de mayor protección.
5. Se investigó cómo afectan a la resistencia del material, diferentes concentraciones de partículas y aditivos.
6. Se determinó que cuando aumenta la concentración de partículas en la solución con una agitación a una velocidad lineal constante de 1cm/s, aumenta la cantidad de partículas que se incorporan en la aleación.
7. En un rango amplio de densidades de corrientes J de electrodeposición, el contenido de partículas en la aleación, tanto de carburo de silicio como de alúmina, aumenta hasta alcanzar un máximo que depende del tipo de partículas.
8. En muestras en corte del recubrimiento de aleación, por Microsonda EDX, se halló que el contenido de micropartículas de CSi alcanza un 4,5 % mientras que los contenidos de alúmina aumentan considerablemente hasta un 15 %. Estos valores dependen de la concentración de partículas en el recubrimiento.
9. Cuando más micropartículas se adicionan (CSi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la solución de electrodeposición de 20 g/l a 60 g/l, mayor es el contenido de níquel (Ni%) y mayor es la microdureza (Hv) del material de aleación a cada densidad de corriente, J (de obtención del recubrimiento) y en todo el rango de J.
10. El mayor porcentaje de Níquel en la aleación de ZnNi con más partículas a todas las J, puede explicarse por la adsorción de los iones en las partículas y por la llegada de más materia al recubrimiento.
11. Se eligió usar la solución para la obtención del ZnNi con partículas adicionando 20 g/l de CSi ó 20 g/l de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porque se consiguen los resultados buscados en la calidad del material.

12. Los estudios y los resultados sobre el efecto de las cantidades que se incorporan y cómo influye en el material de aleación resultante también se hallan en este estudio y depende del tipo CSi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  además del tamaño de partículas.
13. Se adicionan uno u otro tipo de partículas según las aplicaciones del material que se requieran.
14. El material puede utilizarse para una importante cantidad de usos y aplicaciones, especialmente en los casos en que se requiera mayor dureza y mayor desgaste.
15. Se obtiene una excelente distribución de partículas en el recubrimiento de aleación, que es completamente uniforme, y se logra a una velocidad adecuada de agitación.
16. Es fundamental la agitación en el proceso de electrólisis por la importancia de:
  - La homogeneidad de la concentración de los componentes en solución (sales de iones que se depositan, aditivos, buffers, partículas).
  - La uniformidad de la concentración del recubrimiento electrodepositado.
17. La uniformidad de distribución de partículas medida por SEM. Se observa en las fotomicrografías de microscopio óptico y en el microscopio de barrido SEM.
18. La mejor distribución de partículas en la aleación depende del sistema utilizado para realizar la electrólisis. Se obtiene la distribución, analizando un área de  $20 \mu\text{m}^2$  por SEM y se mide en concentración % de CSi /  $\mu\text{m}^2$ , con un promedio obtenido en % de CSi o % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el recubrimiento a cada J.
19. La velocidad de flujo también determina el perfil de flujo que depende además de la distancia entre electrodos.
20. La agitación influye en la transferencia de materia o de masa, TM, desde la solución al electrodo de trabajo. Por eso se trabajó durante las experiencias para que la deposición y la transferencia de masa o materia, se lleven a cabo en condiciones controladas, a una velocidad de rotación definida y constante.
21. La agitación adecuada es aquella que sirve para obtener las partículas en suspensión con velocidad conveniente en el proceso que depende de las propiedades del fluido (concentración de la solución, concentración de las partículas, densidad y viscosidad y si el sistema tiene electrodos enfrentados o rotatorios) tanto en laboratorio como en planta. En el laboratorio hemos usado 1 cm/s, en planta 5 cm/s.
22. Una agitación conveniente implica la obtención de una constante de transferencia de materia alta en cada sistema utilizado. Dicha constante K depende del tipo de partículas y de si se usan o no partículas.

23. En planta, con ambos tipos de agitación (por aire y mecánica) los valores de espesor y contenido de Ni, no tienen diferencias mayores al 10 %, que entran dentro del error en la medición. Se decidió que la agitación sea mecánica porque es más fácil de controlar y reproducir, tanto en planta como en el laboratorio.
24. Se calculan en este trabajo, los números de Reynolds,  $Re$ , que dan idea en cada sistema, del tipo de régimen, si el flujo es laminar o turbulento. Sus valores del  $Re$  dependen de la disposición de los electrodos, de la forma del electrodo de trabajo, la distancia entre electrodos, la velocidad y, como ya se dijo, de las características del fluido.
25. Con el número de  $Sh$  se calcula el valor de la constante de transferencia de materia  $K$ , que es fundamental porque da una medida de la transferencia de materia del ión o iones que se están depositando desde la solución al electrodo. De este modo, el valor de  $K$  da una medida de lo eficiente que es el proceso de deposición, según cuanto se deposita realmente, respecto de lo que debería depositarse idealmente.
26. Recordando que en la voltametría hay, al inicio de la polarización, un aumento lineal de la corriente con el potencial (zona denominada “de control por transferencia de carga”) y luego para potenciales mayores, se obtiene un valor de corriente constante,  $J_l$ , límite en un rango amplio de potenciales.
27. Se analizan las voltametrías de deposición, polarizando a potenciales negativos a cada velocidad de rotación. Se obtiene, a cada velocidad de rotación, la corriente límite difusional  $J_l$ . A velocidades de rotación mayores, la corriente límite aumenta hasta que al llegar a cierto valor de  $w$ ,  $J_l$  se mantiene constante. El valor hallado de la corriente límite máximo encontrado es  $J_l = 10 \text{ Adm}^{-2}$ .
28. A partir del valor de corriente límite se decidió que el valor a utilizar de la densidad de corriente  $J$ , de trabajo para la deposición de la aleación, debía ser  $(0,8 \times J_l)$  de aproximadamente  $8 \text{ Adm}^{-2}$  para que la deposición se haga en la zona de control por transferencia de carga. Se hace así para asegurar que toda la energía se usa para el proceso de electrodeposición.
29. Se estudiaron las microestructuras del recubrimiento por SEM y se visualizó en las fotomicrografías, una disminución visible del tamaño de grano a 600 rpm, en altas densidades de corriente  $J$ , de aproximadamente  $6 \text{ Adm}^{-2}$  u  $8 \text{ Adm}^{-2}$  durante un tiempo de 10 min. El refinamiento de los granos es deseable para tener una microestructura cuyo desempeño sea mejor contra la corrosión.
30. Se experimentaron espesores crecientes del material, por su importancia en el comportamiento contra la corrosión y por su incidencia económica en los recubrimientos.
31. Se demostró que hay un espesor óptimo de 10 micrones ( $\mu\text{m}$ ) habiendo estudiado el comportamiento de los recubrimientos en un rango amplio de espesores y hasta de 20 micrones (valor indicado en las normas para el cincado solo en condiciones drásticas de servicio).

32. Se obtuvo en el análisis de los espesores en ZnNi y su relación con las características del material que el ZnNi tiene una fase presente  $\gamma$  (3, 3, 0) que es típica del ZnNi y que se refuerza con micropartículas de CSi al espesor del recubrimiento de ZnNi, de 10 micrones.
33. Se encontró por Difracción de Rayos X (DRX), que en ese espesor de 10  $\mu\text{m}$  se refuerzan las texturas del recubrimiento. Por lo tanto, no es necesario utilizar espesores mayores para conseguir mejor comportamiento del material en condiciones de servicio en atmósfera industrial o marina.
34. Al mismo tiempo, con partículas de Alúmina, en estos espesores de 10 ( $\mu\text{m}$ ), hay un espesor en el que hay un máximo en la intensidad de las texturas en el que cambia la fase presente típica del ZnNi de  $\gamma$  (3, 3, 0) a  $\eta$  (1, 1, 0).
35. En este espesor óptimo, es mejor el material según los resultados de difracción de rayos X, de EIS (impedancia), de  $j_0$  bajos (curvas de polarización) y de más horas para la corrosión blanca (niebla salina).
36. De este modo, en 10 micrones de espesor el material es tecnológicamente muy importante porque es más protector en condiciones drásticas de servicio y es más barato, debido a que por los resultados obtenidos, no hace falta utilizar espesores mayores a 10 micrones, para lograr un mejor material que implicaría mayores costos.
37. A 40 °C en muestras obtenidas mediante la técnica Galvanostática de Uso Industrial a 6A/dm<sup>2</sup>, 8A/dm<sup>2</sup> y a 10A/dm<sup>2</sup> los potenciales estacionarios se desplazan hacia valores más positivos, con lo que el material en estas condiciones de temperatura protege más.
38. En condiciones controladas de agitación (con electrodo rotatorio) las temperaturas de 40 °C dan mayores valores de contenidos de Ni en la aleación y de la dureza, que en % Ni y dureza para los estudios de temperaturas de 30 °C.

Los contenidos de Ni % son mayores en las muestras a lo largo del cátodo a 40 °C para todas las densidades de corriente  $j$  a 6A/dm<sup>2</sup>, 8A/dm<sup>2</sup> y a 10A/dm<sup>2</sup> por 10 minutos.

39. Los estudios para determinar la temperatura óptima se hicieron con motivo de asegurar depósitos parejos y corroborar el modelo teórico mediante la determinación de distribución de corriente por fluorescencia de rayos X a lo largo del cátodo, midiendo a lo largo del diámetro el espesor y el contenido de Níquel en cada punto. Las muestras fueron obtenidas previamente usando electrodo rotatorio (EDR) y aplicando corriente constante (galvanostáticas).
40. Se obtuvo un recubrimiento que se ajusta al modelo teórico de EDR, que es una parábola en la que, en la zona central del disco, los espesores son constantes. El perfil de corriente o de espesores es plano en la zona central del electrodo y tanto los espesores como las corrientes son altas en los bordes del electrodo, porque allí (bordes) llegan más líneas de corriente. Por lo tanto, las corrientes medidas son mayores y como consecuencia, los espesores también en los bordes del electrodo.

41. En planta y en laboratorio la resistencia del material de ZnNi medida por EIS, RTC, aumenta con alúmina y con CSi en 10 micrones y disminuyen, en ese espesor, las corrientes de corrosión  $j_0$  medidas.
42. En planta y en laboratorio se estudiaron las condiciones óptimas de operación, que son:  $8\text{Adm}^{-2}$ , durante 10 minutos, en que se obtienen  $10\text{ }\mu\text{m}$ , con agitación controlada y a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las muestras de ZnNi se hicieron adicionando micropartículas de alúmina ó CSi, en una concentración de (20g/l) en los baños estudiados en el laboratorio y en la planta.
43. El material de ZnNi con alúmina fue obtenido en planta industrial a  $8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  con sulfosuccinato de amilo en concentraciones de  $10^{-5}\text{M}$ , con agitación controlada, y valores de Ni en la aleación de un 15%.
44. En el material producido a escala industrial: se comparó el ZnNi solo y el ZnNi con CSi. Se comprobó que a  $8\text{Adm}^{-2}$  10 minutos, se obtiene mayor valor de RTC, lo que significa que el material ofrece mucha mayor protección contra la corrosión.
45. Se midieron valores de impedancia IZI a bajas frecuencias, del orden de 900 ohm (ZnNi sin partículas) y que se modifican a 27000 ohm en presencia de partículas de CSi (ZnNi con CSi) en medio de sulfatos 0,1M. Este aumento significa una mejora notable en la resistencia de transferencia de carga RTC, obtenida por EIS que indica mejores cualidades de protección o mayor resistencia del material con partículas.
46. En planta con micropartículas de CSi se consiguieron altos contenidos de Ni del 17 % al 19 %, lo que asegura un material más noble. Estos valores concuerdan con el gran aumento de RTC con partículas de CSi.
47. En los recubrimientos de ZnNi en muestras producidas en planta presencia de CSi, en Planta, se refuerzan las intensidades de texturas a un valor altísimo de 1089 respecto de los valores medidos sin partículas, apareciendo reforzada la fase  $\gamma$  (3, 3, 0) típica del ZnNi. El material es mejor en éstas condiciones, con micropartículas de CSi (con una distribución de 2 a  $6\text{ }\mu\text{m}$ ) cuando es producido a  $8\text{Adm}^{-2}$  durante 10 minutos (los espesores son de 10 micrones).
48. En ZnNi + alúmina producido en laboratorio y en planta.  
  
Debido a su alto contenido de Ni del 15 %, y su dureza que alcanza los 400 Hv, se da la posibilidad de emplearlo con mayor protección y alternativo al cincado.
49. En planta cuando se produce el ZnNi en presencia de alúmina, sacarina y humectante sulfosuccinato, y se analiza por las técnicas citadas, cambia el material y su comportamiento mejora notablemente.



50. La microestructura del recubrimiento de ZnNi + alúmina + sacarina + humectante origina refinamiento de grano que es deseable y fue buscado. A la vez, los potenciales, se desplazan a valores más positivos, en las curvas de polarización, en presencia de sacarina en concentraciones crecientes, lo que denota una mejora en la protección y la calidad del material contra la corrosión.
51. Los mecanismos de corrosión (disolución, disolución más difusión a través de una película u otros) que ocurren en el sistema físicoquímico de estudio, dependen del medio (bórico borato, sulfatos, cloruros) en el que se estudia el material (ZnNi + micropartículas + aditivos). Mediante los espectros de impedancia se puede inferir en la mayoría de las veces, la naturaleza del o de los fenómenos que está/n ocurriendo en la superficie.
52. En los estudios en la Cámara de Niebla Salina en el tiempo, en muestras de ZnNi con alúmina es mucho menor el área afectada por corrosión blanca que para el caso de ZnNi solo.
53. Las durezas en ZnNi con alúmina, aumentan notablemente a 400 Hv con aditivo humectante, sulfosuccinato de amilo, que a la vez de ser humectante, es endurecedor, refinador de grano y además es abrillantador.
54. Las microestructuras del material, a altas J de  $8 \text{Adm}^{-2}$  con un espesor de 10 micrones son de grano más fino para el producto adicionado de SSA (adicionado a la solución en una concentración de  $10^{-5} \text{M}$ ).
55. En el ZnNi + CSi + aditivo sacarina en planta:  
  
Las condiciones óptimas de operación obtenidas han sido (8A 10 minutos  $40^\circ \text{C}$  con agitación controlada) más sacarina. Se encontró que adicionando aditivo la concentración de sacarina no debe ser mayor que  $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$  porque en concentraciones más altas, disminuye la protección del material contra la corrosión y además, baja el porcentaje de Ni en la aleación.
56. En otros ensayos, buscando reemplazar al cromatizado a base de  $\text{Cr}^{6+}$  aplicado al cincado en la industria, se encontró que el ZnNi más sacarina en una concentración de  $3 \times 10^{-5} \text{M}$  en cámara de humedad a  $40^\circ \text{C}$ , puede reemplazar excelentemente al cincado con cromatizado con cromo hexavalente resistiendo igual cantidad de horas. Ver Tabla 6.
57. Es así la posibilidad del reemplazo del cromatizado, porque es igualmente protector (ver ensayos en cámara de humedad, donde ambos materiales duran hasta 400 horas hasta la corrosión blanca). Por lo que no se necesita usar Cr (VI) que es contaminante para el ambiente y tóxico para la salud humana.
58. El ZnNi más CSi, en presencia de cromatizado de  $\text{Cr}^{3+}$ , tiene una mayor Resistencia de Transferencia de Carga (RTC) en presencia de partículas, con lo que mejora la protección del material o su resistencia contra la corrosión.

59. En el Diagrama de Bode  $\varphi$ , el ángulo a cada frecuencia ensancha el rango de frecuencias en las que el recubrimiento tienen alto valor de  $\varphi$  y con alto valor de IZI. Con cromatizado el Diagrama de Nyquist y el Diagrama de Bode  $\varphi$ , y el Bode Z, muestran mayor estabilidad del material, en medio de sulfatos 0,1M y en medio de bórico borato pH 9,2.
60. Los cromatizados también aumentan los valores de la Capacidad C, según muestran los valores calculados para el circuito de ajuste, según la Teoría y el Algoritmo de Kramer Kronig. Este aumento de C se justifica por el aumento de área a un valor enorme por la aplicación del recubrimiento de conversión, que asegura que el material resiste por tiempos largos.
61. El material del recubrimiento de ZnNi más Cromatizado, en presencia de la solución de estudio de bórico borato a pH 9,2 aumenta notablemente la resistencia a la corrosión por EIS.
62. En el material de ZnNi con cromatizado, en el circuito de ajuste al sistema real, la capacidad aumenta de  $28 \mu\text{Fcm}^{-2}$  sin cromatizado llegando a un valor de  $80\text{-}90 \mu\text{Fcm}^{-2}$  con cromatizado según el circuito de ajuste elegido.
63. Se puede justificar un C tan alto, porque el área aumenta enormemente, cuando se aplica cromatizado. En la misma medida que aumenta el área con cromatizado respecto del material sin cromatizado, aumenta la resistencia a la corrosión porque se dificulta la disolución del material en el medio de estudio.



Ediciones **INTI**

# » NUEVA ALEACIÓN MÁS PROTECTORA: DEL LABORATORIO A LA INDUSTRIA

AUTORA / ZULEMA ÁNGELA MAHMUD

La mayoría de los metales expuestos a la acción del ambiente sufren transformaciones fisicoquímicas que los degradan, reducen su utilidad y llegan a destruirlos. Los fenómenos que originan estos cambios se agrupan en el concepto de corrosión, o, con mayor amplitud, en el de deterioro de materiales. Entre los diferentes métodos que se han ido desarrollando para mitigar el efecto de la corrosión, los recubrimientos metálicos se caracterizan no sólo por otorgar resistencia a la degradación de un sustrato, sino también para mejorar algunas propiedades de la superficie tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia al desgaste y al rayado, entre muchas otras. Este trabajo de investigación ofrece información extensa de un tipo especial de recubrimiento metálico, el de la aleación zinc-níquel, que proporciona una excelente protección contra la corrosión, aún a altas temperaturas. Es por eso que el uso de este tipo de aleación está extendido desde hace muchos años en la industria automotriz, aeroespacial y de la construcción. Lo novedoso de este trabajo es el análisis de las propiedades de estas aleaciones que se han preparado usando baños de electrodeposición tradicionales, en soluciones concentradas y en las concentraciones de los componentes, que son el resultado de mucho trabajo de investigación. A esos baños se les ha agregado micropartículas (carburo de silicio y alumina) y aditivos no convencionales (sulfosucinato de amilo y sacarina).