



Estudio de la protección del Material de Aleación de Zinc-Níquel + Micropartículas de CSi, cuando se aplica el recubrimiento de conversión de cromatizado a base de Cr³⁺ producido a escala industrial

Mahmud, Z. A.; Amelotti, F.; Serpi, C.; Maskaric, O.; Míngolo, N.; Gassa, L.; Gordillo, G.
2016

Technical Report

Reporte Técnico
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

<http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?p=about&c=technicalreport>

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de Reportes Técnicos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Technical Reports collection of Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires
<http://digital.bl.fcen.uba.ar>

Estudio de la protección del Material de Aleación de Zinc-Níquel + Micropartículas de CSi, cuando se aplica el recubrimiento de conversión de cromatizado a base de Cr^{3+} producido a escala industrial.

Zulema Mahmud¹, Franco Amelotti¹, Carlos Serpi², Omar Maskaric³, Norma Míngolo⁴, Liliana Gassa⁵, Gabriel Gordillo⁶

¹ INTI Procesos Superficiales, ² INTI Mecánica, ³ Dropur S.A, ⁴ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), ⁵ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), ⁶ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA)

zulema@inti.gob.ar

Los recubrimientos de aleación de ZnNi, se utilizan en Alemania desde hace 50 años, por su alta resistencia contra la corrosión. Se encontró que adicionado al ZnNi micropartículas de CSi y aditivos, el material tiene mejores propiedades de protección, contenido de níquel y dureza. Producido a escala industrial, el material de aleación de ZnNi más CSi (2 a 6 micrones), ha mostrado por EIS en medio de sulfatos que el RTC tiene un valor 30 veces mayor que en el ZnNi. Pasa de tener RTC 900 Ω (ZnNi) a RTC 25000 Ω (ZnNi más partículas de CSi) en sulfato de sodio 0,1M. En medio de cloruros 3,5%, el ZnNi más CSi en el Bode IZI alcanza un valor estacionario de IZI de 200 Ω a frecuencias bajas. En el Diagrama de Bode ϕ , en medio de cloruros se observa que el proceso de disolución del material se adelanta respecto del inicio del proceso en medio de sulfatos 0,1M o de bórico borato pH 9,2. En el Bode ϕ , en medio de cloruros, se obtienen dos procesos, aparecen dos picos: uno a continuación del otro, relacionados con la Disolución a altas frecuencias y la Difusión a través de una película, a bajas frecuencias. El hecho de que aparecen uno o dos picos, significa que en cada medio (bórico borato, sulfatos o cloruros) se modifica el mecanismo de corrosión del material. En ZnNi más CSi, en medio de bórico borato a pH 9,2, el Diagrama de Bode ángulo vs frecuencias muestra un material que presenta una figura en la que en un rango muy alto de frecuencias se mantiene ϕ . Se sabe que el cromatizado mejora las cualidades de protección, por eso se estudió el recubrimiento más cromatizado en Cr^{3+} porque no daña el ambiente (como lo hace el Cr^{6+}). El ZnNi más CSi más Cromatizado de Cr^{3+} presenta un ángulo mayor que se mantiene constante en un rango mayor de frecuencias respecto del sistema en ZnNi más CSi sin cromatizado en el que el ángulo es menor y en un rango de frecuencias menor. En el ZnNi más partículas y cromatizado, la Capacidad del material C de 90 μFcm^{-2} obtenida por las mediciones de EIS es alta, debido a que se genera un área muy alta durante la disolución, mientras que C es de 30 μFcm^{-2} en el ZnNi sin cromatizado.

The ZnNi alloy coatings are used in Germany for 50 years because its high resistance to corrosion. It was found that added CSi microparticles and additives to ZnNi bath, the material obtained has better protective properties, hardness and nickel content. Produced on an industrial scale, the ZnNi alloy - CSi (microparticles 2 to 6 microns), has a RTC (charge transference resistance) by EIS 30 times higher than in the ZnNi in sodium sulfates 0.1 M media. RTC goes from 900 ohm to 25000 in ZnNi in the presence of microparticles of CSi. In sodium chloride media by EIS in the material without particles there are two peaks: one after the other, related to dissolution at high frequencies and diffusion through a film at low frequencies. The fact that one or two peaks appear, in each medium (boric borate, sulfates or chlorides) means that the corrosion mechanism material is modified. In ZnNi plus CSi, studied by EIS in boric borate at pH 9.2, the Bode diagram (angle vs frequency) shows the angle remains constant in a high range of frequencies. Chromate as a top coating improves the protective qualities, so the Cr^{3+} chromate coating was studied because Cr^{6+} is bad to the environment. In ZnNi more particles and chromated, the capacity obtained by EIS measured in the material is $C = 90 \mu\text{Fcm}^{-2}$, the value is high because a very high area is generated during the dissolution, while $C = 30 \mu\text{Fcm}^{-2}$ the ZnNi without chromate.

Introducción.

El Cromatizado se aplica al ZnNi luego del proceso de electrodeposición, como recubrimiento de tope se estudia por su importancia en el incremento de la protección contra la corrosión del material[1-6]. Se atribuye esta mayor durabilidad a una mayor. Se estudia en éste artículo, la influencia del cromatizado a base de 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. Se ha encontrado en éste trabajo un aumento de la Capacidad en el recubrimiento que se multiplica por 3 ó 4 según el caso, que se asocia directamente al área expuesta a la corrosión con cromatizado.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, 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[2]. 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" tiene un valor alto, 30 veces mayor, en ZnNi más CSi, que en ZnNi sin partículas, en medio de disolución de sulfatos 0,1M, según se ha demostrado para muestras producidas industrialmente. La explicación de porqué el material tiene mayor resistencia a la corrosión, se ha explicado por la formación de microcracks

uniformemente distribuidos en toda la superficie [5]. Se han publicado infinidad de trabajos sobre resistencia a la corrosión de materiales cuando se aplican recubrimientos de tope con Cromatizado [3-7].

Parte Experimental.

Se prepararon las muestras por electrólisis a 8Adm-2 por un tiempo de 10 minutos (se obtienen espesores de 10 micrones). Luego, se aplica el cromatizado comercial según las instrucciones del proveedor.

En todos los casos, una vez listas las muestras con el recubrimiento de Cr^{3+} , se ensayan aplicando la técnica electroquímica de Espectroscopía de Impedancia. Se utiliza el programa Bouckamp para los ajustes de las mediciones a los circuitos eléctricos y obtener datos de Capacidades y Resistencias que dan idea de la calidad del material en cuanto a su mayor o menor resistencia contra la corrosión del material.

Resultados obtenidos.

1.1 Influencia de los diferentes medios (bórico borato- sulfatos y cloruros) en el Diagrama de Impedancia. *ZnNi sin partículas.*

En la figura 1, 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 ZnNi sin partículas. En cada caso, se observa una modificación en la forma de la curva y en el valor obtenido de la “Resistencia de Carga, 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.

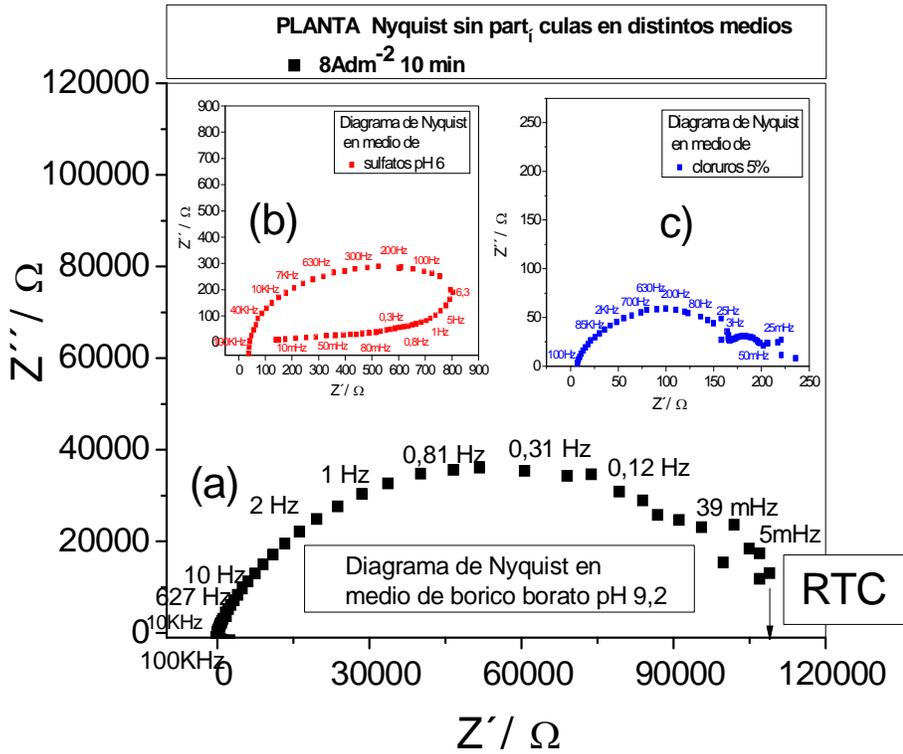


Figura 1. PLANTA. Diagrama de Impedancia de Nyquist realizado en el recubrimiento **ZnNi sin partículas** después de la electrodeposición a $J=8 \text{Adm}^{-2} \text{ 10min}$. Se aplicó la técnica EIS a) en medio de bórico borato, b) Na_2SO_4 0,1M pH 6 y c) en medio de NaCl 5%. En ambas figuras las 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 la Figura 1 (A) se obtienen altos valores de la Resistencia de Transferencia de Carga, RTC, en medio de bórico borato pH 9 ($\sim 115000 \Omega$) curva negra. En medio de sulfato de sodio 0,1M pH 6, Figura 1, disminuyen marcadamente los valores de RTC ($Z' \sim 800 \Omega$, diámetro del semicírculo que da información sobre la Resistencia a la Corrosión) curva roja. Asimismo, en la misma figura, también en medio de cloruro de Na 5% ($Z' \sim 210 \Omega$) curva azul. Las impedancias fueron realizadas en el material de ZnNi, por la técnica EIS, ver la Figura 1 A 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 Ω , que es alto, comparado con los valores obtenidos en las muestras del laboratorio, para iguales espesores de 10 μm (recordar que a este espesor se logra mayor resistencia a la Disolución del material). En las figuras 1) (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 1(curva b)

RTC es de unos 800 Ω , el mecanismo que ocurre en el sistema fisicoquímico, parece indicar que hay un solo proceso que está ocurriendo (un único semicírculo) que corresponde a una simple disolución. En medio de cloruros, Figura 1, (curva c) se observan dos procesos, porque aparecen dos círculos, donde el círculo a bajas frecuencias, comienza en un Z' de $Z' \sim 160 \Omega$ (a frecuencias de $\sim 3\text{Hz}$) y termina a $\sim 220 \Omega$ (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 1 (curva c).

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 ZnNi (Ni \sim 15%) son similares a los que ocurren en el recubrimiento de cincado.

1.2. Estudios de corrosión por EIS realizados en muestras de Zn Ni en presencia y en ausencia de partículas (CSi). Planta.

Se analizan las muestras en medio de sulfatos por ser el pH más neutro, en éstas condiciones.

1.2.1 Medio de Sulfatos: Se determinan en la Figura 2 (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 Ω (sin partículas, Fig. 2a) a $Z' \sim 25000 \Omega$ (con partículas de CSi, Fig. 2b). El aumento de RTC en el material de ZnNi, cuando se adicionan micropartículas de CSi, es altísimo, 30 veces mayor respecto del material sin partículas, ver las Figuras 2 a y 2b. 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.

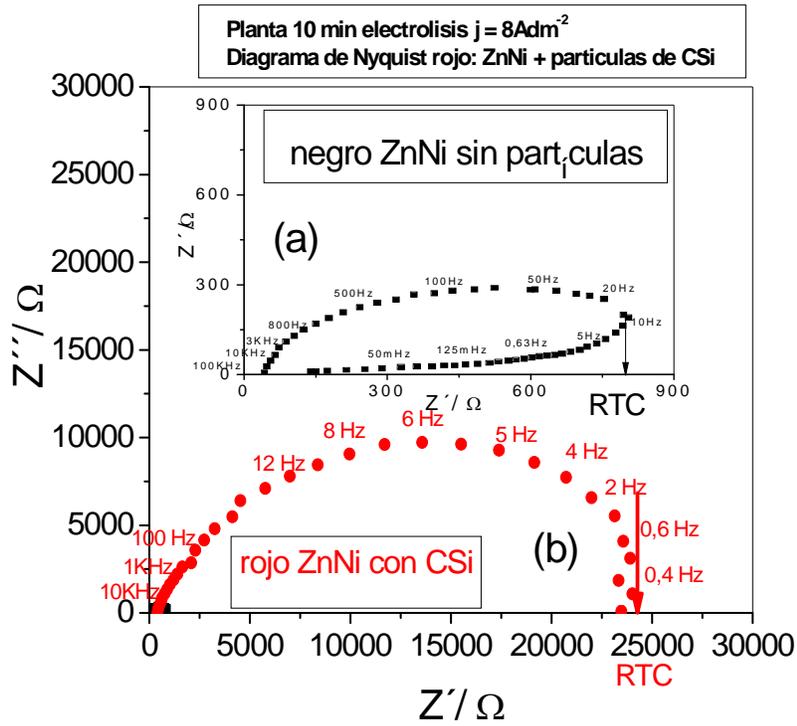
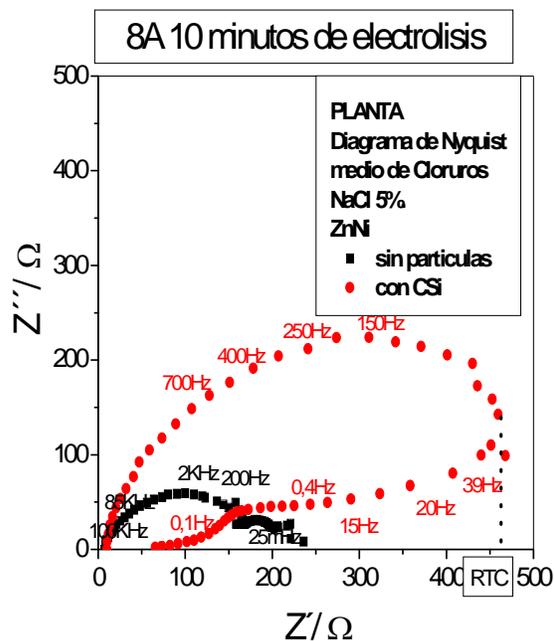


Figura 2. Planta. Diagramas de Impedancia de Nyquist realizados en el recubrimiento de ZnNi producido en muestras preparadas por electrodeposición ($\text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4$) a 8Adm^{-2} durante 10 minutos, $10 \mu\text{m}$. La electrodeposición (a) sin partículas y (b) con partículas de CSi. EIS en medio de Na_2SO_4 0,1M.

1.2.2 Efecto de los distintos medios en los diagramas de Impedancia. Zinc Niquel con y sin micropartículas de CSi. Planta industrial. Medio de cloruros.

En la figura 3, 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%. Se estudia este medio por ser más agresivo.



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 3c los valores de RTC, son de aproximadamente $Z' \sim 500 \Omega$. En ZnNi en medio de cloruros (NaCl 5%), la relación de valores de RTC con y sin partículas, se modifican notablemente, en una relación de 2,5 (con CSi) a 1 (sin partículas). Las partículas de CSi, en el ZnNi aumentan la resistencia a la Corrosión, RTC que es mayor con CSi, respecto del valor de RTC sin partículas.

Figura 3. Planta. Diagramas de Impedancia de Nyquist en medio de cloruros. ZnNi sin y con partículas de CSi

En éste caso, el mecanismo en ZnNi sin partículas, Fig. 3c (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, Fig 3c curva roja, el proceso de disolución o corrosión, sucede con más dificultad o mayor resistencia, que en el ZnNi, sin partículas (los vectores Z tienen mayor magnitud con partículas).

Para el ZnNi con partículas de CSi (Figura 3, 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, IZI va disminuyendo.

En el Diagrama de Bode para el ZnNi sin partículas, en la Figura 4, a muy bajas frecuencias, el módulo de Z, IZI, 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).

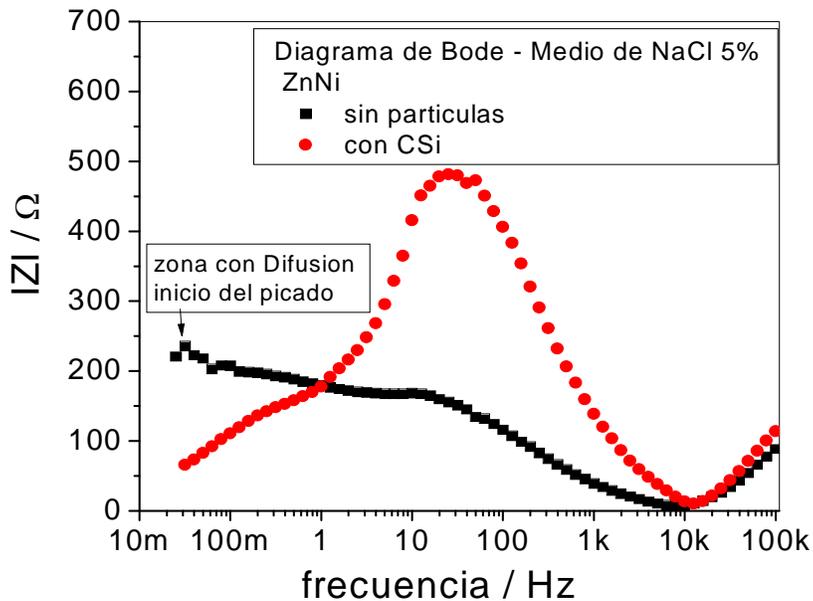


Figura 4. Planta. (d) Diagramas de Impedancia de Bode en medio de cloruros. ZnNi sin y con partículas de CSi.

En el Diagrama de Bode IZI, Figura 4, 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.

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° 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, aumenta 30 veces en el ZnNi más CSi, es mayor en medio de sulfatos Fig. 2b. La protección en ZnNi más CSi, es mayor en medio de cloruros Fig. 4.

1.2.3 Estudio del Zn Ni en presencia y ausencia de CSi en medios de: cloruros sulfatos y bórico borato.

En la Fig.5a con CSi en el Bode Z (IZI vs frecuencia) a altos tiempos, es más alto el valor o lo que es lo mismo, es mayor la protección en el orden Bórico Borato, Sulfatos, y Cloruros.

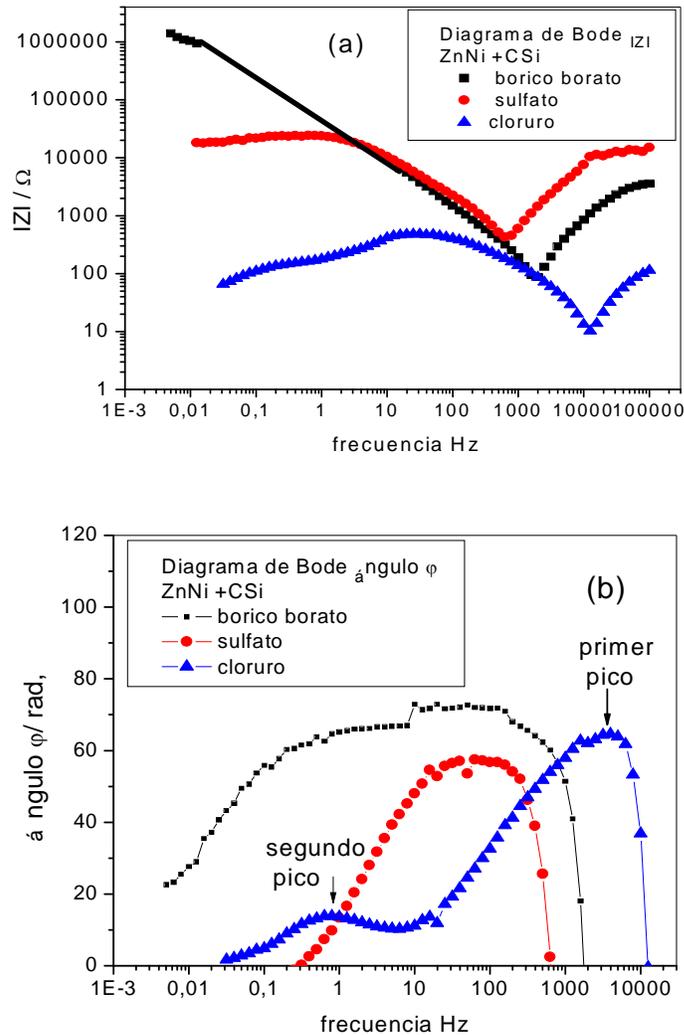


Figura 5. Planta. ZnNi con CSi (20g/l) en el medio de bórico, de cloruros, y de sulfatos a) Diagrama de Bode Z y b) Diagrama de Bode ángulo.

En la Figura 5b, el ángulo en el Bode ángulo (ángulo vs frecuencia) es mucho mayor en medio de bórico borato a pH 9,2, y se mantiene constante en un rango amplio de frecuencias, el valor de IZI es alto, lo que indica que el material es más resistente a la corrosión en tiempos altos.

En el diagrama de Bode ángulo, ver la figura 5, es importante indicar que el proceso de disolución se adelanta en medio de cloruros el material falla antes (comienza a unos 20000 Hz) respecto del proceso de corrosión en bórico y en sulfatos. En la Figura 5b, el material en medio de cloruros, presenta en el Diagrama de Bode un aumento del ángulo. 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 más disolución. Como antes se dijo, el material en cloruros falla antes, que en sulfatos ó en bórico a tiempos cortos ó en frecuencias más altas.

2. Aplicación de recubrimiento de tope de Cromatizado en base a Cr³⁺.

2.1 Análisis en muestras sin y con partículas de CSi (muestras con recubrimiento de tope.

En la figura 6a) se analiza en muestras de laboratorio, la influencia de la presencia o ausencia de partículas de CSi en el recubrimiento cuando se usa Cromatizado como recubrimiento. Se usa el Cr³⁺ porque no afecta a la salud humana, como el cromatizado en base al Cr⁶⁺ que se está dejando de lado en la industria de la galvanoplastía, en el mundo.

*El cromo, principalmente en forma de aleaciones y sales solubles del ión Cr [VI], ha sido utilizado ampliamente en 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 Cr [VI] es aceptado como el principal responsable de las respuestas tóxicas mientras que los compuestos de Cr [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 6a, en el ZnNi + CSi con cromatizado (Cr³⁺) para cada Z real, Z', el valor de 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 respecto del valor que tendría cuando no se usan partículas.

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, donde se grafica módulo de Z, es IZI vs frecuencia, figura 1b, ver flecha la horizontal, se observa que se retrasa el proceso en ZnNi con Cromatizado más CSi, respecto del proceso en ZnNi Cromatizado sin partículas.

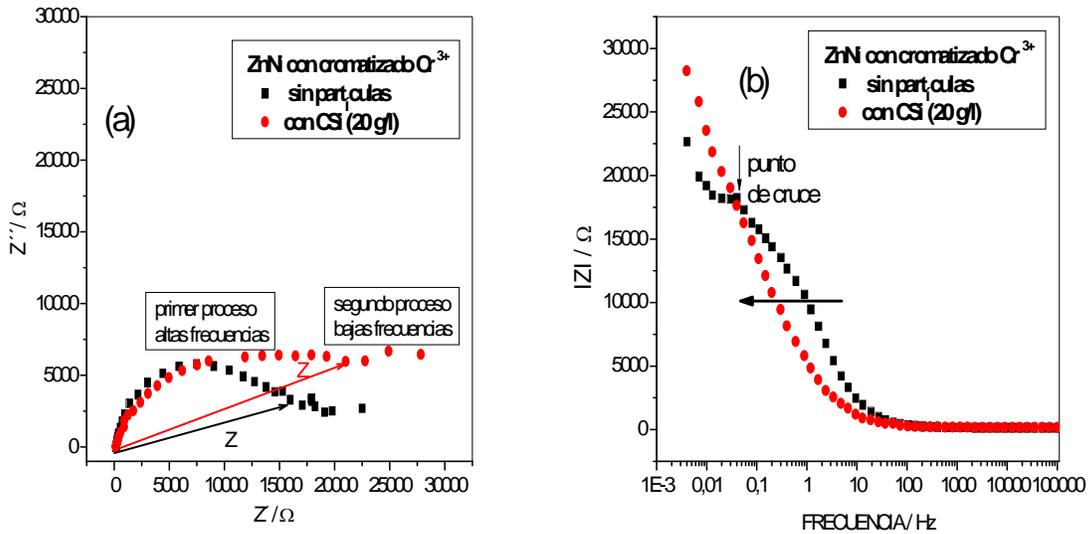


Figura 6. Laboratorio. Estudio de la influencia de las micro-partículas de CSi (20g/l) en el Cromatizado. Diagramas de Impedancia a) Nyquist con cromatizado sin y con partículas b) Bode con cromatizado sin y con partículas. Solución de estudio de bórico borato pH 9,2.

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:

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z = R_p = R_{TC} \text{ alta; } |Z| \text{ Módulo de la Impedancia alta con CSi + cromatizado}$$

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 es un semicírculo cuyo diámetro es R_{TC} ó R_p .

Para el ZnNi con partículas de CSi, el módulo de Z es muy alto, curva roja (respecto del caso sin partículas) ver el Diagrama de Bode, Figura 6b. En otros casos, el espectro toma otra forma que depende de las reacciones que ocurren en la superficie.

Con cromatizado de 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.

$$[ZnNi + CSi + Cromatizado] > [ZnNi sin partículas + Cromatizado] \text{ Fig 6.}$$

SEn el párrafo siguiente se muestra el estudio de los posibles procesos que ocurren en la superficie sin o con cromatizado.

2.2 Influencia del Cromatizado. Análisis en muestras con recubrimiento de ZnNi más 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 potenciostatiza en el potencial de circuito abierto en que la corriente total anódica más catódica es cero, en Eca 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 ω 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 al potencial de circuito abierto, Eca).

Las flechas indican el sentido del aumento de las frecuencias, ver la Figura 7.

En el Diagrama de Nyquist, en el ZnNi + CSi con cromatizado se usó una solución a base de Cr^{3+} para el Cromatizado. En el ZnNicon 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, R_{TC}/Ω es aproximadamente de 25000 ohm.

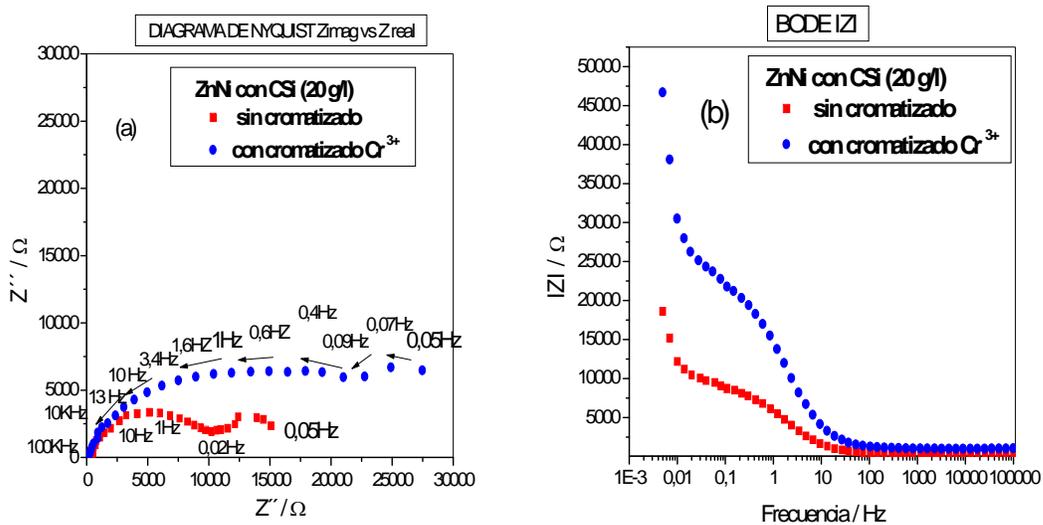


Figura 7. Efecto del Cromatizado Cr^{3+} azul. Muestras de ZnNi con CSi (20g/l) sin y con cromatizado a) Nyquist b) Bode. Barrido en frecuencias potenciostaticando al Potencial de Circuito abierto desde 100KHz hasta 5mHz. Bórico Borato pH 9,2.

En la misma Figura 7a, se muestra la diferencia entre las Resistencias de transferencia de Carga, RTC, que es aproximadamente de 15000 ohm, para (ZnNi + CSi) y de unos 25000 Ω para el (ZnNi + CSi + cromatizado) en ambos casos en medio de bórico borato.

Del mismo modo, en la Figura 7b, 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, 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 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 7. Se observa el Diagrama de Bode Ángulo ϕ , Ángulo vs frecuencia, Figura 7b.

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 6a y 7a.

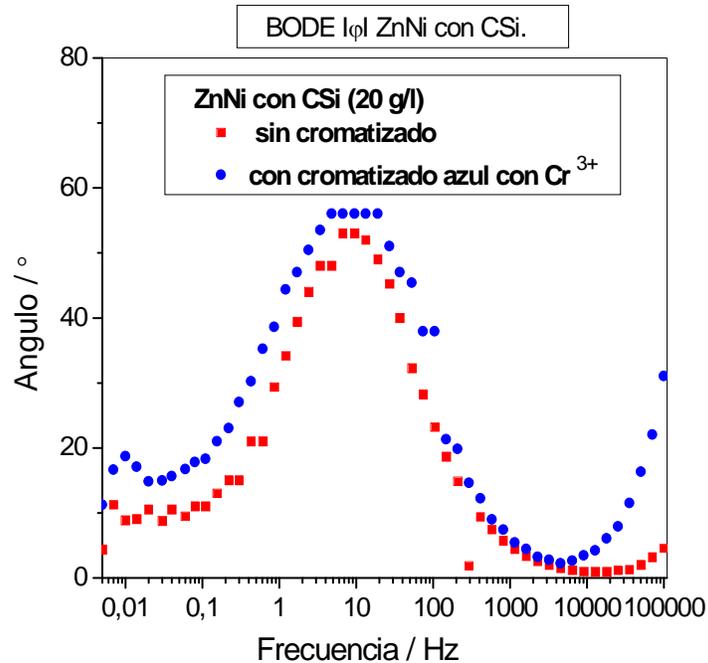


Figura 8. Diagrama de Impedancia a) Bode fase (φ) vs frecuencias en muestras de ZnNi con CSi sin y azul con Cromatizado “Azul” con Cr^{3+} . Barrido en frecuencias desde 100KHz hasta 5 mHz. Se hace potencioestabilizando al potencial de circuito abierto. ECA = -0,9V. Medio bórico borato pH 9,2.

Otro aspecto interesante que tiene la Impedancia en el Diagrama de Bode Ángulo φ 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.

2.3 Circuitos eléctricos que ajustan al sistema fisicoquímico real.

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 Z total es la impedancia total del sistema, y se calcula por la función de transferencia, que se expresa en la ecuación:

$$Z_{\text{total}} = R + [1/R + 1/Z_c]^{-1} = R_s + [(RTC + W)^{-1} + j(1/wC)^{-1}]^{-1}$$

El valor de χ^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 χ^2 debe ser lo más bajo posible, con valores ≤ 2 . El valor de χ^2 se calcula para los reales e imaginarios, según la ecuación:

$$\chi^2 = \left[\frac{(Z_{\text{real},i}) - (Z_{\text{real},w})^2}{|Z(w)|} \right]^2 + \left[\frac{(Z_{\text{imag},i}) - Z_{\text{imag}(w)}}{|Z(w)|} \right]^2$$

Se hacen ajustes con Circuitos eléctricos a los Sistemas Experimentales.

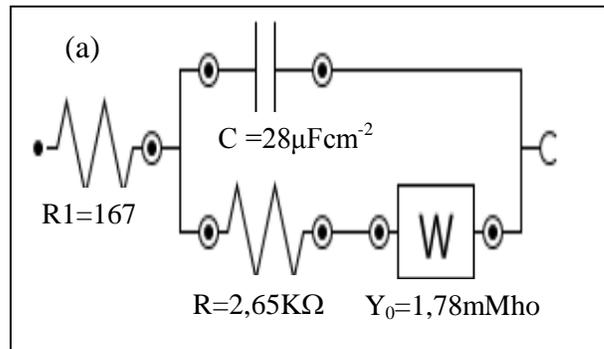
2.3.1 SIN CROMATIZADO

2.3.1.a Sin Cromatizado. Caso del ZnNi con CSi:

El mecanismo que ocurre en el sistema fisicoquímico se puede ajustar a un circuito eléctrico de acuerdo a la Teoría de Bouckamp:

- 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 Sin Cromatizado SC.1 muestra los valores que ajustan el sistema fisicoquímico:

Tabla SC.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 Ω	3%
$C_1 =$ capacidad de la doble capa	C	28 μFcm^{-2}	5%
$R_2=RTC$	R	2500 Ω	5%
W_1	Z	$\sim 570 \Omega$	14%
Valor del ajuste dado por χ^2	χ^2	0,88	M3

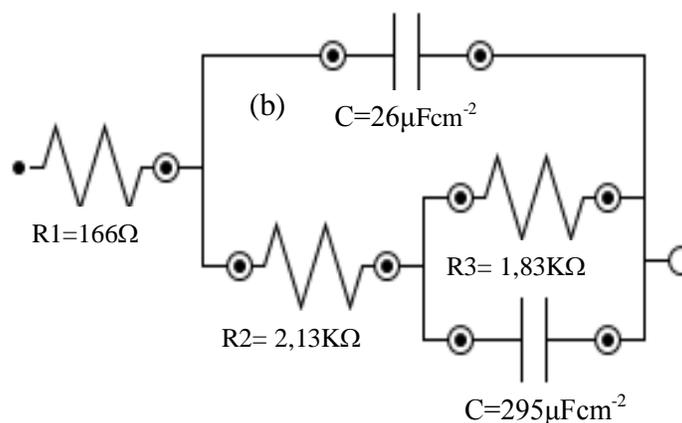
El material de recubrimiento de ZnNi con CSi obtenido en el laboratorio, solo tiene una Resistencia Total que es de unos 3070 Ω igual a $(2500 + 570)\Omega$. La capacidad C, de la doble capa electroquímica es de ~ 20 a $30 \mu\text{Fcm}^{-2}$ *, que es el valor típico que se obtiene en un recubrimiento 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 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 muestra infinidad de ejemplos para Zinc en medio ácido, con distintas soluciones, casos en los que hay adsorción, pasividad, etc.

*“Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, 2nd ed. p 63”.

2.3.1.b Sin Cromatizado. Caso del ZnNi con CSi sólo:

- Segundo circuito que ajusta en el caso del sistema de ZnNi más CSi: [R(C[R(RC)])]



La tabla Sin Cromatizado SC.2 contiene los valores del ajuste según Segundo Circuito al Sistema :

Tabla SC.2 Circuito Eléctrico con los valores de elementos que ajustan al sistema ZnNi + CSi [R(C[R(RC)])]			
Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
$R_1 = R_s$	R1	167 Ω	3%
$C_1 =$ capacidad de la doble capa	C1	26 μFcm^{-2}	8%
$R_2 = RTC$	R2	2130 Ω	6%
R3	R3	1830 Ω	12%
C	Z	$\sim 295 \mu Fcm^{-2}$	28%
Valor del ajuste dado por χ^2	χ^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.

2.3.2 CON CROMATIZADO

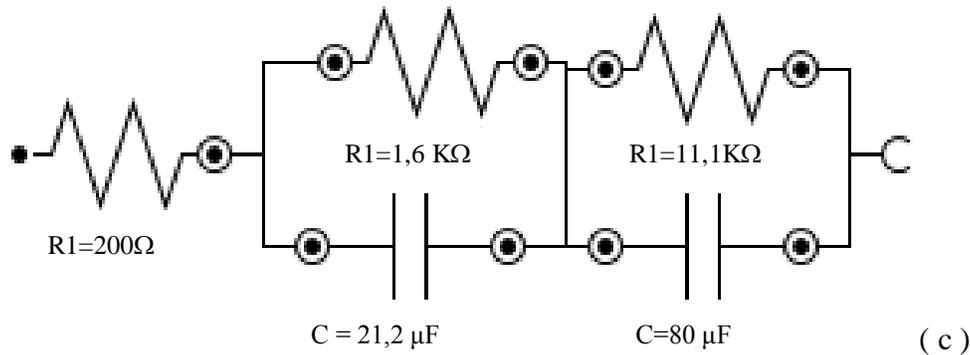
2.3.2.a Sistema ZnNi + CSi + Cromatizado Cr^{3+} .

- Primer circuito que ajusta para el Sistema de ZnNi + CSi + Cromatizado 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 (Cr^{3+} azul) 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.

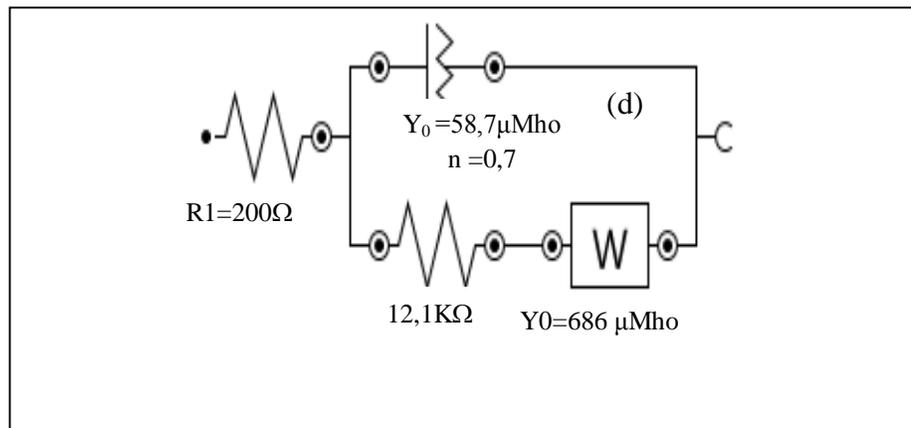
De acuerdo a los resultados se modifica el mecanismo de Disolución del ZnNi con Micropartículas de CSi más Cromatizado. La Resistencia de Transferencia de Carga del Material con Cromatizado " Cr^{3+} " es de 12700Ω (de igual valor que en ausencia de Cromatizado). Y, la Capacidad aumenta a un valor cuatro veces mayor, con Cromatizado. Pasa a tener un valor $C \cong 80 \mu\text{Fcm}^{-2}$, 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^{3+} y los altos valores del IZI que se miden a bajas frecuencias. La tabla Con Cromatizado, CC.3, muestra los valores que ajustan al Sistema de ZnNi con Cromatizado.

Tabla CC.3 Circuito Eléctrico con los valores de los elementos que ajustan al sistema de ZnNi + CSi con Cromatizado azul a base de Cr ³⁺ [R(RC)(RC)]			
Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
R ₁	Resistencia R	203Ω	4,3%
R ₂ + R ₃ = RTC (resistencia de transferencia de carga)	RTC= R2+R3	12700 Ω	12%
C ₁ Capacidad de la doble Capa	CapacidadC ₁	C ₁ = 21,2 μF	11%
C ₂ Capacidad del ZnNi con cromatizado	CapacidadC ₂	C ₂ ~80 μF	13%
Valor del ajuste dado por χ^2	χ^2	~1,79	

El sistema fisicoquímico de ZnNi + CSi cambia su comportamiento con Cromatizado, porque protege más que el material sin Cromatizado.

2.3.2.b Caso del ZnNi con CSi:

- Segundo Circuito que ajusta al sistema de ZnNi + CSi + Cromatizado [R(Q[RW])]:



En éste 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.

Tabla CC.4 Circuito Eléctrico con los valores de los elementos que ajustan al sistema de ZnNi + CSi con Cromatizado azul a base de Cr ³⁺			
Elemento	Parámetro	Valor	Error estimado
R ₁	Resistencia R	200Ω	2,9%
R ₂ = RTC (resistencia de transferencia de carga)	RTC= R ₂ +R ₃	12140Ω	8,7%
Q1	Y ₀	5,87x10 ⁻⁵	7,5%
n	exponente	0,747	2,5 %
C ₂ Capacidad del ZnNi con cromatizado	Capacidad C ₂	C ₂ ~93 μFcm ⁻²	13%
W1	Y ₀	0,000686	23%
Valor del ajuste dado por χ ²	χ ²	0,665	

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.

Por otra parte, como habíamos dicho, hay sistemas que tienen dos constantes de tiempo como en la Figura 6, son dos procesos. Luego, con una misma respuesta puede haber dos circuitos que ajustan, como en éste 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 que sigue N°5 (SC sin y con cromatizado) muestra 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 SC.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 ϕ	Z real IZI cos ϕ	Zimag= IZI sen ϕ	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. En presencia de distintos medios los estudios de corrosión en muestras de ZnNi sin partículas muestran diferentes diagramas de Nyquist y de Bode que responden a comportamientos según el mecanismo fisicoquímico que está ocurriendo en la superficie.
2. En el ZnNi con CSi la resistencia a la corrosión se modifica en cada medio, no obstante la presencia de partículas modifica sustancialmente la resistencia del material.
3. En medio de sulfatos el material de ZnNi con CSi presenta una resistencia a la corrosión treinta veces mayor respecto al material de ZnNi.
4. El ZnNi con CSi en presencia de cloruros tiene también una alta resistencia a la corrosión, mayor aún que en el caso del material de ZnNi sin partículas.
5. En el Bode ángulo (ángulo vs frecuencia, considerando el ángulo del vector con la horizontal), el material de ZnNi en presencia de CSi en medio de cloruros, el proceso se adelanta respecto del ZnNi en presencia de sulfatos o de bórico- borato.
6. Los cromatizados aumentan notablemente el valor total de Z, que indudablemente está relacionado al aumento a la resistencia a la corrosión.

7. 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.
8. Los cromatizados también aumentan los valores de la Capacidad, C, según muestran los valores calculados para el circuito de ajuste.
9. Éste aumento de C se justifica por el aumento de área a un valor enorme por lo menos cuatro veces mayor, lo que hace que la aplicación del recubrimiento de conversión de Cr^{3+} , asegure un rendimiento del material mayor, con más resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS

- 1- Xiaoge Gregory Zhang. Plenum Press. ISBN 0-306- 45334-7. 1996. Pág. 57.
- 2- Bard, A, Faulkner, L. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: Wiley, 2001. Ch: 12, DOI: 10.1023/A:1021637209564
- 3- Sohi, M Heydarzadeh. Jalali, M. Study of the corrosion properties of zinc – nickel alloy electrodeposits before and after chromating. 2003. DOI 10.1016/S0924-0136(03)00050-5.
- 4- S, Kulnich et al. On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy. 2007. Volume 253. 3144-3153.
- 5- Ivanova, et al . Protective ability of chromate passive films on electrodeposited zinc-tin alloys. 1996. Surface and Coating Technology. 82. (1996) 232-238.
- 6- Martyak, Nicholas M. Corrosion Behavior of Zinc Chromate Coatings. 1996. Metal Finishing. 65-67.
- 7- Mahmud, Zulema Ángela. LIBRO "Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material.". Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina. (2016)
digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d...libros...Libro...Mahmud