



Revisión Teórica de aleaciones obtenidas por electrodeposición de Zn con elementos del grupo del Fe: Zinc Níquel (ZnNi), Zinc Hierro (ZnFe), Zinc Cobalto (ZnCo) y Níquel Electroless (níquel depositado sin pasaje de corriente)

Mahmud, Z. A.
2016-07

Technical Report

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

<http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdl-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>

Revisión Teórica de aleaciones obtenidas por electrodeposición de Zn con elementos del grupo del Fe: Zinc Níquel (ZnNi), Zinc Hierro (ZnFe), Zinc Cobalto (ZnCo) y Níquel Electroless (níquel depositado sin pasaje de corriente).

Zulema Ángela Mahmud – INTI - Procesos Superficiales. zulema@inti.gob.ar

Se analizó la bibliografía sobre recubrimientos *de ZnNi, 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 con alta resistencia a la corrosión.

Comportamiento contra la corrosión

1. Características del ZnNi

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 ZnNi 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 ZnNi con alúmina [18], estos han mostrado ser muy superiores a los de Zn. Por ejemplo, para el ZnNi 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. 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]. Estos 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 ZnNi. El contenido de Ni, en la aleación recomendado debe tener valores entre un 10 y 15 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 % Ni, en la aleación, "solución sólida", se modifican las fases presentes y cambia su composición de γ a β y α [19].

En el estudio de la influencia del espesor en la calidad del recubrimiento de ZnNi más partículas se estudiaron las fases presentes, por DRX. Se refuerza la fase γ con el espesor de 10 μm cuando se incorporan partículas de (CSi) al ZnNi. En el recubrimiento de 10 micrones de ZnNi con Al_2O_3 , se produce un máximo de la fase presente η , en ese espesor [4,31,39-42,68]. El ZnNi con partículas de CSi o de Al_2O_3 y un espesor de 10 micrómetros, posee muy buena protección [42].

Se demostró que la aleación de ZnNi muestra mayor contenido de Ni y mayor dureza con partículas micrométricas de Al_2O_3 ó 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 TiO_2 y del ZnNi más 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 ZnNi + TiO_2 un $E = -1,32 \text{ V}$ y en Zn + 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 Na_2SO_4 a $-1,10 \text{ V}$ y $-1,49 \text{ V}$ respectivamente en estado estacionario. Éste comportamiento lo adjudicaron 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- 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.

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 ZnNi 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 α , hasta 50 % la fase $\alpha+\beta'$, entre 55 y 75 % la fase es $\beta'+\gamma'$, entre 75 y 90 % γ' y γ ; 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, que 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 Krishna [25] estudió el Zn y el Ni independientemente, en un baño de ZnNi a partir de Sulfato de Níquel, Sulfato de Zn más ácido bórico usando voltametría, galvanostáticas, en el estudio de la electrodeposición de ZnNi. Discutió la Deposición Anómala, mediante la técnica voltamétrica, primero ocurre la deposición del Ni sólo y también cómo se ve interrumpida la deposición del Ni y favorecida la del Zn^{2+} en la electrodeposición de ZnNi por la presencia del Zn^{2+} en solución. Mientras que la deposición del Ni sólo comienza a un potencial de -0.85V; el Ni en presencia de Zn^{2+} , comienza a depositarse a potenciales mucho más negativos, para iguales concentraciones de Ni en ambas soluciones, en la del Ni sólo y en la del Zn Ni. Los resultados revelaron en la difracción de rayos X, la presencia en la aleación obtenida de la fase δ (Ni_3Zn_{22}) y una mezcla de $\delta(Ni_3Zn_{22}) + \gamma$ (Ni_5Zn_{21}).

4. Aditivos que suelen utilizarse para la electrodeposición de las aleaciones:

Z. Mahmud y otros [17-19] encontraron que en el ZnNi en medio ácido con aditivos: tiourea; sacarina; butinodiol; y tiourea más butinodiol, se modifican tanto el contenido de Ni en la aleación de ZnNi como la microestructura de los depósitos. A la vez, en los estudios en cámara de humedad, comparando el recubrimiento de cinc cromatizado, con el ZnNi más sacarina, el ZnNi 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 (ZnNi con sacarina) comparado con el (Zn más cromatizado amarillo) revelaron que el ZnNi 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 ZnNi 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 ZnNi más sacarina sin usar el cromo Cr (VI) que es dañoso para el ambiente. Por supuesto, que aunque el contenido de níquel % 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.

5. Composición química de las aleaciones relacionada con la composición de la solución

T. V. Byk y Tsybul'skaya [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 ZnNi obtenidos presentan fase γ , 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/m²). La fase γ es típica del ZnNi, 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: Ni₅Zn₂₁ y Ni₃Zn₂₂, o una solución sólida de Ni en Ni₅Zn₂₁); mientras que el electrolito débilmente ácido de cloruros produce recubrimientos de dos fases consistiendo de Ni₅Zn₂₁ 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 Ni₅Zn₂₁ con una alta resistencia a la corrosión".

H. Ashassi Sorkhabi (Ashassi-Sorkhabi et al., 2001) y otros, en el estudio de la electrodeposición de ZnNi 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)₂ 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. Éste 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*", no tienen influencia en el contenido de Ni pero si tienen un alto impacto en la eficiencia de corriente %.

*es el porcentaje de un período en el cual el signo es con aplicación de corriente "on".

6. Aleaciones de uso industrial producidas en rack o en barril:

El tipo de baño alcalino de ZnNi 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 ZnNi 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.

7. Proceso de producción de ZnNi en la industria. Patente publicada en el Boletín de Patentes INPI N°767 2014. pág 20. INTI- Mahmud

Éste proceso está patentado y se comparan en éste libro, los resultados del laboratorio con los resultados de la industria. Las aleaciones de ZnNi se obtuvieron por electrolisis 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 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 , 8Adm^{-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 μm . Se ha comprobado que el recubrimiento ofrece mayor protección en las muestras con espesor de 10 μm . Las mediciones se hicieron en muestras con espesores crecientes de 5, 10 y 20 μm por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS y Curvas de polarización. En las muestras con espesor de 10 μm , 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 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS, en muestras obtenidas a 8Adm^{-2} durante 10 minutos dieron los mejores resultados. La comparación de

resultados puede expresarse así: $RTC_{Al_2O_3} > RTC_{CSi} > RTC_{s\acute{o}lo}$. Por eso, se considera que en el espesor de 10 μm , el ZnNi con Alúmina es más resistente a la corrosión que el ZnNi con Carburo de Silicio, CSi, y éste a la vez es mejor que el ZnNi sólo. 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 ZnNi más Al_2O_3 de 10 μm , el material es más protector. 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 fotomicrográficas del recubrimiento en corte [40].

Según Jack. Dini-Electrodeposition 1992 - "mayor agitación implica la reducción del tamaño de grano". Corroborando éste hecho, se observó en éste trabajo, 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 ZnNi fue observado 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".

8. Microestructura – Refinamiento de grano - brillo

Los estudios de la microestructura del ZnNi 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^{-2} disminuyendo el tamaño de grano del níquel electrodepositado, y logrando los mejores resultados. "Es un proceso fácil de implementarse industrialmente por CVD "Chemical Vapor Deposition" o PVD "Physical Vapor Deposition" resultando en un muy buen material protector contra la corrosión [36-36b]". S. H. Mosavat y otros [26] midieron la composición del ZnNi y las fases presentes por XRD. En éste trabajo se utilizó un baño alcalino constituido por ZnO más $NiSO_4$ 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 TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión). 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 H_v y tamaño de los cristalitos $d^{-1/2}$, que está dada por la relación de Hall y Petch donde dureza: $H_v = H_0 + kd^{-1/2}$ siendo H_0 y k constantes” Concluían que la microdureza del metal no depende del tamaño de los nano-cristales, para el material obtenido, en la composición del baño del trabajo [3,26].

9. Relación con la Adherencia del recubrimiento.

R. Ramanauskas y colaboradores [14] investigaron aleaciones de Zn, ZnC_o y ZnNi, 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 sólo. 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, por 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 ZnC_o 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].

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 C_o, uniformemente distribuidos forman el ZnNi, y el ZnC_o que se comportan como semiconductores, formando películas pasivas de ZnO”.

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, en aleaciones de Zn, hallaron 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 γ (3, 3, 0) típica del ZnNi 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^{-2} a 50 Adm^{-2} . La mejora de la resistencia contra la corrosión en presencia de ZnNi 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 el baño analizcloruros con ácido bórico [17,35,52]. Los aditivos que se suelen usar 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 estudiaron 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].

12. Solución e inhibición

Beltowska – Lehman y col. [12] observaron que los electrolitos de ZnNi 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 % 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, quien dice “ 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 Adm^{-2} y 50 Adm^{-2} “. En el caso en que se use solución alcalina, la misma 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 ZnNi, se aplica el recubrimiento de conversión para incrementar la resistencia del material contra la corrosión [35].

13.Presencia de partículas cerámicas, nanocristales

En los últimos años se ha mostrado un interés creciente en el desarrollo de materiales nanocristalinos, 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 ZnNi, las variables de operación con las propiedades del material. Éste 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 refinadores 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 se caracterizaron electro-depósitos de ZnNi con granos ultra-finos³³. 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 ZnNi 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].

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 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 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 Adm^{-2} a 8 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 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 ZnC_0 - ZnNi y Zn solo, para un espesor de 7,5 μm hasta corrosión blanca (ZnC_0 ,140-160, ZnNi 300-400, Zn 96-120 Horas) y hasta corrosión roja (ZnC_0 ,400-600, ZnNi1000-1200, 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 Adm^{-2} a 5 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 ZnNi, las fases presentes son γ y δ , para la composición de la aleación de ZnNi 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, α y γ juntas entre 5 y 10 mAcm^{-2} a un potencial

estable, E_e , de deposición de $-0,9$ V, con mayores densidades de corrientes los valores de potencial se desplazan a valores mucho más negativos y predominan las fases α γ y η .

Mosavat y otros [36,67], reportaron un tamaño de cristal o de grano de 37 nm en el caso de aplicar una densidad de corriente, J , con valores en un rango de 8 a 60 Adm^{-2} , siendo la composición de la fase gama ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) en el recubrimiento nanocristalino, con excelentes propiedades contra la corrosión comparado con los baños convencionales de Zn.

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], ZnNi más Al_2O_3 [6,17,41], ZnNi con ZrO_2 [73], ZnNi con TiO_2 [20,23], ZnNi con 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, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) donde se muestran muy buenos resultados de los materiales contra la corrosión con cada tipo de partícula. Miyoshi, en la patente ³⁹ “EP0174019A1” para ZnNi 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 ZnNi 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: (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3). Destaca que el material tiene excelentes propiedades contra la corrosión. Sarret y Muller [27,7] afirmaban que las partículas de CSi, en el ZnNi 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 ZnNi 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 ZnNi sólo, sin la adición de partículas a la solución. De la misma forma se comprobó que el ZnNi con partículas tiene mayor resistencia a la corrosión que el ZnNi sólo, con técnicas electroquímicas. Gómez y otros [20] resaltaron la estabilidad en el comportamiento frente a la corrosión del Zn más 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 ZnNi más las partículas de 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 nanopartículas 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 Si_3N_4 en un depósito de Ni-Co. Los recubrimientos tenían alta micro-dureza y muy buena resistencia al desgaste respecto del Ni-Co sólo, 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 Si_3N_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 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CSi, WC, Si_3N_4 , diamante, y materiales sólidos lubricantes tales como PTFE (teflón), grafito o el SMO. Praveen y Vanteska han desarrollado compuestos de aplicación industrial de 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-ZrO₂, 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 Si₃N₄. Seleccionaron partículas con tamaños en un rango entre unos nm y hasta una medida de 2 μm, 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, μm. 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].

16.Desarrollo estructural de los depósitos. Cómo se relacionan las variables de operación del proceso y las fases presentes en la aleación de ZnNi

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]. Lehmborg y colaboradores [86] estudiaron el efecto de la electrodeposición de ZnNi 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 ZnNi, está presente la fase γ, con estructura cristalina bcc, centrada en el cuerpo.

En las piezas de ZnNi con partículas de alúmina obtenidas electrolíticamente [5], encontraron que a J igual a 8Adm⁻², durante 10 minutos se refuerzan en presencia de CSi, las texturas de la fase γ (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 η (1,1,0) con un máximo respecto de las muestras preparadas igualmente a 8Adm^{-2} en tiempos de 5 ó 20 minutos [87].

Para la electrodeposición del ZnNi en medio básico, Müller y colaboradores estudiaron la electrodeposición de ZnNi en medio básico encontrando 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 α . Luego, a sobrepotenciales catódicos mayores, que corresponden a altas densidades de corriente, predomina la fase γ , lo cual es muy bueno para el depósito, porque es la fase típica del ZnNi. El retardo en la deposición del Ni para que se deposite con el Zn en el ZnNi, puede ser atribuído 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 $(\text{ZnNi})_{\text{ad}}$ que juega un rol importante en la deposición preferencial de zinc, ésta conclusión la obtiene a partir de las mediciones de impedancia, EIS.

T. Ohtsuka and A. Komori [91] durante la electrodeposición de ZnNi in situ, usando elipsometría sobre oro detectaron que se forman capas iniciales de Zn, de Ni, y de la aleación de ZnNi 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 α , Ni, de la aleación de ZnNi es la que se forma en los primeros estadios de la electrodeposición. Sin embargo, la fase γ es la más estable, el porcentaje de Ni en el recubrimiento es de 12 a 20 %. Más altos porcentajes de Ni en el ZnNi conducen al ennoblecimiento del potencial (desplazamiento del potencial hacia valores más positivos).

Petrauskas et al [92] identificaron las fases η y γ . Reportaron en cuanto a la disolución o “stripping” de recubrimientos de aleaciones de ZnNi en un electrolito de cloruros con acetato bajo condiciones potenciodinámicas y galvanostáticas. Encontraron que en el caso de ZnNi con un contenido de Ni < 12%, predomina la fase η mientras que para la aleación con un porcentaje de Ni > 16 % predominan las fases α y γ .

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 ZnNi se observan las fases η , α , y γ , según la relación entre concentraciones de Zn-Ni en la solución, son la fases presentes en la aleación. En el ZnNi obtenido por pirometalurgia se observan las fases β y δ . Para la aleación de ZnNi obtenido potenciodinámicamente por “stripping”, los picos de corriente pueden ser atribuidos a la disolución de ZnNi de una fase en particular y normalmente los picos de disolución suelen ser correspondientes al Zn, al Ni, y al ZnNi [94].

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

Brenner ha enunciado la deposición anómala del ZnNi, 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 ZnNi depende de la relación de concentraciones de iones de Ni^{2+} / 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 Ni^{2+} y no se observó el NiOH” [96,98]. Fukushima y otros [99] marcaban que la formación de $Zn(OH)_2$ 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 ZnNi 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. Lehmberg, D. Lewis, G. Marshall y otros [86] han

estudiado las características para la deposición del sistema de ZnNi con otros metales como son Cu y Fe. Ellos señalaron que el comportamiento 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].

18. Mecanismos que se mencionan para la deposición de Zn y sus aleaciones con metales del grupo del Fe son:

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].

Diaz, 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 $ZnOH_{ads}$, 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 $ZnOH_{ads}$, 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 $(Zn/Ni^+_{ad}$ o $Zn^+_{ad})$ actúan como catalizadores para la deposición del Zn, J. Fabri Miranda et al, 1997.

E. Chassaing, M. Jousselin, 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 ZnNi o del Zn con aleantes del grupo del Fe (Fe Ni C_o). 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.

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 electrodeposito de ZnNi, varía en un rango entre 11 y 15 % , pero la presencia de partículas pueden modificar éstos porcentajes que pueden llegar hasta un 20 % ^{5 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 C_o durante la deposición de aleaciones de ZnC_o 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 optimo 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].

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 > dentrítico [35].

La resistencia a la corrosión del recubrimiento de ZnNi 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. Gavrilá [19] estudió un sistema de aleación de ZnNi 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 ZnNi sobre acero. Describió como son los transientes de corriente y los saltos de potencial para ZnNi 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 ZnNi 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

¹Ramanauskas, 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).

²Conde, 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).

³Mosavat, 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).

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

⁵Grosjean, 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).

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

⁷Tulio, Paulo. Carlos, I. The effects of SiC and Al_2O_3 particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo. I. Electrodeposition in the absence of SiC and Al_2O_3 . (2007).

⁸Gharahcheshmeh, 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).

- ⁹Mahmud, 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>
- ¹⁰Gnanamuthu, 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).
- ¹¹Park, 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).
- ¹²Beltowska-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).
- ¹³Ashassi-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).
- ¹⁴Ramanauskas, R., Muleshkova, L. & Dobrovolskisb, P. OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF Zn AND Zn ALLOY ELECTRODEPOSITS : ATMOSPHERIC AND ACCELERATED TESTS. **40**, (1998).
- ¹⁵Mahmud, 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).
- ¹⁶Youssef, K. M. ., Koch, C. . & Fedkiw, P. . Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition. *Corros. Sci.* **46**, 51–64 (2004).
- ¹⁷Mahmud, Z. A. Alanis, I. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de ZnNi. *Revista SAM. Asoc. Argentina Mater. Regist. N°ISSN 1668-47 88* **6 N°1**, 5–11 (2009).
- ¹⁸Mahmud, Z. Á., Gordillo, G., Areas, P., Míngolo, N. & César, P. Efecto del agregado de alúmina en la calidad del recubrimiento de aleación de Zinc Níquel. in *Congreso Internacional de Materiales-CIM - Colombia 2–7* (2011).
- ¹⁹Gavrila, M., Millet, J. P., Mazille, H., Marchandise, D. & Cuntz, J. M. Corrosion behaviour of zinc – nickel coatings , electrodeposited on steel. **123**, 164–172 (2000).
- ²⁰Gomes, A., Almeida, I., Frade, T. & Tavares, a. C. Stability of Zn–Ni–TiO₂ and Zn–TiO₂ nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 692 (2012).
- ²¹Lajevardi, S. a. & Shahrabi, T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 6775–6781 (2010).

- ²²Praveen, B. M. & Venkatesha, T. V. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2418–2424 (2008).
- ²³Frade, T., Bouzon, V., Gomes, a. & da Silva Pereira, M. I. Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO₂ nanocomposite films. *Surf. Coatings Technol.* **204**, 3592–3598 (2010).
- ²⁴Benballa, M., Nils, L., Sarret, M. & Mu, C. Zinc – nickel codeposition in ammonium baths. *Surface and Coatings Technology* **123**, 55–61 (2000).
- ²⁵Abou-krissha, M. M. Electrochemical studies of zinc – nickel codeposition in sulphate bath. **252**, 1035–1048 (2005).
- ²⁶Mosavat, 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).
- ²⁷Sarret, M. & Benballa, M. ZnNi y SiC composites obtained from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology* , **162**, 49–53 (2002).
- ²⁸Li, 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).
- ^{28b}Choo et al, *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995)384.
- ²⁹Abou-Krissha, M. M. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1035–1048 (2005).
- ³⁰Beltowska-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).
- ³¹Petrauskas, A., Grincevičienė, L., Češūnienė, A. & Juškėnas, 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).
- ³²Soares, 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).
- ³³Byk, T. V., Gaevskaya, T. V. & Tsybul'skaya, 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).

- ³⁴Tsybul'skaya, L. S., Gaev'skaya, T. V., Purov'skaya, O. G. & Byk, T. V. Electrochemical deposition of zinc–nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath. *Surf. Coatings Technol.* **203**, 234–239 (2008).
- ³⁵Schlesinger, M. & Paunovic, M. *Modern Electroplating: Fifth Edition*. *Modern Electroplating: Fifth Edition* (2011). doi:10.1002/9780470602638
- ³⁶Mosavat, 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).
- ^{36b} Automotive Corrosion and Prevention Conference; Warrendale, PA, 1983, 81
- ³⁷Matsuzaki, 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).
- ^{37b}[Muller Sarret Benballa, *Electrochimica Acta*, 46(2001)2811.
- ^{37c}Wang OKeefe, *Plating and Surface Finishing* 5(1996)149.
- ³⁸Fratesi, R. & Roventi, G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surf. Coatings Technol.* **82**, 158–164 (1996).
- ³⁹Mahmud, Z. Gordillo, G. Efecto del agregado de partículas cerámicas en la composición de la aleación de Zinc Niquel. in *XII Congreso Iberoamericano de Materiales-IBEROMAT5–8* (2012).
- ⁴⁰Mahmud 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).
- ⁴¹Mahmud, Z. A. Pina, J. Mingolo N. Gassa, L. Gordillo, J. RECUBRIMIENTO CONSTITUÍDO DE UNA ALEACIÓN DE ZnNi MÁS PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO DE SILICIO Ó ALÚMINA. in *Encuentro de Primavera INTI* (2010).
- ⁴²Zulema 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 *EUROMAT2013- European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Process* 148 (2013).
- ⁴³Brooks, I. *Characterization of Nanocrystalline Single*. (1998).

- ⁴⁴Mahmud, 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).
- ⁴⁵Rashidi, 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).
- ⁴⁶Ramanauskas, R. & Gudaviciute, L. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits. 109–115 (2001).
- ⁴⁷Ramanauskas, R., Quintana, P., Maldonado, L. & Porn, R. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Ni alloy coatings. **92**, 16–21 (1997).
- ⁴⁸Vilche, 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).
- ⁴⁹Act, C. W. *et al.* Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Nickel Coatings.
- ⁵⁰Treatment, T. C., Elizabeth, P. & Krishnan, R. M. Zinc Electrodeposits from Sulfamate Solutions and Their Chromating Treatment. (1997).
- ⁵¹Sohi, 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).
- ⁵²De Oliveira, E. M. & Carlos, I. A. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 250–256 (2011).
- ⁵³Soares, 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).
- ⁵⁴Heydarzadeh 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).
- ⁵⁵Bellezze, 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).
- ⁵⁶Martyak, N. M., Mccaskie, J. E. & Harrison, L. Corrosion Behavior of Zinc Chromate Coatings. *Met. Finish.* 65–67 (1996).
- ⁵⁷Martyak, N. M. Internal stresses in zinc-chromate coatings. **88**, 139–146 (1996).

- ⁵⁸Robertson, A., Erb, U. & Palumbo, G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials. *Nanostructured Mater.* **12**, 1035–1040 (1999).
- ⁵⁹Paunovic, Milan. Schlesinger, M. *FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION, SECOND EDITION.* (2006).
- ⁶⁰Winand, R. Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating. *J. Appl. Electrochem.* **21**, 377–385 (1991).
- ⁶¹Budevski, E., Staikov, G. & Lorenz, W. J. Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena. *Electrochim. Acta* **45**, 2559–2574 (2000).
- ⁶²Mahmud, 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
- ⁶³Milchev, A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces. *Russian Journal of Electrochemistry* **44**, 619–645 (2008).
- ⁶⁴DINI. *Electrodeposition* (1940).
- ⁶⁵Elkhatabi, F., Benballa, M., Sarret, M. & Mu, C. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn ± Ni alloys. **44**, 1645–1653 (1999).
- ⁶⁶Dini, 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).
- ⁶⁷Tanaka, 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).
- ⁶⁸Tulio, P. C., Rodrigues, S. E. B. & Carlos, I. a. The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi-SiC and ZnNi-Al₂O₃ electrocomposite coatings from slightly acidic solutions. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 91–99 (2007).
- ⁶⁹Mosavat, 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).
- ⁷⁰Schwarzacher, W. Electrodeposition: A Technology for the Future. *Electrochem. Soc. Interface* **15**, 32–35 (2006).

- ⁷¹Rudnik, E., Burzyńska, L., Dolasiński, Ł. & Misiak, M. Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 7414–7420 (2010).
- ⁷²Praveen, B. M. & Venkatesha, T. V. Electrodeposition and properties of Zn-Ni-CNT composite coatings. *J. Alloys Compd.* **482**, 53–57 (2009).
- ⁷³Xia, X., Zhitomirsky, I. & McDermid, J. R. Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *J. Mater. Process. Technol.* **209**, 2632–2640 (2009).
- ⁷⁴Tuaweri, T. J. & Wilcox, G. D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 5921–5930 (2006).
- ⁷⁵Kubota, K. Patente/US20080028976/ ZnNi composite (withW). (2008).
- ⁷⁶Miyoshi. Patente EP0174019A1 Steel strip plated with a zinc based coating layer containing an inorganic dispersoid. (1986).
- ⁷⁷**Patente Japonesa:** US5618634A Composite zinc- or zinc alloy-electroplated metal sheet and method for the production thereof. Yasushi Hosoda 1997
- ⁷⁸Myagmarjav, S. et al. Characterization of the Ni-Zn/TiO₂ Nanocomposite Synthesized by the Liquid-Phase Selective-Deposition Method. *MATERIALS TRANSACTIONS***45**, 2035–2038 (2004).
- ⁷⁹Shi, L., Sun, C., Gao, P., Zhou, F. & Liu, W. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-C₆₀/SiC nanocomposite coating. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 3591–3599 (2006).
- ⁸⁰Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., Vathsala, K. & kumar, M. K. P. Electrochemical studies on Zn/nano-CeO₂ electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **208**, 64–72 (2012).
- ⁸¹Dini, J. W. & Snyder, D. D. in *Modern Electroplating: Fifth Edition* 33–78 (2011).
doi:10.1002/9780470602638.ch2
- ⁸²Balaraju, J. N., Seshadri, S. K., Division, M. S., Laboratories, N. A. & Centre, M. Electroless Ni – P composite coatings. 807–816 (2003).
- ⁸³Zhao, Q., Liu, Y., Müller-Steinhagen, H. & Liu, G. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications. *Surf. Coatings Technol.* **155**, 279–284 (2002).
- ⁸⁴Amblard, J., Froment, M., Maurin, G., Spyrellis, N. & Trevisan-Souteyrand, E. Nickel electrocrystallization—from nucleation to textures. *Electrochim. Acta* **28**, 909–915 (1983).

- ⁸⁵Z. 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).
- ⁸⁶Lehmberg, C. E., Lewis, D. B. & Marshall, G. W. Composition and structure of thin electrodeposited zinc–nickel coatings. *Surf. Coatings Technol.* **192**, 269–277 (2005).
- ⁸⁷Mahmud, Z. A., Tulio, P., Areas, P. & Míngolo, N. Caracterización estructural del recubrimiento de aleación de ZnNi con partículas de CSi o Al₂O₃ obtenidos por electrodeposición. in *Proceedings del Congreso SAM Conamet 2011* 2–6 (2011).
- ⁸⁸Winand, R. Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives. *Electrochimica Acta* **39**, 1091–1105 (1994).
- ⁸⁹Miranda, F. J. F., Barcia, O. E., Diaz, S. L., Mattos, O. R. & Wiart, R. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochim. Acta* **41**, 1041–1049 (1996).
- ⁹⁰Wiart, R. Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **35**, 1587–1593 (1990).
- ⁹¹Ohtsuka, T. & Komori, A. Study of initial layer formation of Zn–Ni alloy electrodeposition by in situ ellipsometry. *Electrochim. Acta* **43**, 3269–3276 (1998).
- ⁹²Petrauskas, A., Grincevičienė, L., Češūnienė, A. & Juškėnas, 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).
- ⁹³Juškėnas, R. Studies of phase composition of Zn – Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping. **50**, 1189–1196 (2005).
- ⁹⁴Hammami, 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).
- ⁹⁵Bajat, J. B. & Mišković-Stanković, V. B. Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn–Ni alloys. *Prog. Org. Coatings* **49**, 183–196 (2004).
- ⁹⁶Díaz, S. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochim. Acta* **47**, 4091–4100 (2002).
- ⁹⁷Cavallotti, P. L., Nobili, L. & Vincenzo, a. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochim. Acta* **50**, 4557–4565 (2005).
- ⁹⁸Zhang, Z. *et al.* Study on the behavior of Zn – Fe alloy electroplating. **516**, 127–130 (2001).

- ⁹⁹Akiyama, T. & Fukushima, H. Recent Study on the Mechanism of the Electrodeposition of Iron-group Metal Alloys. *ISJInt.* **32**, 787–798 (1992).
- ¹⁰⁰Winand, R. in *Modern Electroplating: Fifth Edition* 285–307 (John Wiley and Sons, 2011).
- ¹⁰¹Gomez, E., Pelaez, E. & Valle, E. Electrodeposition of zinc + iron alloys I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. **469**, 139–149 (1999).
- ¹⁰²Nicol, 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).
- ¹⁰³Song, 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).
- ¹⁰⁴Swathirajan, 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).
- ¹⁰⁵Mattos, O. R., Barcia, O. E. & Miranda, F. J. F. ZnFe anomalous electrodeposition : stationaries and local pH measurements. **47**, (2002).
- ¹⁰⁶Lallemand, 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).
- ¹⁰⁷Matulis, J. & Sližys, R. On some characteristics of cathodic processes in nickel electrodeposition. *Electrochim. Acta* **9**, 1177–1188 (1964).
- ¹⁰⁸Plieth, W. Electrocrystallization-factors influencing structure. *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**, 1417–1423 (2011).
- ¹⁰⁹Winand, R. ELECTRODEPOSITION OF METALS AND ALLOYS - NEW RESULTS AND PERSPECTIVES. *ELECTROCHIMICA ACTA* **39**, 1091–1105 (1994).
- ¹¹⁰Song, 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).
- ¹¹¹Chassaing, E., Jussellin, M. & Wiart, R. The kinetics of nickel electrodeposition. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **157**, 75–88 (1983).

- ¹¹²Oriňáková, R., Turoňová, 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).
- ¹¹³O 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>
- ¹¹⁴Kalantary, M. R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection. *Plat. Surf. Finish.* **81**, 80–88 (1994).
- ¹¹⁵Solmaz, R. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. **48**, 583–591 (2007).
- ¹¹⁶De Oliveira, E. M. & Carlos, I. A. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 250–256 (2011).
- ¹¹⁷Sohi, M. H. & Jalali, M. Study of the corrosion properties of zinc – nickel alloy electrodeposits before and after chromating. **138**, 63–66 (2003).
- ¹¹⁸Bard, 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
- ¹¹⁹Darowicki, K. & Ślepski, P. Instantaneous electrochemical impedance spectroscopy of electrode reactions. *Electrochim. Acta* **49**, 763–772 (2004).
- ¹²⁰Short et al, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 67, (1989) 73.
- ¹²¹Bates et al *Plating and Surface Finishing* 4 (1994)36.
- ¹²²R, G, Baker and Holden, *Plating and Surface Finishing* 3(1985)54
- ¹²³Jack. Dini-Electrodeposition 1992 - Noyes Ed., Ch 6: Electrodeposition- Structure Page 147.
- ¹²⁴Abd El Rehim et al *Electrochimica Acta* 41(1996)1413.