



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Efecto positivo de las partículas de CSi en el ZnNi. Propiedades de los recubrimientos: Mayor dureza, contenido de níquel, intensidad de texturas y resistencia a la corrosión

Mahmud, Z. A.; Túlio, P. C.; Gordillo, G.
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>

EFFECTO POSITIVO DE LAS PARTÍCULAS DE CSi EN EL ZnNi. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS: MAYOR DUREZA, CONTENIDO DE NÍQUEL, INTENSIDAD DE TEXTURAS Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Z. A. Mahmud⁽¹⁾, Paulo C. Tulio⁽²⁾, G. Gordillo⁽³⁾

(1) INTI, Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires.

(2) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. UTFPR. Dois Vizinhos – Paraná, Brasil.

(3) DQIAQF, Fac. de Cs. Exactas y Naturales. UBA. C. Universitaria.

Pabellón 2, Buenos Aires. Argentina

E mail (Z. A. Mahmud): zulema@inti.gob.ar

RESUMEN

En éste trabajo se obtuvieron materiales compuestos matriz metálica-partículas cerámicas “composites” por electrodeposición a densidad de corriente constante en una celda de electrodos enfrentados. La matriz metálica consistió de recubrimientos de ZnNi y las partículas cerámicas de carburo de silicio (CSi). La solución de electrodeposición es en medio ácido. Se presentan los datos referentes a las propiedades de los recubrimientos compuestos y su análisis. La presencia de las partículas de CSi en la solución de electrodeposición hace que se incorporen las partículas al depósito. Además dichas partículas modifican la morfología superficial del recubrimiento que se vuelve más o menos rugoso dependiendo de la densidad de corriente aplicada y de la presencia de aditivos. Por otro lado, a medida que aumenta la cantidad de partículas en la solución, aumenta el porcentaje de Ni en la matriz metálica. Este porcentaje de Ni es mayor para mayores concentraciones de partículas en solución de electrodeposición (en gramos por litro). Un mayor contenido de Ni en los depósitos hace que sea mayor la resistencia contra la corrosión. Se analizó el porcentaje en peso de CSi incorporado a la matriz de ZnNi en relación con la densidad de corriente utilizada.

La microdureza aumenta desde aproximadamente 200 hasta 350 Hv, para los electrocompuestos ZnNi-CSi comparativamente al ZnNi. Esto es principalmente debido a la incorporación de las partículas de CSi a los depósitos.

La microdureza es función de la concentración de CSi en el baño, de la densidad de corriente (j) y del porcentaje en peso de CSi incorporado a la matriz de ZnNi. Según las experiencias, es posible obtener recubrimientos de ZnNi-CSi con mejores propiedades anticorrosivas debido al mayor porcentaje de Ni y también mayor microdureza (debida al CSi) posibilitando su aplicación en situaciones en donde se requieran estas propiedades.

Las texturas se refuerzan cuando la solución contiene CSi (20g/l) a 8Adm^{-2} 10 minutos. Se demostró que las partículas de CSi se incorporan al recubrimiento. Siendo para el ZnNi + CSi, 30 veces mayor los valores de resistencia a la transferencia de carga RTC (ligada a la resistencia a la corrosión) en Zn Ni en presencia de micropartículas de CSi que en ZnNi sin partículas. Esos valores se hallan por EIS presencia de sulfatos 0,1 M.

Palabras-clave: ZnNi - CSi; material compuesto; electrodeposición; microdureza, aleaciones de ZnNi.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición es uno de los procesos electroquímicos más antiguos y de enorme empleo industrial hasta la actualidad. A parte de los metales simples, aleaciones metálicas amorfas [1] (p. ej., NiP) y cristalinas [2], materiales compuestos matriz metálica con partículas cerámicas duras [3,4] (CSi, Al_2O_3 , WC, CrC, BN, etc.) o elementos auto lubricantes [4] (PTFE, C, MoS_2 y aceites encapsulados), polvos metálicos [5] y óxidos [6] que son los materiales actualmente obtenibles por esta técnica. Las ventajas de la electrodeposición sobre otros métodos de revestimiento son: la uniformidad de deposición para formas complejas, los bajos niveles de contaminación y la habilidad para procesar partes simultáneamente y el espesor pudiendo éste variar desde algunos micrones a pocos mm.

Los materiales compuestos producidos que están constituidos por una matriz metálica-partículas cerámicas duras son obtenidos por electrodeposición y consisten de una matriz metálica dúctil en la cual hay una segunda fase insoluble dispersa de partículas duras como carburos, nitratos, óxidos, etc. Esta fase insoluble puede mejorar muchas propiedades de la matriz metálica como tribológicas [7] y anticorrosión [8].

Los recubrimientos electroquímicos de zinc-níquel (ZnNi) se emplean en la industria automotriz o de la construcción (en piezas pequeñas que se producen en tambor o en rack) [9], y también de electrodomésticos [10], por sus características, en el caso en que se requiera un material con propiedades particulares como buena soldabilidad, dureza o resistencia contra la corrosión, en general, para reemplazar los recubrimientos de cadmio (por su toxicidad) o los de zinc (para mejorar la resistencia a la corrosión). Según René Winand [11] la resistencia a la corrosión de las aleaciones de zinc-níquel aumenta cuatro veces respecto de la resistencia del depósito de Zn sólo, para espesores similares, particularmente cuando el contenido de níquel está alrededor del 13 %. Con relación a estos materiales compuestos cuya matriz metálica está constituida por ZnNi son pocos los trabajos que han investigado sus propiedades para posibles aplicaciones. Dada la buena resistencia contra la corrosión de la matriz ZnNi, se ha comprobado que la incorporación de partículas duras de CSi mejora notablemente sus propiedades mecánicas, como la microdureza. En este trabajo se investigaron principalmente las posibilidades de obtención de materiales electrocompuestos de ZnNi-CSi y sus propiedades como la morfología superficial, la variación en la composición de la matriz metálica de ZnNi y la microdureza.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó una Celda con electrodos enfrentados, y se estudió la obtención del recubrimiento en un rango amplio de densidades de corriente. Se fijó la corriente en cada caso, desde una fuente externa. Los electrodos utilizados fueron un ánodo de níquel puro de unos 25 cm² y un cátodo de acero 1010 con un área de 50 cm², sobre el que se realizó la electrodeposición. El cátodo previamente a la deposición de acero desnudo, se trató para ser usado (limpio y libre de óxidos).

La solución de trabajo contenía sulfato de níquel NiSO₄ 1,36 M y sulfato de zinc ZnSO₄ 0.84 M sin aditivos a pH=3 y se preparó con drogas p.a. marca Merck. Se agregaron partículas de CSi (diámetro promedio de 10 µm) con una concentración de partículas de 20 g/l a 60 g/l. La electrólisis fue a temperatura ambiente y se usó una corriente de 2A a 6A durante 30 minutos. Se empleó para obtener los depósitos una fuente de corriente en la que se fijó un valor de la corriente y la diferencia de potencial entre los electrodos era de 10 a 12 V. Durante la electrodeposición se agitó la solución con una varilla de la altura del cátodo que se movía a lo largo del cátodo y a una distancia aproximada de 1 cm, que se usó para mejorar la transferencia de materia de la solución a la superficie del electrodo. Al final de la electrodeposición, el cátodo se lavó con agua destilada, se utilizó un baño de ultrasonido en el que se colocaron las muestras, para eliminar las partículas que pudieran quedar en la superficie, se secó con calor y se guardó en desecador hasta el análisis. Las observaciones de las muestras se llevaron a cabo en el Microscopio electrónico de barrido Philips 505. El análisis se llevó a cabo con la Microsonda dispersiva en energías EDX. El área analizada fue de aproximadamente 20 mm².

Para el análisis de una sección transversal del recubrimiento se prepararon las muestras incluyéndolas en una resina epoxi. Luego se pulió con lija 600 al agua y finalmente con alúmina de 1 µm para eliminar las rayas de pulido, posteriormente se realizaron las fotografías en el microscopio óptico marca Karl Zeiss y el análisis cuantitativo se realizó en una zona de aproximadamente 6 mm², mediante la microsonda dispersiva en energías EDX. Para las mediciones de micro dureza se utilizó un equipo marca Leitz Miniload 2, se usaron las mismas muestras embutidas en epoxi y se midieron las durezas en una sección transversal del recubrimiento. Se eligió para la determinación de la dureza del recubrimiento de Zn-Ni, una carga adecuada (de 25 g), que se obtiene de tablas según el metal del recubrimiento (en éste caso se consideró Ni porque es el más duro) y además teniendo en cuenta las durezas esperadas para éste material, se comprobó que la medición era correcta mediante un patrón de referencia. Del mismo modo, se midieron en cada muestra los espesores y los contenidos % de Ni de Zn – Ni en 5 puntos (5 determinaciones en cada punto) mediante un equipo marca FISCHERSCOPE, modelo XUVM, operado con software FTM Fischer versión 5.5E, según la norma ASTM B 568-98(2014). Previo a las determinaciones de espesor, el equipo se verificó contra patrones de zinc-níquel sobre acero. Como resultado de cinco mediciones de dicha referencia, se obtuvo un valor promedio de 10,5 µm ± 1,0 µm. La incertidumbre en la medición del espesor de recubrimiento, con el procedimiento empleado, en el rango de espesor medido es de ±

1,0 μm . La incertidumbre en la medición del porcentaje de Ni en el rango medido de $6,4 \pm 0,9$ fue de un 15 % del valor medido. Se usaron para las mediciones de Impedancia por EIS, un potenciostato Par 273 y un Analizador de Respuesta en frecuencia. El barrido se hizo entre 100 KHz y 5 mHz usando una onda superpuesta de 5mV de amplitud. Se usa para la medición una solución de Sulfato de Sodio 0,1 N, en una celda en la que el área expuesta de 1 cm^2 del recubrimiento para la medición de RTC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1) Morfología superficial

En la Figura 1 se muestran las fotografías de la superficie de los depósitos.

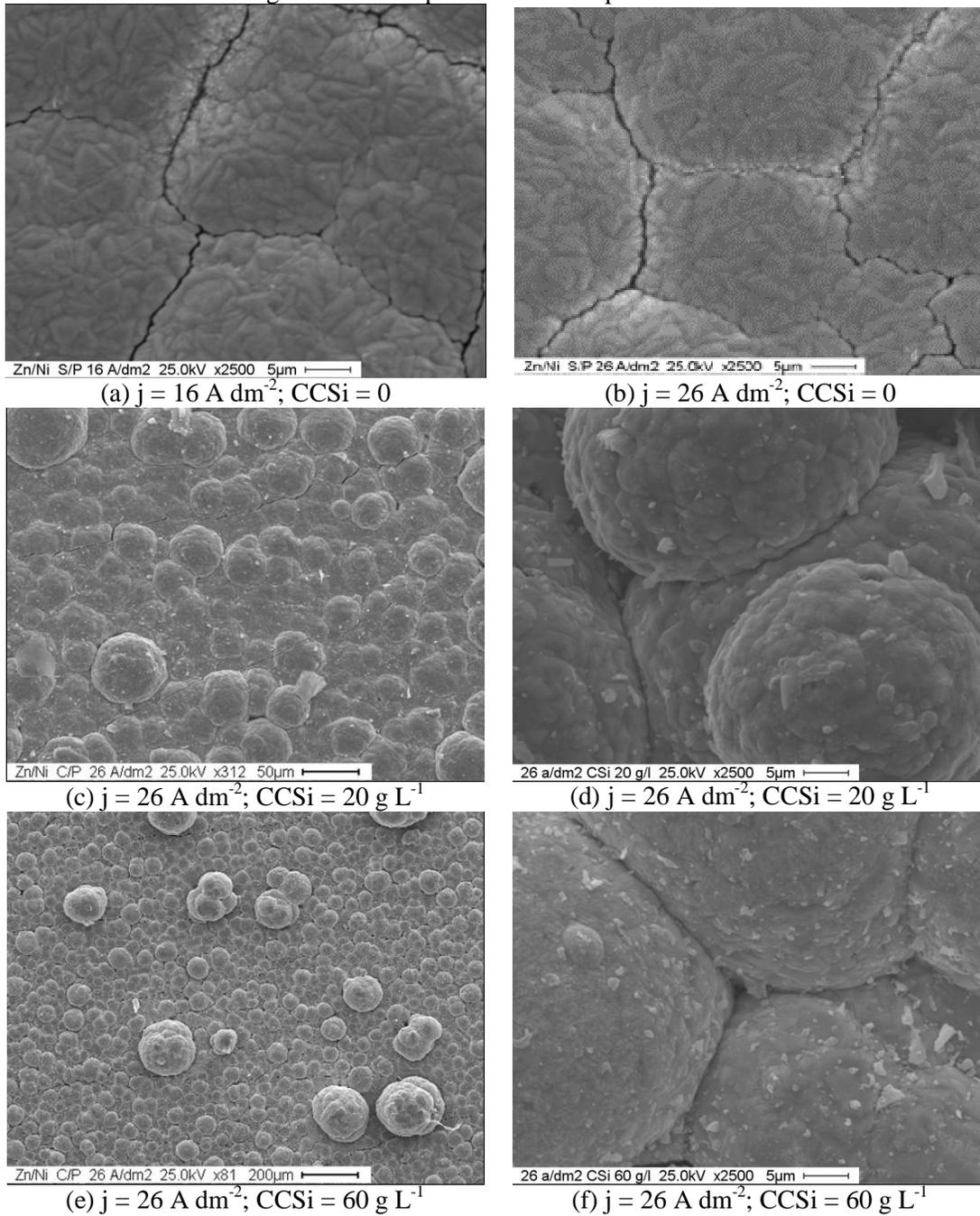


Figura 1: Fotomicrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las superficies de depósitos ZnNi (a y b) y de ZnNi-CSi (c – f). Se indican las distintas CCSi y las densidades de corriente (j).

Puede observarse que los depósitos de ZnNi obtenidos sin la presencia de CSi (Figura 1.a y b) son más rugosos que los obtenidos cuando hay CSi en la solución (Figura 1.c- f). La mayor rugosidad muestra claramente que las partículas de CSi están modificando las condiciones de nucleación y crecimiento del depósito de ZnNi. No se ha avanzado en esta investigación pero la hipótesis es que la presencia de partículas de CSi en la superficie, o incorporadas al depósito, podrían modificar la cinética de nucleación y crecimiento. Esta hipótesis deberá ser comprobada con las técnicas electroquímicas clásicas de nucleación y crecimiento [12]. Ciertamente, la rugosidad de los recubrimientos es fuertemente influenciada por las variables de operación: 1- la composición de la solución de electrodeposición (la concentración de aditivos o de partículas), 2- la densidad de corriente aplicada, la agitación de la solución que modifica la constante cinética y por lo tanto, el modo de llegada de los iones que se depositan a la superficie. Por otro lado, en términos de resistencia a la corrosión, no son deseables los depósitos rugosos, pero el aumento en el porcentaje de Ni compensa esta deficiencia porque a menores densidades de corriente de deposición se consiguen recubrimientos con tamaños de grano refinados, menos rugosos (ver ítem 3.5.2).

3.2) Contenido de carburo de silicio en la matriz metálica

La incorporación de las partículas de CSi fue obtenida bajo las condiciones de electrodeposición con una buena agitación. Los electrocompuestos matriz metálica (ZnNi) micropartículas (CSi) fueron obtenidos así en estas condiciones. El porcentaje de micropartículas en el recubrimiento con CSi fue relacionada con el porcentaje de Si por el análisis con EDX. En la Figura 2, se muestra una fotomicrografía de la superficie del depósito con una partícula de CSi parcialmente ocluida y el espectro por Microsonda EDX en la región de la partícula, para confirmar por el alto contenido de Si que se trata de una partícula de CSi.

En la Figura 3 se muestra una fotomicrografía de una sección transversal de un electrocompuesto de ZnNi-CSi donde es posible identificar partículas de CSi ocluidas y distribuidas en el material compuesto.

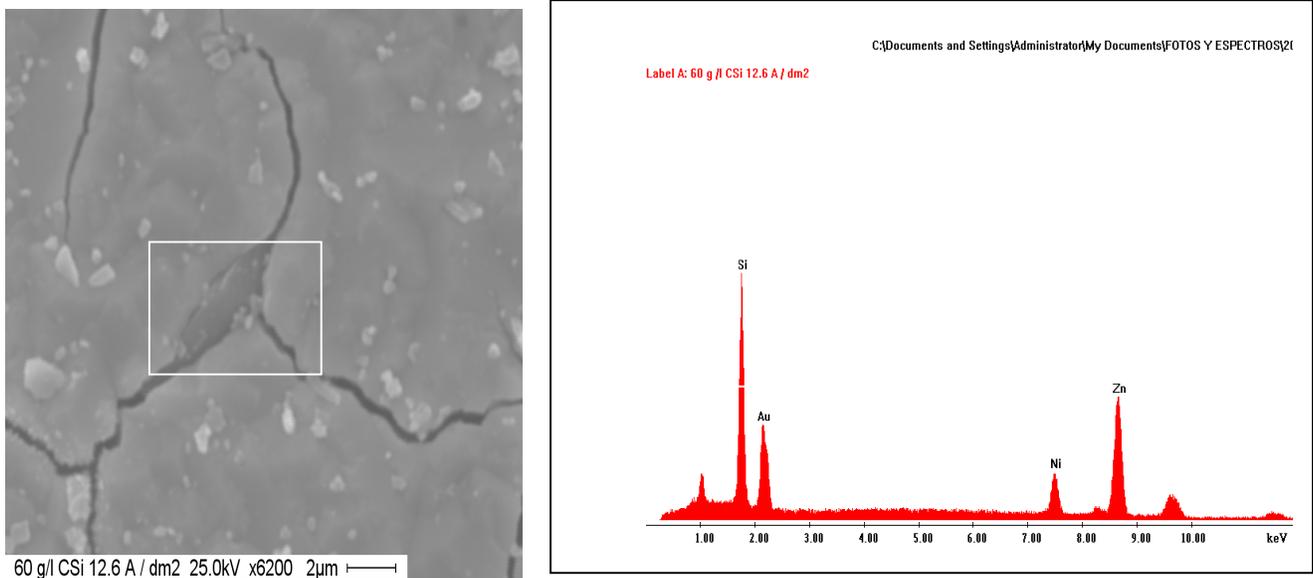


Figura 2: Izquierda: Fotomicrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido SEM, de una superficie típica de un material compuesto de ZnNi-CSi, se indica una partícula de CSi parcialmente ocluida. En la figura de la derecha se muestra el espectro de EDX para la región señalada en el recuadro de la foto a la izquierda.

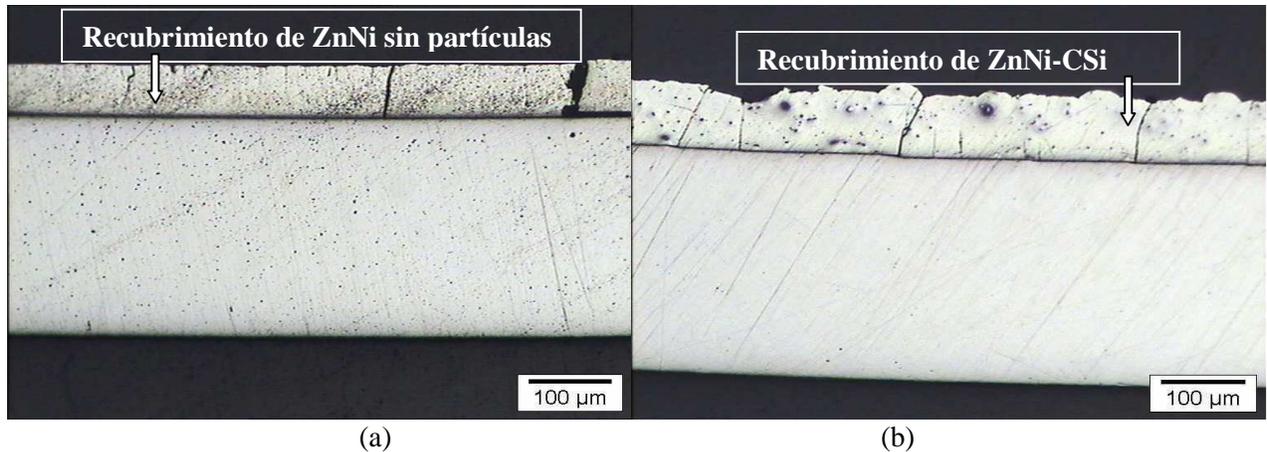


Figura 3: Fotomicrografías obtenidas con Microscopio Óptico para secciones transversales de acero con: (a) depósito de ZnNi (b) ZnNi-CSi donde se ven las micropartículas de CSi ocluidas.

Es conocido que el contenido de CSi dentro de la matriz metálica es dependiente de la densidad de corriente, de la Concentración de CSi y de las condiciones hidrodinámicas, entre otras variables [4]. En este trabajo se ha analizado la dependencia del porcentaje en masa de CSi ocluida en la matriz de ZnNi en función de j y de C_{CSi} . Esta dependencia esta mostrada en la Figura 4. Se observa que en el intervalo de densidades de corriente analizado, la cantidad de CSi alcanza un valor límite para las dos concentraciones de CSi analizadas. El aumento del porcentaje de CSi con la densidad de corriente se debe al balance entre la velocidad de crecimiento del depósito y la velocidad de llegada de las partículas desde la solución hasta la superficie del depósito. En la obtención de recubrimientos de aleación compuestos es normal que aparezca un máximo en las curvas de % CSi vs. j (Adm^{-2}) [4]. En este trabajo se demuestra que es posible trabajar con las Concentraciones de CSi utilizadas hasta altas densidades de corriente, j , disminuyendo en una proporción menor el % CSi en el intervalo de j definido. La dependencia del porcentaje de CSi con la Concentración de CSi (Figura 4) muestra una disminución de la cantidad ocluida con mayor Concentración de CSi para la misma j . Este resultado es importante porque muestra que no se necesitan grandes cantidades de CSi en solución para obtener mayores cantidades de CSi ocluidas que impliquen mejores propiedades, (por ejemplo, la microdureza de los depósitos) que se analizará adelante. En el caso de usar mayores Concentraciones de CSi existe la posibilidad de una mayor sedimentación de las mismas y también hay una mayor aglomeración de las mismas en solución, lo que dificulta más su incorporación a la matriz metálica.

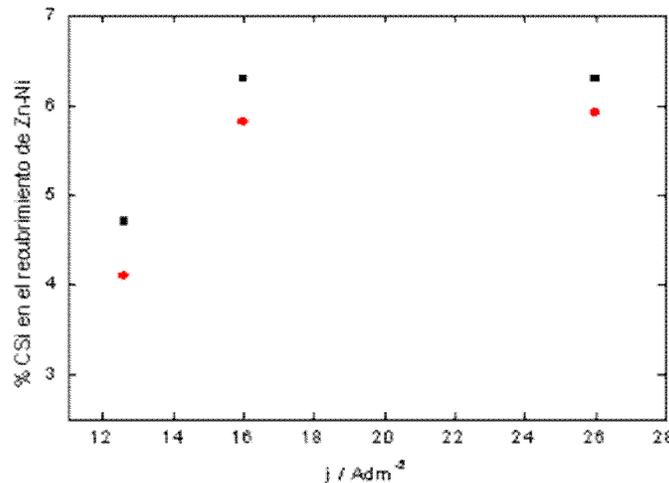


Figura 4: Dependencia del porcentaje de CSi incorporado en la matriz metálica de ZnNi y de ZnNi-CSi en función de j y de la Concentración de CSi en solución: 1- negro 20 g/l de CSi 2- rojo 60 g/l.

3.3) Variación del porcentaje de Ni en la matriz metálica de los depósitos

Una de las características que ha llamado la atención en los trabajos de literatura es que partículas cerámicas inertes agregadas en las soluciones de electrodeposición de matrices polimetálicas hacen cambiar la composición porcentual de los elementos en éstas (Ni, en éste caso) [7,13,14]. Esto es importante, en términos de propiedades de las matrices, principalmente en la resistencia a la corrosión.

En este trabajo fue analizado el efecto de las partículas inertes en la composición de la matriz ZnNi. Los resultados se muestran en la Figura 5. En todo el rango de densidades de corriente estudiado hay un incremento en el porcentaje o contenido de Ni en la matriz metálica de ZnNi-CSi comparado al ZnNi sólo. Como consecuencia, hay una disminución en el porcentaje de Zn. Está claro que este fenómeno es dependiente de la cantidad de partículas de CSi en la solución.

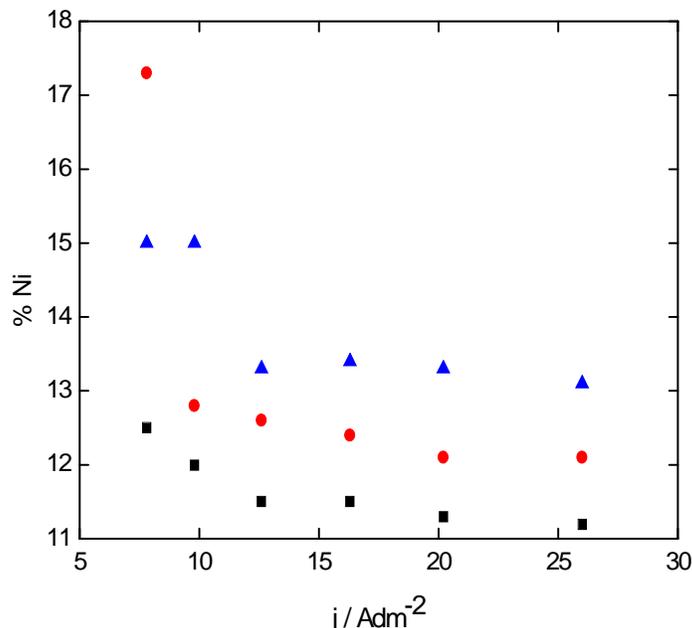


Figura 5: Dependencia del porcentaje en masa de Ni en la matriz metálica de ZnNi para depósitos de ZnNi y electrocompuestos de ZnNi-CSi con la densidad de corriente y la concentración de CSi. negro 0 g/l, rojo 20 g/l, azul 60 g/l.

Este mayor porcentaje de Ni tiene consecuencias en la resistencia a la corrosión, pues el Ni es un metal con potencial de oxidación más bajo que el del Zn o lo que es lo mismo, el Ni es más noble que el Zn [15]. Los resultados de la Figura 5 muestran un incremento en la cantidad de Ni en la matriz metálica de ZnNi-CSi. Contrariamente a lo encontrado por Tulio et al. [14] en cuyo trabajo disminuía el contenido de Ni empleando soluciones con ácido bórico y citrato de sodio indicando una posible dependencia del fenómeno con la composición de la solución.

La electrodeposición de ZnNi es anómala en el sentido de que la relación en masa de Ni/Zn en la matriz metálica es menor que la esperada relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ en la solución. La electrodeposición anómala de matrices de ZnNi, ZnCo y ZnFe es bien conocida de la literatura [16]. Las partículas de CSi, de acuerdo a la Figura 5, atenúan la electrodeposición anómala.

Hay algunas propuestas en la literatura para intentar explicar los efectos de partículas cerámicas inertes en la composición de las matrices metálicas. La adsorción preferencial del catión del metal sobre la superficie de las partículas cerámicas en solución hace que el mismo se incremente en el depósito [7,8]. Además según las condiciones de electrodeposición (potencial, corriente, la superficie y la solución) ocurre una mayor o menor velocidad de la reacción paralela de reducción de agua, o de evolución de hidrógeno. Esta última reacción favorece más la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que es insoluble en la superficie del electrodo [14], el que podría dificultar más la electrodeposición del Ni.

En las condiciones de este trabajo se produce un incremento en el porcentaje de Ni en la matriz ZnNi, y una mayor protección contra la corrosión.

3.4) Microdureza

Uno de los fines de tener partículas cerámicas duras inertes ocluidas en matrices metálicas es que confieren una mayor dureza al material. Para el sistema analizado: ZnNi-CSi, las mediciones de microdureza en función de la densidad de corriente y de la concentración de CSi se muestran en la Figura 6. Se observa un aumento en la microdureza de los electrocompuestos de ZnNi-CSi comparativamente a la dureza del ZnNi sólo.

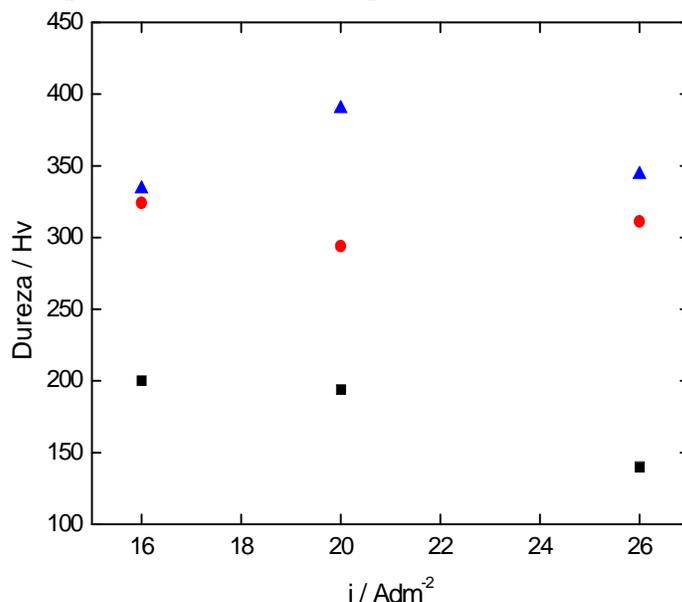


Figura 6: Dependencia de la dureza de ZnNi-CSi en función de la densidad de corriente y de la Concentración de CSi en solución. Negro 0 g/l, rojo 20 g/l, azul 60 g/l. Se muestran también los datos para ZnNi. Para las mediciones en ZnNi en el Microdurómetro se eligió una pesa de 25 g (que se suele usar para la dureza medida en el Ni sólo que es más duro).

Es interesante analizar que los valores de dureza no siguen el patrón del contenido de CSi adentro de la matriz, como se muestró en la Figura 4. Esto puede ser debido a la contribución del mayor contenido de Ni, puesto que el Ni tiene una dureza mayor que el Zn.

3.5) Efecto de los espesores crecientes en la morfología o microestructura de recubrimientos

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

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

“Muchas de las propiedades de los metales electrodepositados dependen de su estructura. Dichas propiedades son la adhesión, el acabado superficial, la resistencia a la corrosión, las propiedades electricas, magnéticas, mecánicas, las tensiones internas del depósito y las propiedades de desgaste. La estructura depende de la composición química del material, del baño o solución usada y sus componentes como son los aniones y aditivos orgánicos e inorgánicos y si se usan o no partículas, de la forma de la perturbación al obtener el recubrimiento: potencial o densidad de corriente, de la temperatura, la agitación de la solución de electrodeposición, y del sustrato. Es usualmente posible controlar éstos parámetros. Por lo tanto, se pueden controlar las propiedades del material, a través del control de su estructura”.

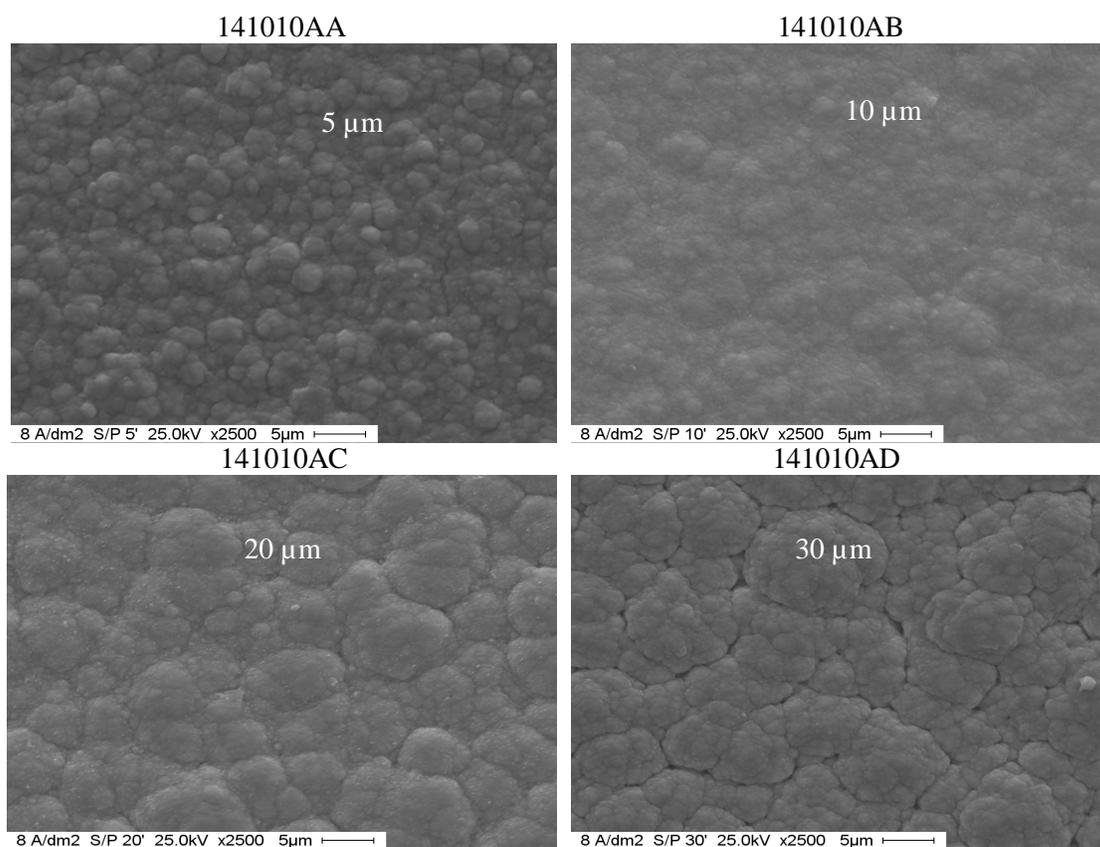


Figura 7. Fotomicrografías obtenidas utilizando Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), que muestran las Microestructuras vs espesores crecientes en ZnNi sin partículas. Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a $J = 8\text{Adm}^{-2}$ (a ésta j , se deposita 1micrón/ minuto) a tiempos crecientes.

En el Zinc Níquel ZnNi sin partículas a 8Adm^{-2} los depósitos del recubrimiento son rugosos.

3.5.2. Con partículas: ZnNi con CSi.

La solución de electrólisis tiene una concentración de 20 g/l.

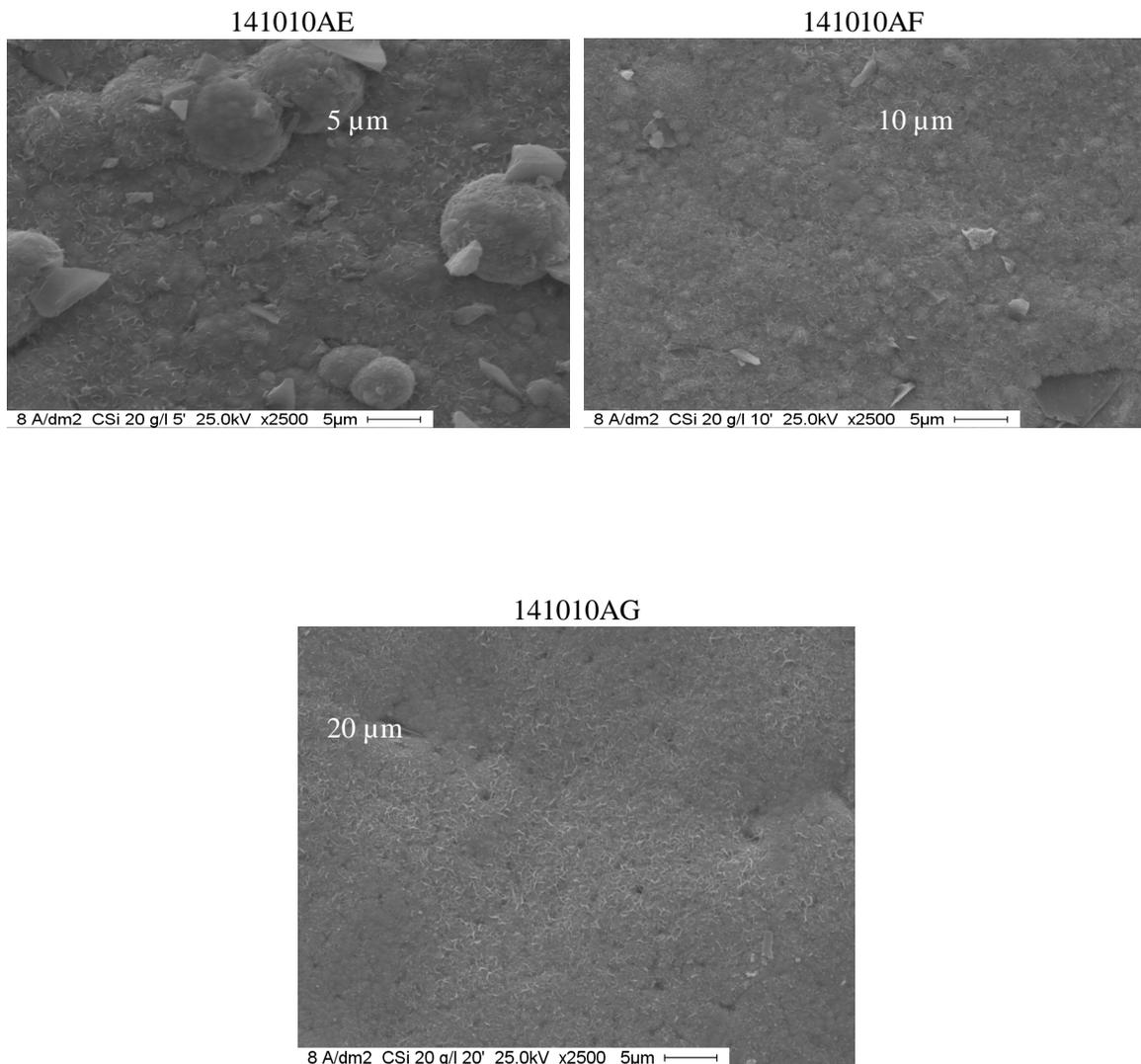


Figura 8. Microestructuras en muestras con espesores crecientes. Los recubrimientos con partículas de CSi (20 g/l), obtenidas por Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Las muestras se obtuvieron galvanostáticamente a densidades de corriente $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ (1micrón/ minuto) a tiempos crecientes.

Los depósitos de grano fino, según Dini, en general se logran por la electrodeposición en medio de cianuros o medio ácido con aditivos. Estos depósitos por ser refinados, son lisos, en general tienen alto brillo, son más duros, y más dúctiles (30% de elongación). En éste caso, se controlan las propiedades del material a través del control de la inhibición de las estructuras: por el cambio de concentración de la solución, por la adición de partículas, la adición de aditivos orgánicos y el cambio de espesores, ver las fotomicrografías que se muestran a lo largo del texto.

Según Dini, el tamaño de grano está relacionado con las variables de operación “menores tamaños de grano corresponden a: 1- mayores concentraciones de iones metálicos, 2- concentración adecuada de los agentes de adición, 3- densidades de corriente altas, sin el quemado de los depósitos, 4- altas temperaturas y 5- agitación controlada de la solución. En la figura 8, se ve que disminuyen los tamaños de grano a 10 micrones, o 20 micrones. Pero debido a que es de fundamental importancia, tener en cuenta los espesores, por la relación que tienen los espesores en relación a la resistencia a la corrosión, es que decidimos investigar las intensidades de texturas en muestras de espesores crecientes, para luego relacionar texturas y resistencia a la corrosión.

3.6). Difracción de rayos X para muestras con diferentes tiempos de electrodeposición o espesores crecientes.

En la figura 9, se muestran los diagramas de difracción de rayos X de recubrimientos de Zn-Ni sin y con el agregado de partículas (a) sin partículas, (b) con 20 g/l CSi agitando.

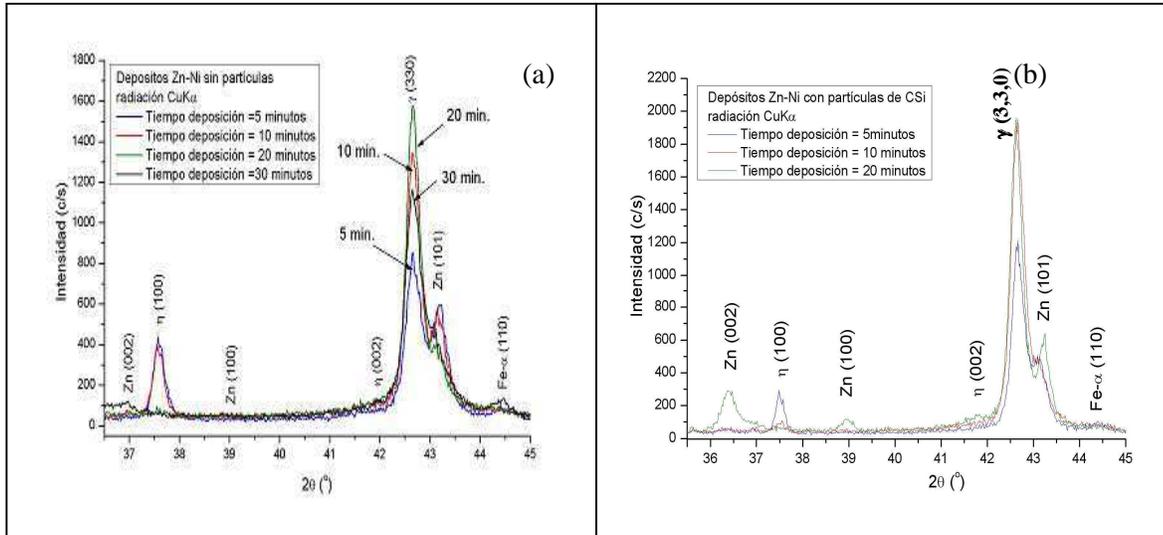


Figura 9: Intensidades de texturas para muestras preparadas a partir de ZnNi a 8Adm^{-2} durante tiempos crecientes de electrodeposición en minutos. Sabiendo que se deposita $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ a esta densidad de corriente $j = 8\text{Adm}^{-2}$. (a) sin partículas y (b) con partículas de CSi.

En presencia de partículas de CSi se intensifican las texturas, a 10 micrones, electrodeposición por 10 minutos. Se observa una mayor intensidad de texturas en muestras de ZnNi con CSi, y predomina la fase $\gamma(3,3,0)$ típica del ZnNi ver la Figura 9(b).

3.7). Influencia en la calidad del Material de recubrimiento de ZnNi sin y con partículas de CSi por EIS, que se corrobora por estudios en Microscopio SEM, por medición de texturas por DRX. Planta industrial.

Por estudios de corrosión por EIS realizados en muestras de Zn Ni en presencia de partículas de CSi y en ausencia de partículas, se determinan en la Figura 10 (curvas a y b) los valores de las impedancias Z en ausencia y en presencia de partículas de CSi en solución con Zn^{2+} y Ni^{2+} en medio de sulfatos.

Cuando se adicionan partículas de CSi, los valores de Resistencia de Carga, RTC, diámetro del semicírculo, aumentan de $\text{RTC} = 880\ \Omega$ (sin partículas, Fig. 10a) a $\text{RTC} = 25000\ \Omega$ (con partículas de CSi, Fig. 10b). 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 10a y 10b. En ese caso, con partículas de CSi, la resistencia contra la corrosión es 30 veces mayor, altísima, y es 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.

Planta Industrial: espesor 10 micrones. $j = 8 \text{Adm}^{-2}$, 10 min electrolisis
 Diagrama de Nyquist rojo: ZnNi + partículas de CSi

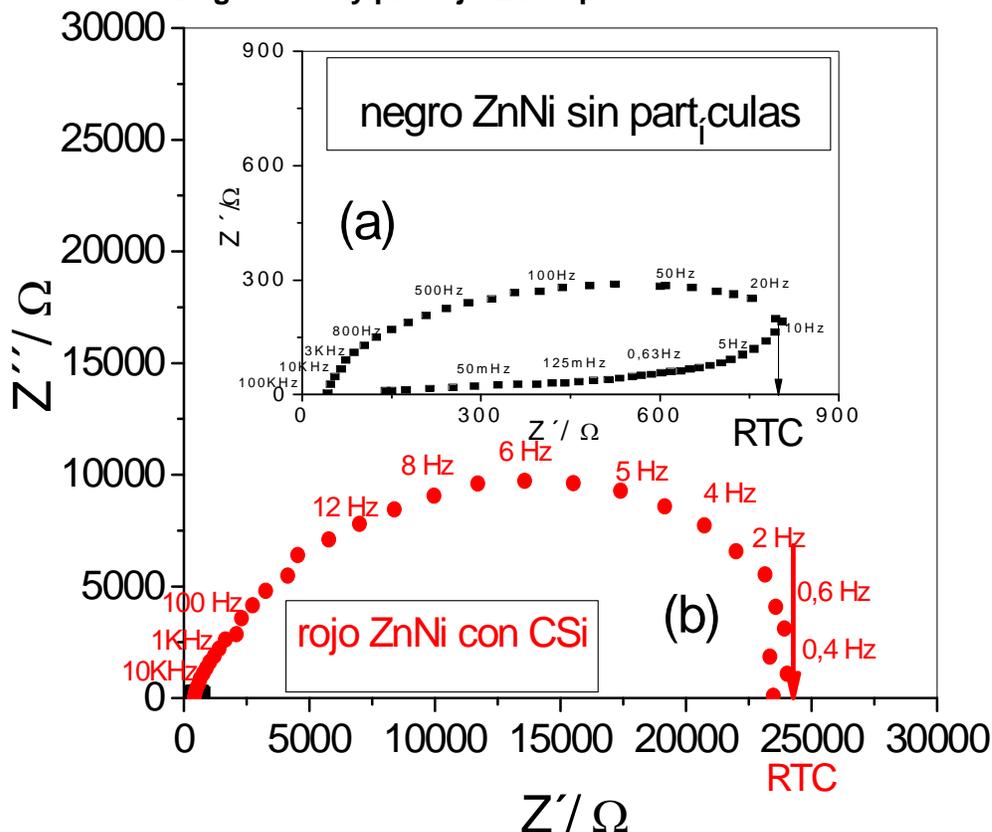


Figura 10. Planta. Diagramas de Impedancia de Nyquist realizados en el recubrimiento de ZnNi producido en muestras preparadas por electrodeposición ($\text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4$) a 8Adm^{-2} durante 10 minutos, $10 \mu\text{m}$. La electrodeposición (a) sin partículas y (b) con partículas de CSi.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

4. CONCLUSIONES

- Los materiales de recubrimientos compuestos de ZnNi-CSi se obtuvieron a partir de una solución ácida en una celda electroquímica convencional. Las micropartículas de CSi en la solución de electrodeposición hacen aumentar el contenido del metal más noble (el Ni) en la matriz ZnNi.
- La relación de masas en la aleación, Ni/Zn en los depósitos de ZnNi-CSi fue aumentada comparativamente al ZnNi. Esto hace que el material tenga mejores propiedades anticorrosivas.
- Las partículas de CSi ocluidas en la matriz ZnNi hacen que la microdureza de ésta aumente comparada a ZnNi sólo.
- La morfología superficial de los electrocompuestos obtenidos fue más rugosa que la de los depósitos de ZnNi sólo, a altas densidades de corriente. Cambia el tamaño de grano, que se refina cuando se elige una densidad de corriente menor de 8Adm^{-2} .
- El contenido de CSi ocluido en la matriz metálica fue dependiente de la densidad de corriente y de la cantidad de CSi en la solución de electrodeposición.
- Las ventajas de las aleaciones ZnNi-CSi obtenidas bajo las condiciones de este trabajo es que se obtuvo un mayor contenido de Ni y una mayor microdureza. La mayor microdureza hace con que estos materiales compuestos puedan ser empleados cuando se requiera mayor resistencia al desgaste.
- Las texturas $\gamma(3,3,0)$ se intensifican en presencia de partículas de CSi respecto de las intensidades de texturas medidas para el caso del ZnNi sin partículas.

- A 8Adm^{-2} durante 10 minutos de electrólisis, usando solución con micropartículas de CSi (20g/l) disminuye el tamaño de grano del recubrimiento, las texturas se refuerzan, y aumenta en ésta condición (Zn Ni - CSi), la resistencia de Carga, RTC, medida que es 30 veces mayor según el Diagrama de Nyquist, que es de unos 25000 ohm.

REFERENCIAS

- 1 S. S. Djovic, "Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals"; Journal of the Electrochemical Society, Vol.146 (1999), p. 1824-1828.
- 2 D. E. Hall, "Electrodeposited Zinc-Nickel alloy coatings – a review"; Plating and Surface Finishing, Vol. 70 (1983), p. 59-65.
- 3 M. Musiani, "Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science"; Electrochimica Acta, Vol. 45 (2000), p. 3397-3402.
- 4 A. Hovestad and L. J. J. Janssen, "Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix"; Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 25 (1995), p. 519-527.
- 5 K. I. Popov, M. D. Maksimovic, J. D. Trnjancev and M. G. Pavlovic, "Dendritic electro-crystallization and the mechanism of powder formation in the potentiostatic electrodeposition of metals"; Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 11 (1981) p. 239-246.
- 6 S. Peulon and D. Lincot, "Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films"; Advanced Materials Vol. 8 (1996) p. 166-170.
- 7 G. Wu, N. Li, D. Zhou and K. Mitsuo, "Electrodeposited Co-Ni- Al_2O_3 composite coatings"; Surface and Coatings Technology, Vol. 176 (2004) p. 157-164.
- 8 A. Takahashi, Y. Miyoshi and T. Hada, "Effect of SiO_2 colloid on the electrodeposition of Zinc-Iron group metal alloy composites"; Journal of the Electrochemical Society 141 (1994) 954-957.
- 9 B. Sonntag, K. Thom, N. Dambrowsky and B. Dingwerth; "Zinc Nickel Electroplating – Best Suited Electrolytes for a Diversity of Applications". Galvanotechnik 7 (2009) p. 1499-1513.
- 10 Z. A. Mahmud and I. Alanis "Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc-Níquel". Revista SAM. Asociación Argentina de Materiales. Vol 6, N° 1. (2009) p. 5-11.
- 11 R Winand, Zinc and Zinc Alloys Plating. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Edited by Lubomyr T. Romankiw. 1987. p. 207-232.
- 12 B. Scharifiker and G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation"; Electrochimica Acta, Vol. 28 (1983) p. 879-889.
- 13 P. C. Tulio and I. A. Carlos, "Effect of SiC and Al_2O_3 particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo: II. Electrodeposition in the presence of SiC and Al_2O_3 and production of ZnCo–SiC and ZnCo– Al_2O_3 coatings"; Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 39 (2009) 1305-1311.
- 14 P. C. Tulio, S. E. B. Rodrigues and I. A. Carlos, "The influence of SiC and Al_2O_3 micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi–SiC and ZnNi– Al_2O_3 electrocomposite coatings from slightly acidic solutions"; Surface and Coatings Technology, Vol. 202 (2007) 91-99.
- 15 D. R. Lide, ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; 2005, CRC Press, Boca Raton, FL.
- 16 A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Vol. 1 and Vol. 2; Academic Press. 1963.
- 17 Zulema Mahmud et al. Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. Procedia Materials Science. Vol 9. 377-386. 2015.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001911>
- 18 Z. Mahmud. "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 ". 1a ed. - San Martín Instituto Nacional de Tecnología Industrial - INTI, 2016. Libro digital, pdf. Archivo Digital: descarga y online. ISBN 978-950-532-267-1 http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf