



Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

# Biblioteca Digital FCEN-UBA

## Cambio de escala en la producción industrial del recubrimiento de zinc níquel con partículas y aditivos. Condiciones óptimas para un material de mayor calidad

Mahmud, Z. A.; Amelotti, F.; Serpi, C.; Maskaric, O.; Míngolo, N.;  
Gassa, L.; Gordillo, G.  
2015-09

Technical Report

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

<http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?p=about&c=technicalreport>

Contacto: [digital@bl.fcen.uba.ar](mailto: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>

## Jornadas INTI-2015

### CAMBIO DE ESCALA EN LA PRODUCCION INDUSTRIAL DEL RECUBRIMIENTO DE ZINC NIQUEL CON PARTÍCULAS Y ADITIVOS. CONDICIONES ÓPTIMAS PARA UN MATERIAL DE MAYOR CALIDAD.

Z. Mahmud<sup>(i)</sup>, F. Amelotti<sup>(i)</sup>, C.Serpi<sup>(ii)</sup>, O. Maskaric<sup>(iii)</sup>, N. Míngolo<sup>(iv)</sup>, L. Gassa<sup>(v)</sup>, G. Gordillo<sup>(vi)</sup>

(i) INTI Procesos Superficiales, (ii) INTI Mecánica, (iii) Dropur S.A, (iv) Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); (v) Instituto Nacional de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) (vi) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN-UBA)

[zulema@inti.gob.ar](mailto:zulema@inti.gob.ar)

#### OBJETIVO

1. Optimizar las variables de operación del proceso de producción del material de aleación.
2. Caracterizar el material de (ZnNi) obtenido por electrodeposición en medio ácido, en INTI y en la industria en la firma Dropur SA.
3. Adecuar las condiciones de operación del proceso en INTI y en Planta.

#### DESCRIPCIÓN

##### Introducción

El recubrimiento de aleación de zinc con níquel (ZnNi) tiene resistencia contra la corrosión y por eso, se usa desde hace años en la industria automotriz, de la construcción y aeroespacial. Lo novedoso de éste trabajo, es que mejoran las propiedades mecánicas de (dureza y desgaste) y la protección contra la corrosión (contenido de Ni) que son mayores que en el ZnNi sin partículas ni aditivos. Las partículas y aditivo orgánicos, modifican la microestructura, refinan el grano, y mejoran la resistencia a la corrosión y el brillo. Se analizan, las variables de operación del proceso y cómo afectan a la calidad del material. Las variables estudiadas son: la corriente, el tiempo, la agitación, la temperatura y la concentración de sacarina. Se hizo el cambio de escala y se analizaron los resultados en el laboratorio y en la industria.

##### Materiales y métodos

La electrodeposición se efectuó sobre un sustrato de acero y el contraelectrodo para cerrar el circuito era de Ni. Se usaron soluciones concentradas de sulfatos de Ni 1,4M y de sulfatos de Zn 0,9M a pH 4. Las muestras después de la electrólisis se lavaron con agua corriente y destilada y por último, con ultrasonido para eliminar las partículas que no se hubieran incorporado, se secaron y guardaron en desecador hasta su estudio. Se utilizaron técnicas de caracterización por Fluorescencia de rayos X para determinar espesores y contenidos de Ni, de acuerdo a la norma ASTM B568-98(2014). En INTI-Procesos Superficiales se aplicaron técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Curvas de Polarización y otras, Dichas técnicas son de uso habitual y se aplicaron para comparar materiales obtenidos en distintas condiciones de operación y conocer el desempeño del material en medios con distinta agresividad. En INTI- Mecánica se analizó la

distribución de partículas en las muestras en corte, en el Microscopio Óptico. Se compararon las Microestructuras, y se hizo el Microanálisis (EDX) en INTI Microscopía Electrónica. La difracción de rayos X, XRD, y las mediciones de texturas se llevaron a cabo en la Comisión de Energía Atómica (CNEA). Se hicieron estudios adicionales de caracterización en el INIFTA-UNLP, y en la FCEN-UBA. En la industria, se hicieron las muestras en las condiciones próximas a las del laboratorio.

Éste trabajo tuvo el Primer Premio a la Innovación Tecnológica, en las Jornadas de Primavera 2010. En febrero de 2014, se publicó la Patente en el Boletín INPI, Número 767, página 20.

#### RESULTADOS

Se presentan los resultados obtenidos en INTI y en la industria, en condiciones de proceso análogas. Se usó la técnica galvanostática en la que se aplica corriente constante por unidad de área J durante un tiempo. En éste caso, J es igual a  $8\text{Adm}^2$  y se aplica durante un tiempo para producir el recubrimiento. Para espesores de  $10\ \mu\text{m}$  (10min) o  $20\ \mu\text{m}$  (20min) en la solución de electrodeposición, sin y con partículas. Las Curvas de polarización se usaron para determinar las condiciones de corrosión en distintos medios. En la Tabla 1, se presentan los parámetros de resistencia a la corrosión y las fases presentes. Mayores RTC y menores, j de corrosión, el material es más protector a  $10\ \mu\text{m}$ .

Tabla 1. Caracterización del Material en el laboratorio.

Espesor $\mu\text{m}$	Impedancia EIS. RTC/ $\Omega\text{cm}^2$		Curvas de polarización. $j_c/\ \mu\text{A cm}^2$	
	Sp.	Alúm.	Sp.	Alúm.
10	13000	21000	2	1,5
20	5200	7500	4	1,8

Las Fases presentes en la aleación son: en ZnNi sin partículas la  $\gamma$  (3,3,0). En el ZnNi con Alúmina la fase  $\eta(110)$  presenta un máximo en  $10\ \mu\text{m}$ , por DRX.

Nota: Sp: sin partículas, Alúm. Partículas de alúmina

1- Elección de la densidad de corriente j del proceso, en función de Z.(Impedancia en ohm del material). Ésta técnica permite determinar resistencia del material contra la corrosión.

En las figuras 1a y 1b, se investiga el efecto de las densidades de corriente de deposición, J,

en la calidad del material. (Z: representa la resistencia en  $\Omega$  / ohm del material en eje x). En la fig. 1a, los potenciales E / V, se desplazan en el sentido positivo o noble de potenciales, por lo tanto, el material es más noble a  $8\text{Adm}^{-2}$ , curva roja a  $-1,36\text{V}$ .

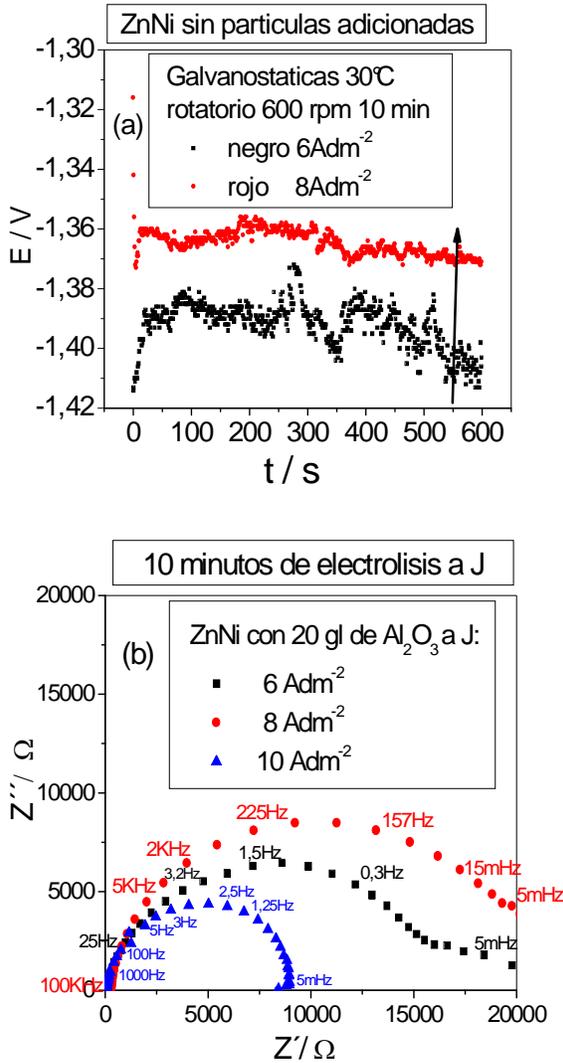


Figura 1. Laboratorio. (1a) Galvanostáticas o Cronopotenciometrias durante el depósito de Zinc Niquel sobre acero por 10 minutos a distintas J. (1b) Impedancias por EIS: Diagrama de Nyquist en ECA. (ECA: potencial de circuito abierto, sin pasaje de corriente). Barrido en frecuencias desde 100KHz a 5mHz, en medio bórico borato a pH 9, en muestras producidas previamente a distintas J.

En estas curvas, cuando mayor es el valor de  $Z'$  o mayor es el diámetro del semicírculo, significa una mayor protección del material. En ambos casos, fig.1a y fig.1b,  $J = 8\text{Adm}^{-2}$  es la densidad de corriente de producción del material (curva roja). Es así, por ser la que da un material más noble fig. 1a y la que da un

material cuya Resistencia de Transferencia de Carga RTC por EIS es mayor, fig. 1b, por lo tanto, es mayor la resistencia a la corrosión o protección del recubrimiento.

Espesor óptimo obtenido en la industria a igual a  $8\text{Adm}^{-2}$ .

En el laboratorio se encontró un espesor de recubrimiento óptimo de  $10\ \mu\text{m}$ , en el que es mejor el material, son mayores las intensidades de texturas (por difracción de rayos X, DRX) y son mayores los valores de resistencia a la corrosión). En el material, en la industria, fig.2, se encontró por la técnica de caracterización de impedancia (EIS), un valor mayor de RTC o  $Z'/\Omega$ , en el eje x, para un espesor de  $10\ \mu\text{m}$  corroborando mayor protección que para  $20\ \mu\text{m}$ .

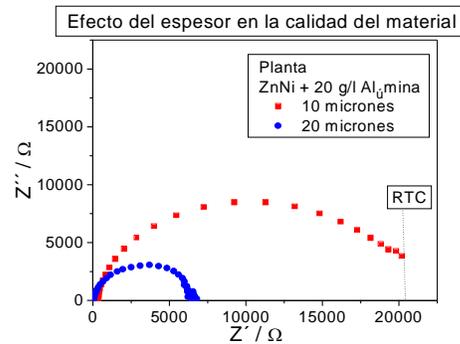


Figura 2 Planta. Efecto del espesor en la protección del material. Muestras con alúmina. EIS: Diagrama de Nyquist variando el espesor 10 micrones y 20 micrones con el recubrimiento producido previamente a  $J = 8\text{Adm}^{-2}$ .

Contenido de Ni y Dureza del material del ZnNi más Alúmina obtenido en el Laboratorio y en Planta. En la figura que sigue, fig.3a, el contenido de Ni vs j, obtenido en la Planta industrial da valores de 15 % a  $j = 8\text{Adm}^{-2}$  para el ZnNi con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y aditivo humectante.

Figura 3a

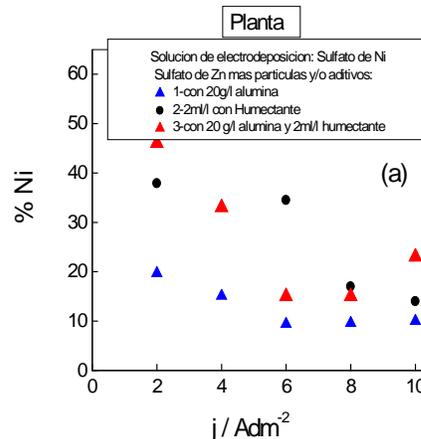


Figura 3a. Contenido de Ni vs densidad de corriente (j) en la planta industrial.

Figura 3: Planta: 3(a). Contenido de Ni en ZnNi con alumina. y (b). Dureza vs J para ZnNi con micro-partículas de alumina.

La dureza a  $j = 8 \text{Adm}^{-2}$ , en la fig. 3b, en ZnNi con alumina y humectante SSA aditivo sulfosuccinato de amilo con una concentración 10-5M, varía entre 350 y 380 Hv (Vickers).

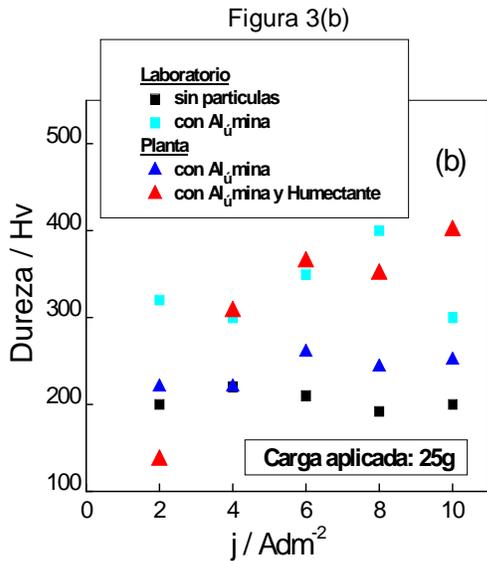


Figura 3: Planta: 3(a). Contenido de Ni en ZnNi con alumina. y (b). Dureza vs J para ZnNi con micro-partículas de alumina.

2- Calidad del Material ZnNi con CSi obtenido en Planta. En la fig. 4a, el contenido de Ni oscila entre 17 y 19 %.

Son valores altos los de la fig. 4a y aseguran una mayor bondad del material que se revalida en la figura 4b (en el análisis por Impedancia EIS).

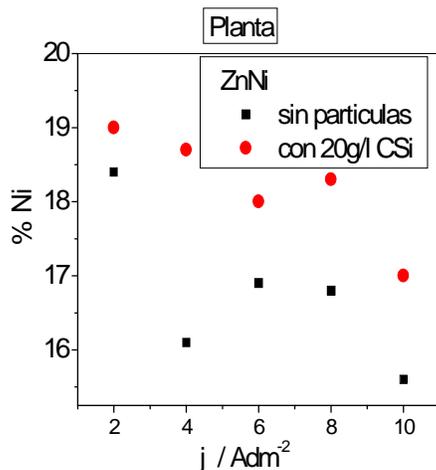


Figura 4: Planta: (a) Contenido de Níquel % en la aleación vs  $j / \text{Adm}^{-2}$ . Zinc más micro-partículas de CSi. 10 micrones

Figura 4(b)

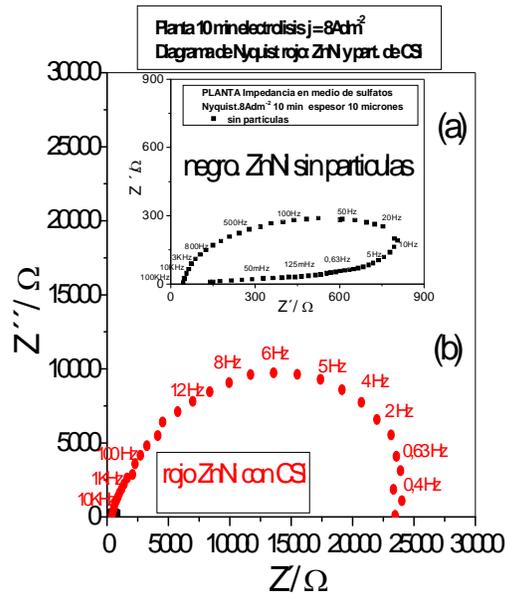


Figura 4: Planta: b) Diagrama de Nyquist  $Z''$  vs  $Z'$  Zinc Níquel con micropartículas de CSi. El espectro de Impedancia por EIS se logra mediante un barrido en Frecuencias desde 100 KHz hasta 5 mHz. Medio de Sulfato de Sodio 0,1M.

La calidad del material o la resistencia a la corrosión del Zinc Níquel con partículas de Carburo de Silicio CSi aumenta 30 veces.

### Conclusiones

- En planta y en Laboratorio. Las condiciones de operación óptimas son:  $8 \text{Adm}^{-2}$ , 10 minutos, con agitación controlada y a  $40^\circ \text{C}$  (se obtienen altos contenidos de Ni en muestras con alumina y CSi).
- En Planta y en Laboratorio: El espesor de  $10 \mu\text{m}$ , es óptimo, ver la Tabla 1. Se comprobó en fig.2, que son mayores los RTC o  $Z'$  (obtenidos por EIS en muestras de planta con Alumina) para 10 micrones. El espesor de  $10 \mu\text{m}$  es tecnológicamente más viable, porque el material es más protector y tiene menor costo.
- En Planta. Las durezas en ZnNi con alumina, ver la fig.3, aumentan notablemente con Humectante que es endurecedor, refinador de grano y abrillantador. El contenido de Ni con Alum, es del 15 % a  $8 \text{Adm}^{-2}$  en 10 min,  $10 \mu\text{m}$ .
- En Planta con Micro-partículas de CSi se consiguieron altos contenidos de Ni del 17% al 19%, lo que asegura un material más noble.

### Bibliografía:

1. Fratesi. G, Roventi. R, Surface and Coating Technology. 82.1996. 158-164
2. Z. Mahmud. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_4634\\_Mahmud.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf).
3. Z. Mahmud et al. REVISTA PROCEDIA. MATERIALS SCIENCE. MSPRO 1322. 2015.

[doi:10.1016/j.mspro.2015.05.007](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.007)