



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Efecto de las variables de operación en la resistencia a la corrosión en recubrimientos de aleaciones de Zinc Níquel con adiciones de partículas de CSi y Al₂O₃ y aditivo

Mahmud, Z. A.; Pina, J.; Gagliardi, J.; Amelotti, F.; Gassa, L.;
Míngolo, N.; Gordillo, G.
2016-07

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

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>

EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DE ALEACIONES DE ZINC NÍQUEL CON ADICIONES DE PARTÍCULAS DE CSI Y Al_2O_3 Y ADITIVO.

Z. A. Mahmud^{1*}, J. Pina¹, J. Gagliardi¹, F. Amelotti¹, L. Gassa², N. Míngolo³, G. Gordillo⁴

(1) INTI, INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA INDUSTRIAL, Avda Gral Paz 5445-Bs As, Argentina

(2) INIFTA, Universidad Nacional de l Plata-UNLP, Diagonal 113 e 63 y 64-Bs As, Argentina

(3) CNEA, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda Gral Paz 1499, Bs As, Argentina

(4) FCEN-UBA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Pab. 2. Bs As, Argentina

*e-mail de autor de correspondencia: zulema@inti.gob.ar

ABSTRACT

Summary: the metallic coating of zinc alloyed with other metals such as nickel, has very good corrosion resistance. It was found that the type and quantity of particles, increases the hardness and the nickel content in the alloy. Photomicrographs were made in electronic and optical microscope (in samples with particle, sectional views).

Se ha investigado la dependencia del porcentaje de Ni con el agregado de ambos tipos de partículas, la densidad de corriente aplicada, y la composición de partículas en solución (20 a 60 g/l). Se ha encontrado que el Ni varía entre 11 y 17 %, para densidades de corriente aplicadas entre 8 y 30 Adm-2 (figuras que se presentan en el trabajo completo). En cuanto a la modificación de otra de las propiedades del material, los valores de microdureza del Zn-Ni sólo son de 200 Hv, y aumentan a 400 Hv con el agregado de partículas de CSi al baño, y a 500 Hv en el caso del agregado de partículas de Al_2O_3 (los resultados se presentan en el trabajo completo).

It has investigated the dependence of the percentage of Ni in the alloy and the addition of both types of particles, the applied current density, and composition of particles in the solution (20 to 60 g / l). It has been found that the Ni contents is between 11 to 17 %, for applied current densities between 8 and 30 Adm⁻². The microhardness values in the Zn-Ni are from 200 Hv and their values are increased to 400-500 Hv (Vickers) in the presence of particles.

We have measured the resistance of the material in ohm by Impedance, being the ZnNi in the presence of particles: $RTC ZnNi + Al_2O_3 > RTC ZnNi + CSi > RTC ZnNi$. The RTC value is according to the thickness coatings and we have found that there is an optimum thickness of 10 microns in which the value of RTC is increases and de corrosion current density decreases. In salt spray tests on samples with the same thickness, it was found that the area with white rust is lower for Zn Ni with Al_2O_3 on the affected area in other cases.

Keywords: Zn Ni electrodeposition, coating alloys, corrosion resistance, ceramic particles, structural characterization.

RESUMEN

Resumen:

El recubrimiento metálico de zinc aleado con otros metales como el níquel, tiene muy buena resistencia contra la corrosión. Se encontró que las microestructuras de los recubrimientos son de granos más finos con partículas y que la morfología depende de espesores de los recubrimientos. El tipo de partículas y la cantidad de las mismas en solución modifican su incorporación a la aleación aumentando la dureza y el contenido de níquel en la aleación. Se hicieron fotomicrografías en microscopio electrónico y óptico (en muestras vistas en corte con partículas). Se realizaron los diagramas de difracción de rayos X en muestras con recubrimiento de la aleación de Zn-Ni con y sin partículas sobre acero. Los depósitos se realizaron a partir de soluciones concentradas en ambos componentes, Zn y Ni a corriente constante, y a tiempos de deposición en aumento de 5 a 30 minutos, con el agregado de partículas a la solución. Se encontró que la microestructura cambia notablemente con el agregado de CSi o de Al_2O_3 a la aleación de Zn-Ni. Además con el agregado de partículas al recubrimiento, aumenta el porcentaje de Ni en el Zn-Ni, lo cual está relacionado con una mayor resistencia contra la corrosión. Los diagramas de difracción muestran que con el agregado de partículas de CSi se destaca una presencia importante de orientaciones preferenciales (330) en la fase γ , las cuales se incrementan con el tiempo de deposición. Asociado al incremento de textura en orientaciones (330), se incrementan además las tensiones residuales compresivas en los depósitos de Zn-Ni. Con el agregado de partículas de alúmina predomina el desarrollo de una fuerte textura asociada con las orientaciones (110) de la fase η , las cuales son predominantes a tiempos de deposición intermedios ($t \cong 10$ minutos) y disminuyen notablemente a tiempos superiores. Sin el agregado de partículas y con el agregado de partículas de CSi o de Al_2O_3 , las orientaciones (101) asociadas a la fase Zn no muestran un desarrollo de textura u orientación preferencial. Las texturas medidas para muestras de varios micrones de espesor tienen valores con intensidades de texturas menores que en un espesor mayor en 10 micrones. Asimismo se encontró que para ese espesor de 10 micrones el material presenta mayor resistencia a la corrosión. Se midió la resistencia de Transferencia de Carga del material RTC en ohm por Impedancia en muestras de igual espesor en el espesor óptimo de 10 micrones es RTC para muestras producidas a $8Adm^{-2}$ durante 10 minutos de electrólisis. Los valores de RTC medidos son: $RTC_{ZnNi + Al_2O_3} > RTC_{ZnNi + CSi} > RTC_{ZnNi}$ sólo. Se midió RTC en función del espesor y se encontró que hay un espesor óptimo de 10 micrones a partir del cual aumenta el valor de RTC y disminuye la densidad de corriente de corrosión. En los ensayos de Niebla salina en muestras de igual espesor, se encontró que el porcentaje del área con corrosión blanca es menor para el Zn Ni con Al_2O_3 respecto del área afectada en los otros casos. El principal aporte del trabajo está relacionado con el cambio de la microestructura y de texturas, según las partículas adicionadas al recubrimiento. Se debe tener en cuenta que en el material, en el caso de la adición de micropartículas de CSi o de Al_2O_3 se produce el cambio del porcentaje de níquel en la aleación, la dureza y del cambio de texturas.

Palabras claves: Recubrimientos, electrodeposición de aleaciones, resistencia contra la corrosión, partículas cerámicas.

1 INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos metálicos de aleaciones de zinc están constituidos de una matriz metálica más partículas cerámicas duras y son obtenidos por electrodeposición. Consisten de una matriz metálica dúctil en la cual hay una segunda fase insoluble dispersa que son las partículas duras carburos, nitratos, óxidos, etc.

Esta fase insoluble puede mejorar muchas propiedades de la matriz metálica como son las tribológicas [1] y anticorrosivas [2].

Los recubrimientos electroquímicos de zinc-níquel (ZnNi) se emplean en la industria automotriz, de la construcción (en piezas pequeñas que se producen en tambor o en rack) [3], y también de electrodomésticos [4], por sus características, en el caso en que se requiera un material con propiedades como son buena soldabilidad, dureza o resistencia contra la corrosión. Se usan en general, para reemplazar los recubrimientos de cadmio (por su toxicidad) o los de zinc. Según René Winand [5] la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Zn-Ni aumenta hasta cuatro veces la resistencia del depósito de Zn sólo, para espesores similares, particularmente cuando el contenido de níquel está alrededor del 13 %. Con relación a los materiales compuestos, dada su buena resistencia contra la corrosión, la matriz ZnNi, con la incorporación de partículas duras de CSi mejora notablemente sus propiedades mecánicas. En este trabajo se investigaron principalmente las posibilidades de obtención de electro-compuestos ZnNi. CSi o ZnNi.Al₂O₃.

Como se sabe, como fue reportado por Clegg [6] “a mayores espesores es mayor la protección” y por lo tanto, la resistencia contra la corrosión. Por eso, se buscó la relación si la hubiera, entre los espesores y la resistencia contra la corrosión como fue reportado en trabajos anteriores, donde se midieron texturas en Zn y en ZnNi con partículas en muestras con espesores crecientes Mahmud y Míngolo [7,8]. H. Park and J. A. Szpunar [9] también estudiaron la relación entre texturas y resistencia a la corrosión.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la obtención de éste material es muy importante la preparación superficial previa de la superficie del acero 1010, que se utiliza como metal de base. Luego, la electrodeposición que se lleva a cabo en solución concentrada 1M de ambos iones Zn y Ni a pH ácido. La agitación que se ha realizado a lo largo del cátodo, influye de manera decisiva en el proceso de transferencia de materia de las partículas, y los componentes de la solución a la superficie del electrodo. Durante éste proceso las partículas se incorporan al recubrimiento. El tratamiento del material una vez terminada la electrodeposición es otro detalle fundamental: el lavado de las muestras, el tratamiento con ultrasonido, para evitar que queden pegadas partículas que no se hayan incorporado al recubrimiento. Finalmente, la operación de secado del recubrimiento de Zn Ni sobre acero es esencial, y luego la protección de las muestras en desecador hasta su utilización o la realización de los estudios posteriores. La celda utilizada para los experimentos es de electrodos enfrentados. Para cada caso se aplica una corriente por unidad de área, dentro de un rango de estudio comprendido entre 8 y 25 Adm⁻², durante 30 minutos (ver las microestructuras en las fig.1 y fig. 2; texturas a espesores crecientes por Difracción de DRX, en el recubrimiento, fig.3; y los % de Ni que se midieron por fluorescencia de rayos X, FRX usando un equipo XUVM siguiendo los procedimientos de la Norma ASTM B 568 (98) 2014 y las microdurezas en la fig. 5). En éste caso, se obtuvo la microdureza utilizando una

herramienta en el Microdurómetro con una pesa de 25 g. Se elige éste valor de tablas porque el Ni es el más duro de los dos aleantes.

Se prepararon las muestras con recubrimiento de un espesor de 20 μm para los estudios de niebla salina (ver la tabla 2) y de resistencia contra la corrosión por Impedancia Faradaica, EIS (Tabla 1).

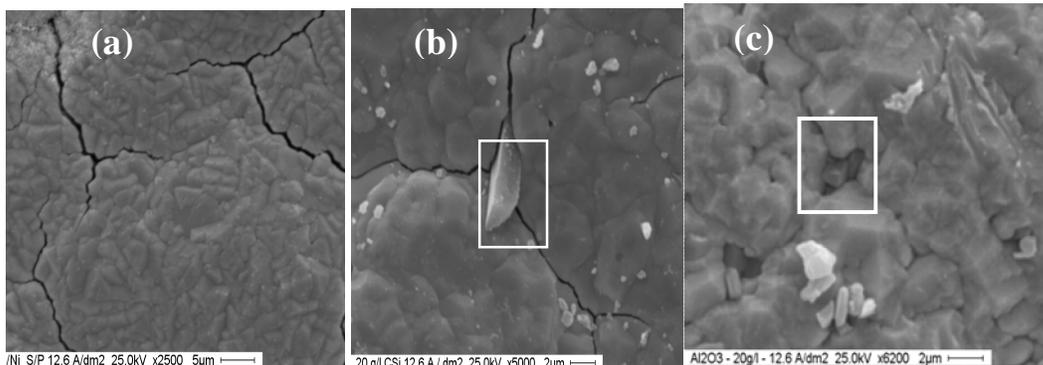
En la tabla 1, se usaron muestras de distintos espesores de recubrimiento de 5 μm , 10 μm , y de 20 μm para estudiar la resistencia del material que es proporcional a la Resistencia a la Corrosión mediante la Resistencia de Transferencia de Carga, RTC (diámetro del círculo) obtenida de los gráficos de impedancia. Para éste estudio se prepararon muestras de acero 1010 y en ellas se hizo electrodeposición de la aleación a una densidad de corriente j igual a 8 Adm^{-2} considerando que para la solución y la densidad de corriente utilizada, se deposita $1 \mu\text{m min}^{-1}$. En la misma tabla, se presentan los resultados de caracterización en muestras preparadas con distintos espesores, para comprobar si el espesor del recubrimiento influye en la resistencia del material, medida por RTC, o en las corrientes de corrosión J_o (ver la tabla 1). Las mediciones de Impedancia se hicieron por EIS, con un potenciostato PAR y un Analizador de respuesta en frecuencia. Se barrieron frecuencias entre 100 KHz y 5 mHz, usando una onda senoidal de 5 mV de amplitud. Las densidades de corriente de corrosión, J_o , medidas que figuran en la Tabla 1, se hicieron en la misma solución que las mediciones de Impedancia. La solución utilizada para la medición de impedancia por EIS “Espectroscopía de Impedancia Electroquímica” y de las corrientes de corrosión se hace en una solución que es alcalina y con una composición de NaOH 0,1N en medio bórico-borato a pH 9. Se usa ésta solución porque permite hacer el estudio correctamente ya que no ataca al recubrimiento cuando el metal se pone en contacto con la solución. Las curvas de polarización se obtienen polarizando la muestra con el recubrimiento desde el potencial a circuito abierto 150 mV en el sentido catódico y luego una muestra igual desde el potencial de circuito abierto 150 mV en el sentido anódico. Los valores de J_o se calculan a partir de los valores de las tangentes a las curvas a altos sobrepotenciales y considerando los cocientes de los valores de las pendientes de potencial y de corriente alrededor del potencial a circuito abierto, a sobrepotenciales bajos (zona lineal considerando $\pm 10 \text{ mV}$). Los valores de J_o son calculados de acuerdo a la ecuación de Stern y Geary y se comparan con los valores medidos que se obtuvieron trazando las tangentes a altos E, del gráfico que no tienen que tener una diferencia no mayor a 10 %, entre el valor medido y el calculado.

Se usan en la solución de electrodeposición: 20 g/l de partículas salvo que se especifique otro valor de concentración, se elige esta concentración porque mejoran las propiedades del material y no se forman barros.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura y Morfología observada en el Microscopio de los depósitos

En la figura 1, se observa la microestructura y la incorporación de partículas para el caso de la presencia de las mismas en la solución.



Las fotos (b) y (c) muestran la incorporación de las partículas en el recubrimiento.

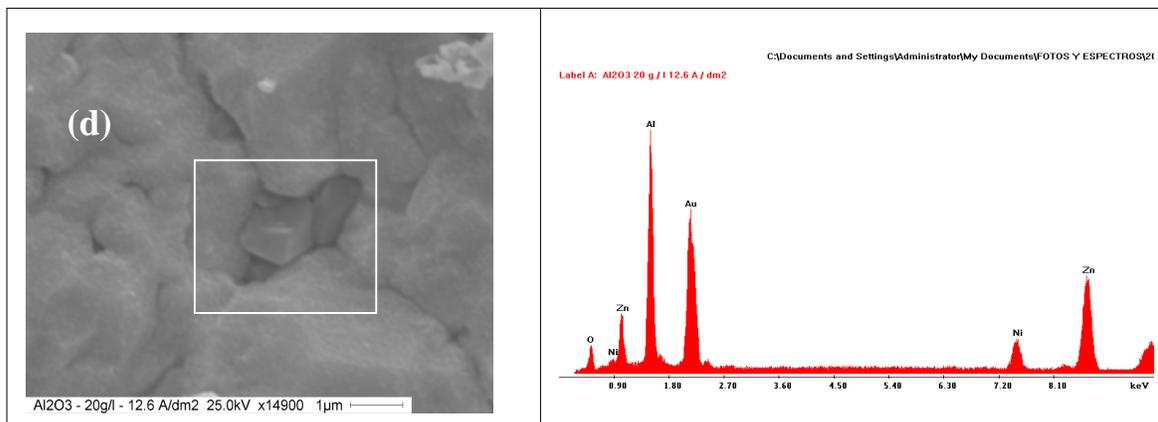


Figura 1 - Fotomicrografías por Microscopía Electrónica de barrido en muestras obtenidas mediante la deposición galvanostática a $12,6 \text{ Adm}^{-2}$ durante 30 minutos. Recubrimiento de Zn-Ni sobre acero: (a) sin partículas, (b) + 20g/l de partículas de CSi o (c) y (d) + 20g/l de partículas de Al_2O_3 . Recuadro blanco: muestra la partícula dentro del recubrimiento. (d) Fotomicrografía por SEM que muestra la incorporación de la partícula de alúmina al recubrimiento y el espectro que muestra el análisis semicuantitativo por Microsonda EDX, en la zona indicada

3.2.a Incorporación de las partículas y observación de las muestras en corte en el Microscopio Óptico.

En la figura 2, se ve el metal de base de acero con el recubrimiento de Zn-Ni con partículas de CSi en corte. Se incluyó el material en resina epoxi y luego de curada, se pulió y se observó la muestra en corte en el Microscopio.

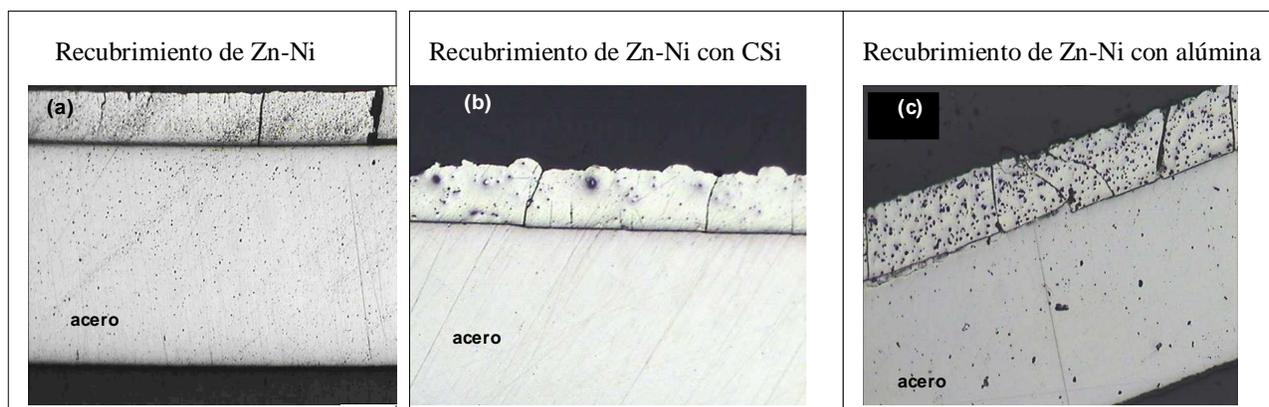


Figura 2. Fotos obtenidas mediante Microscopio Óptico. Corte transversal del acero con recubrimiento de Zn-Ni: (a) sin partículas, (b) + partículas 20 g/l de CSi en solución o (c) + partículas 20 g/l Al_2O_3 en solución. Se incluyó el material en resina epoxi y luego de curada se pulió y se observó la muestra en el Microscopio. Depósitos obtenidos a 8 Adm^{-2} durante 30 minutos.

Se observa una buena distribución de las partículas en el recubrimiento para la muestra vista en corte transversal.

3.2.b Caracterización Estructural en muestras con diferentes espesores. Intensidad de texturas.

Explicación de la diferencia de comportamiento de los diferentes recubrimientos de muestras preparadas con espesores crecientes por Difracción de rayos X en presencia y ausencia de partículas.

En la figura 3, 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 CSi, (c) con Al_2O_3 .

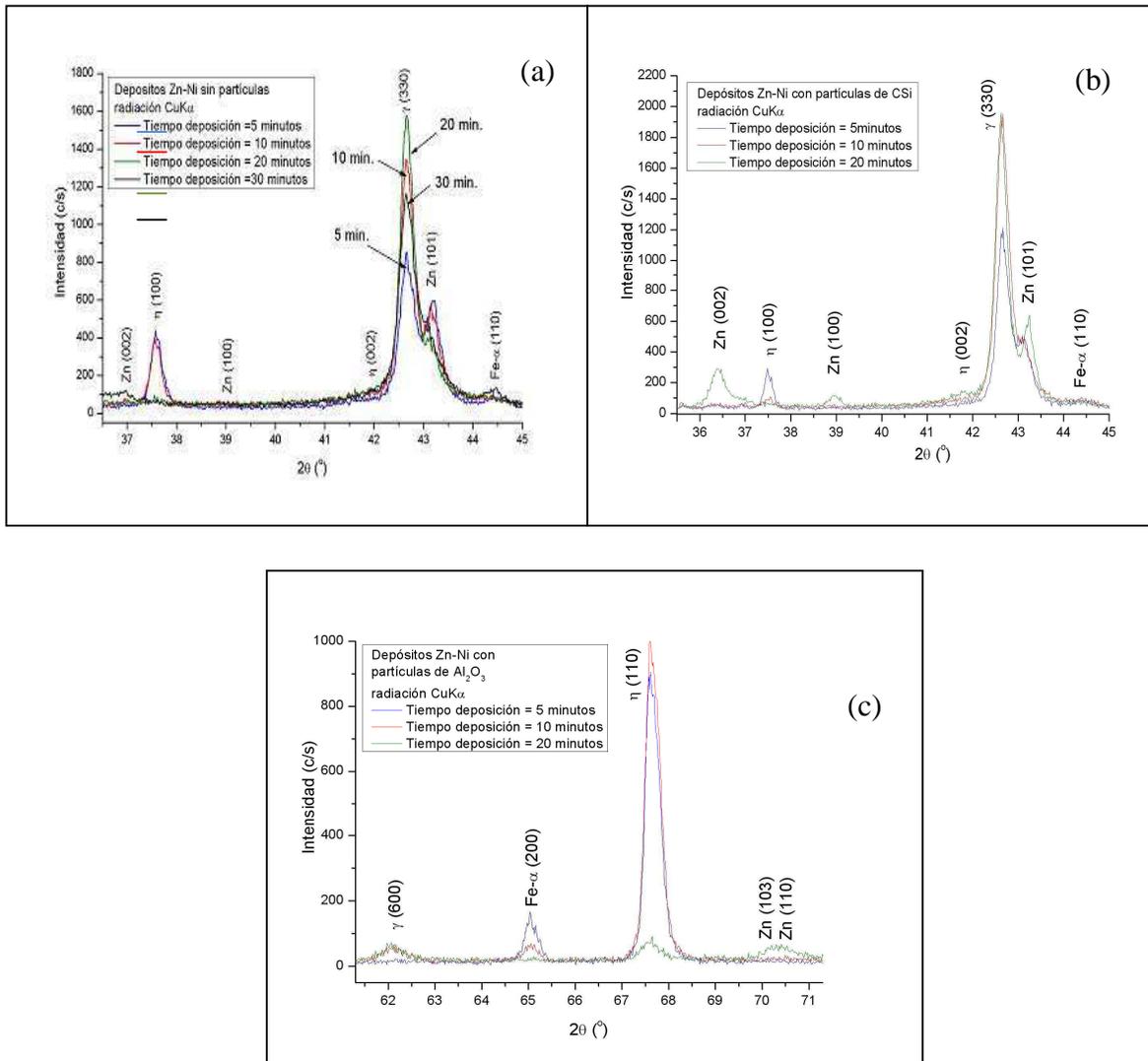


Figura 3. Difracción de rayos X en muestras sin y con partículas a) sin partículas, b) con CSi, c) con Al_2O_3 .

En presencia de CSi en el ZnNi, se refuerzan las texturas típicas del Zinc Níquel, de la fase γ (3,3,0) en un espesor de 10 micrones. En el caso de muestras de 10 micrones, son altas las intensidades de texturas cuando en la solución de ZnNi se adiciona Alúmina, cambia la fase a η (1,1,0).

3.3 Contenido de níquel en función de la densidad de corriente aplicada

A modo de ejemplo, se presenta la figura 3, que muestra el contenido de níquel obtenido por fluorescencia de rayos X en el recubrimiento con partículas.

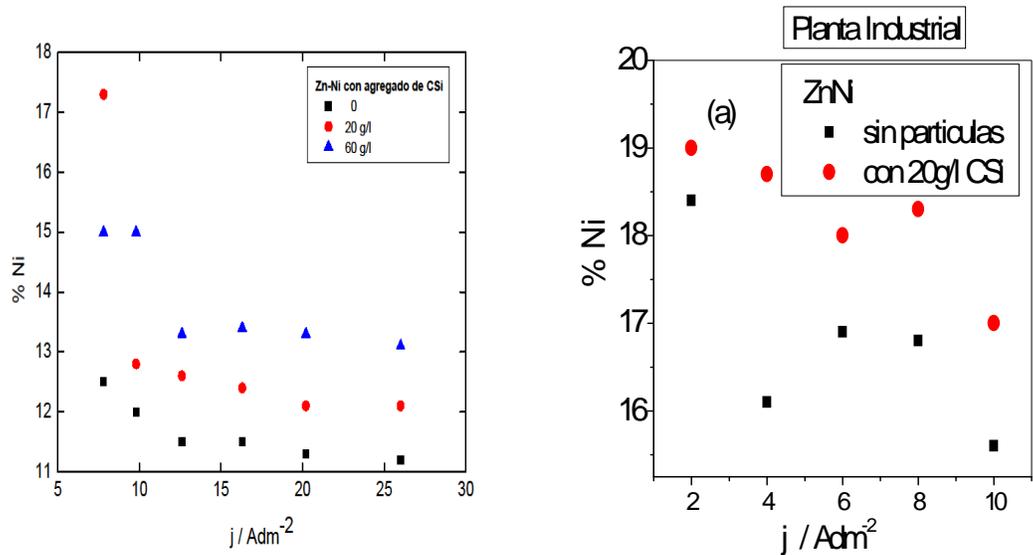


Figura 4. Contenido de Níquel, en los recubrimientos de aleación de Zn-Ni, medido en % Ni vs j y de la concentración de CSI en la solución. a) en muestras del laboratorio, b) en muestras con recubrimientos hechas en la planta industrial a mayor escala.

La medición se hizo para las muestras previamente obtenidas por electrodeposición, galvanostáticamente, en función de j de electrólisis y de la concentración de las partículas de CSI contenidas en la solución, que se especifican en la figura 4a y 4b.

La figura 3, muestra resultados análogos a la obtenida para el caso de la adición de Al_2O_3 a la solución y al recubrimiento. El contenido de Ni en el recubrimiento, se mantiene aproximadamente constante, para cada concentración de partículas en la solución, en un rango amplio de las densidades de corriente, fenómeno que se atribuye a que llega la misma cantidad de partículas cargadas al recubrimiento (estudios de adsorción de iones Zn^{2+} a las partículas, que no se presentan aquí). Se obtiene una figura similar a la fig. 4, cuando se usa Alúmina que se incorpora al recubrimiento, (no se presenta aquí).

3.4 Microdureza del recubrimiento

En la figura 5, se observan las microdurezas medidas en una sección transversal del recubrimiento.

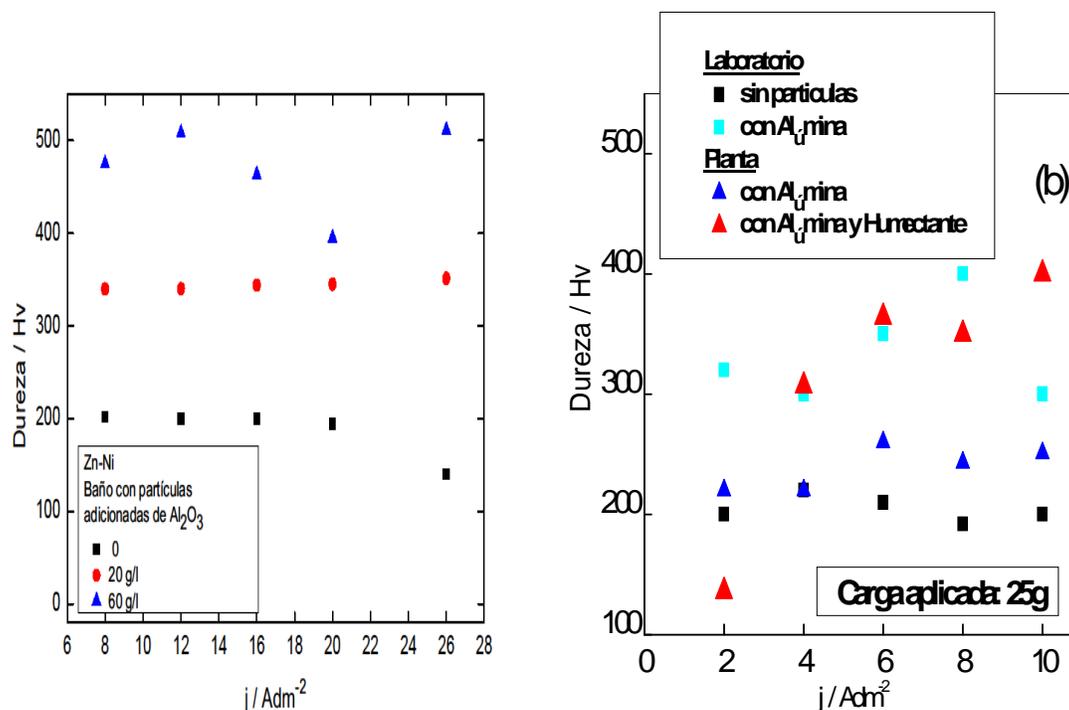


Figura 5 - Microdureza de los recubrimientos de aleación de Zn-Ni para soluciones con partículas de Al₂O₃ en la solución. Estudios realizados en muestras de: a) laboratorio y b) en la planta industrial. Error en la medición de durezas: 5 %). Se elige la carga de 25 g, porque es el valor del metal más duro de los dos que integran la aleación. El aditivo Humectante es sulfosuccinato de amilo.

Se encuentra que más partículas en solución hacen que en el recubrimiento sea mayor el contenido de níquel y las durezas. Los resultados son similares tanto para Alúmina como para CSi. En planta industrial, se encuentra que la dureza aumenta en presencia de alúmina (20 g/l). Por otro lado, se ve que es alta la dureza a densidades de corriente de 6, 8, y 10 Adm⁻², cuando se usa alúmina (20g/l) y Humectante denominado “tensoactivo SSA sulfosuccinato de amilo en una concentración en la solución de electrodeposición de (10⁻⁵ M)”. Se eligió de todas las 8Adm⁻² como densidad de corriente de electrólisis porque en ese valor de J a los 10 minutos de electrólisis, cambian las texturas y es mayor la resistencia a la corrosión del material.

3.5 Resistencia contra la corrosión por Impedancia Faradaica

En el diagrama de la figura 6, se observan las impedancias de laboratorio (a), (b) y (c) en la planta industrial realizando el barrido en frecuencias potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, en solución de buffer bórico-borato a pH 9 (ver el Procedimiento experimental).

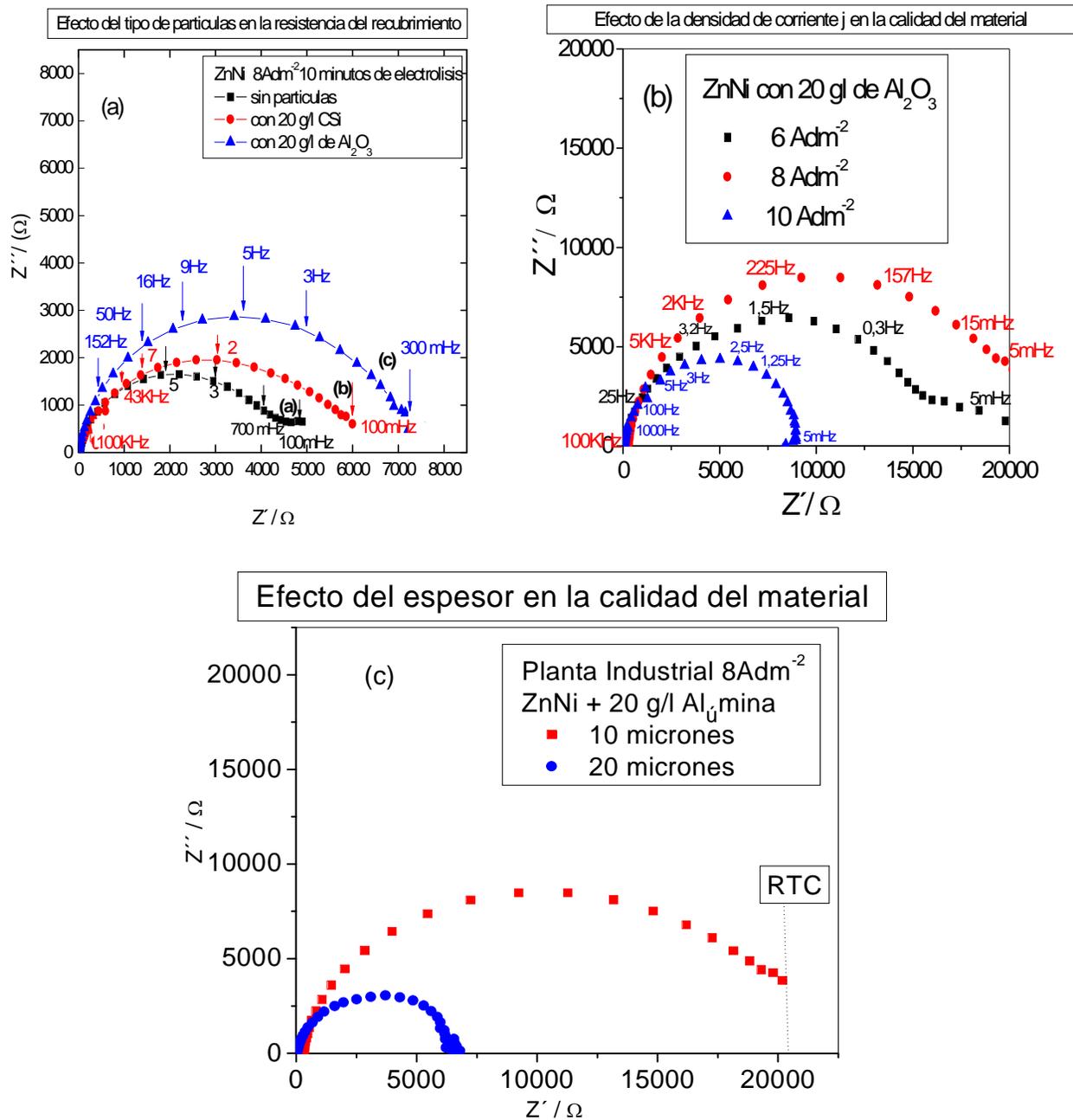


Figura 6. Diagramas de Impedancia realizados potenciostaticando en el potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencias de 100 KHz a 5mHz (onda senoidal de 5mV) que se muestran después de la electrodeposición durante 10 minutos a) efecto del tipo de partículas b) efecto de j , y c) efecto del espesor. 8 Adm^{-2} 10 minutos es equivalente a 10 micrones porque a esta densidad de corriente se deposita $1 \mu\text{m}/\text{minuto}$.

En el rango de frecuencias usado, cuanto mayor es el diámetro del círculo obtenido, mayor es la resistencia contra la corrosión o la protección del material. Por lo tanto, un mayor diámetro corresponde a un material de mayor resistencia contra la corrosión.

Según la figura 6(a) el material es mejor en presencia de alúmina (20 g/l en solución) usando un espesor de 10 micrones. En la figura 6(b) son mayores los valores del Z real en el eje x a 8Adm^{-2} de electrólisis. Según la figura 6(c) el ZnNi en presencia de alúmina da mayor protección con un espesor de 10 micrones.

3.6. Potencial estable vs densidad de corriente J de electrólisis. Intensidad de texturas a cada J.

Se analiza el potencial estable, que es el valor que toma a cada J de electrólisis y se mantiene en el tiempo. A la vez a cada J, se grafican las fases presentes en el material de ZnNi con cada tipo de partículas (CSi, o Al_2O_3).

3.6.1 Fases presentes (γ , η) e intensidades de texturas (número en unidades arbitrarias (u.a) que aparece en la figura, en función de las condiciones de deposición en presencia y en ausencia de partículas.

Se grafican en la figura 7, los valores de los potenciales estables resultantes de las Galvanostáticas o Cronopotenciometrías (curvas de E vs t, durante la deposición del Zinc Níquel, ZnNi, durante 10 minutos). En la Figura 7, se ve que para J igual a 8Adm^{-2} , los potenciales son más positivos que a valores de J menores. Al mismo tiempo, los valores de las intensidades de texturas medidas son mayores. Del mismo modo, en la figura 7, curva roja, en el material producido a $J = 10\text{Adm}^{-2}$ con partículas de CSi, es menos noble (los potenciales son más negativos) disminuye la protección del material de recubrimiento, igual que para el caso de la Figura 6b, en que disminuye RTC.

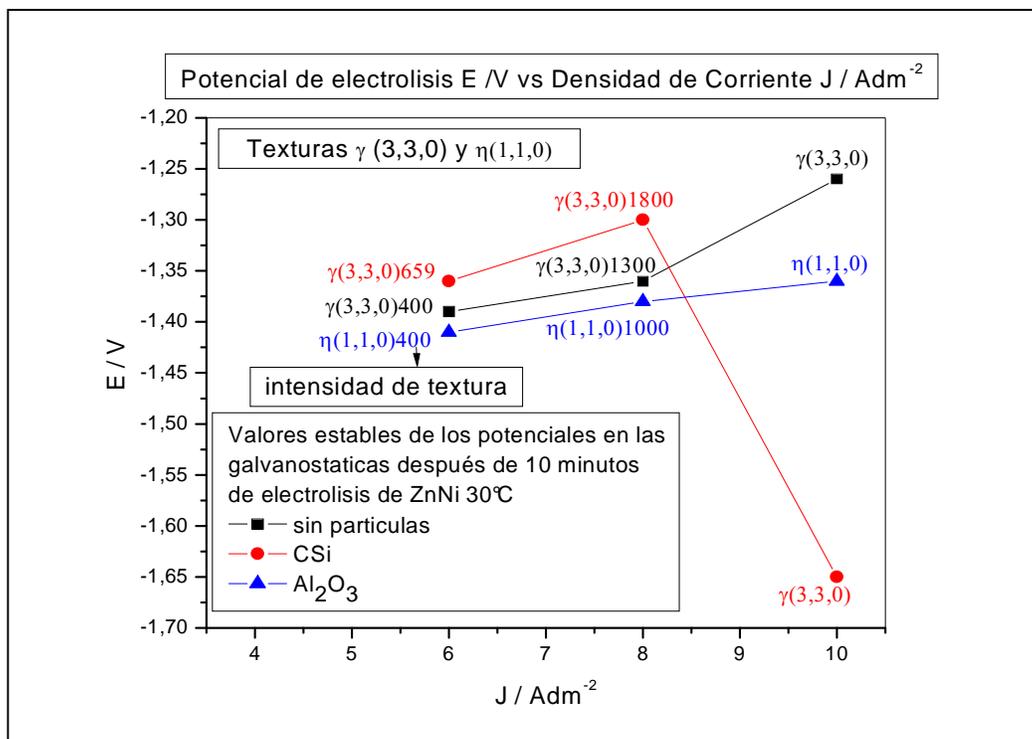


Figura 7. Potencial estable de electrolisis (galvanostática durante 10 minutos a cada J) vs densidad de corriente J. Fases presentes e Intensidad de Texturas medidas por Difracción de rayos X, DRX en el ZnNi + 20 g/l de partículas de CSi o de Al₂O₃. Muestras producidas a cada J, de la figura durante 10 min, a 600 rpm con electrodo rotatorio a 30 °C.

Las mediciones de la figura 6b en que es alta la resistencia a la corrosión a 8Adm^{-2} y las altas intensidades de texturas a esa densidad de corriente y los potenciales de hechura de las muestras que son bastante positivos sin y con partículas, están directamente relacionados con la resistencia a la corrosión. La densidad de corriente máxima recomendada para la electrólisis es de 8Adm^{-2} . Los valores de intensidades de texturas por DRX a 10Adm^{-2} no se han medido, aunque no conviene trabajar en ésta condición porque los potenciales de deposición a esta J, son muy negativos. Asimismo, se comprobó que para ésta J de 10Adm^{-2} , es menor la Resistencia de Transferencia de Carga como se midió en la figura 6b.

3.7 Relación entre los espesores del recubrimiento con las resistencias de transferencia de carga, RTC, medidas y la densidad de corriente de corrosión

En la tabla 1, los valores de las densidades de corriente de corrosión de la aleación se obtienen a partir de las Curvas de Polarización que no se presentan aquí. Se observa que los valores de Resistencia de Transferencia de Carga RTC, medidos en ohm, Ω , en general, aumentan en la presencia de partículas para todos los espesores. Con partículas de CSi y de Al₂O₃ en el recubrimiento, los valores de RTC aumentan notablemente en espesores de 10 micrones. Por otra parte, las corrientes de corrosión J_o , disminuyen a partir de valores de espesores de 10 micrones, respecto de los valores de J_o en espesores menores.

Tabla 1 – Valores de RTC y de la Corriente de corrosión J_0 obtenidos en muestras con diferentes espesores e μm .

e μm	RTC Ω	RTC Ω	RTC Ω	J_0 μAcm^{-2}	J_0 μAcm^{-2}	J_0 μAcm^{-2}
	s / p	CSi	Al_2O_3	s/p	CSi	Al_2O_3
5	4000	10000	7000	1,2	20	18
10	2000	13000	20000	1,9	1,5	1,0
20	5200	6300	7500	4,0	4,0	1,0

Los valores de la resistencia de transferencia de carga, RTC, dan idea de la calidad del material que es mayor para el caso de muestras con 10 micrones de recubrimiento usando partículas (es mayor el diámetro del semicírculo). Las corrientes de corrosión son bajas en 10 micrones. Hay diferencias entre los valores de J_0 en diferentes espesores que son menores que un orden de magnitud. Para las muestras hechas en planta industrial con 10 micrones, es mayor la calidad del material con partículas ver la figura 6c.

3.7 Tiempo hasta la corrosión blanca en la Cámara de Niebla salina para recubrimientos sin y con partículas

En la tabla 2, se muestran los resultados obtenidos en muestras expuestas en la cámara de niebla salina.

Tabla 2 – Niebla salina a 36°C . Porcentaje del área total de la muestra afectada hasta la corrosión blanca

Muestras	Tiempo en la cámara		
	24 hs	48hs	120hs
Zn Ni sólo	5 %	10%	70 %
Zn Ni + CSi	5 %	8%	20 %
Zn Ni + Al_2O_3	2 %	4%	10%

Las muestras 10 micrones se ensayaron por duplicado en niebla salina.

Se observa que el área afectada al cabo de las experiencias, es menor en el caso del recubrimiento con alúmina que en los otros casos. Asimismo, se encontró que la resistencia del material es mayor para el caso de la adición de partículas de alúmina (20g/l en solución de zinc níquel ZnNi) ver las tablas 1 y 2.

4 CONCLUSIONES

1. En la calidad del material influyen variables como son la composición de la solución, el tipo de partículas y la concentración de las partículas en solución, la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis (que es proporcional al espesor).
2. Las partículas se incorporan al recubrimiento de modo que quedan uniformemente distribuidas. Se seleccionó utilizar partículas en una concentración de 20 g/l en solución porque a mayores concentraciones pueden formarse barros.
3. Las concentraciones de níquel son altas, varían entre el 16 y el 19 % en el recubrimiento, aumentan cuando se utilizan partículas. La tendencia es la misma en las muestras elaboradas en la industria y en el laboratorio, salvo que por ser mayor la agitación en la industria y por ser mayor la constante de transferencia de materia, aumentan los porcentajes de níquel en la aleación. Esto es así, con la concentración de uno u otro tipo de partículas incorporadas al recubrimiento, esto ocurre a cada densidad de corriente aplicada, j , y a todas las densidades de corriente.
4. De igual modo, las durezas aumentan en el recubrimiento, con uno u otro tipo de partículas incorporadas al recubrimiento, en cada densidad de corriente j y a todas las densidades de corriente (j se fija en cada electrodeposición).
5. Se encontró que para espesores de 10 μm , los valores de la resistencia de transferencia de carga (diámetro del círculo) son mayores, cuando se usan partículas de alúmina, lo que indica que el material es más resistente a la corrosión.
6. Se ha encontrado en los ensayos de niebla salina, para espesores del recubrimiento de 10 μm , que las muestras de Zn Ni con Al_2O_3 tienen una menor zona afectada por corrosión blanca respecto de las muestras de Zn Ni con CSi o de las muestras de Zn Ni sólo.
7. Según las experiencias, en espesores en aumento de aleación de Zn Ni, se modifica la resistencia contra la corrosión en presencia de partículas. Se evidencia que en un espesor de alrededor de los 10 micrones, la RTC aumenta notablemente en la presencia de Al_2O_3 y de CSi. A la vez se comprobó experimentalmente que para éstos espesores de 10 micrones, del Zn Ni con uno u otro tipo de partículas, disminuyen las corrientes de corrosión, lo que implica que el material mejora, es más resistente.
8. El espesor de 10 micrones es óptimo por su mayor resistencia a la corrosión cuando las muestras están elaboradas a 8Adm^{-2} durante 10 minutos (ver las mediciones de impedancia en la figura 6).
9. Se relacionaron texturas con resistencia a la corrosión de muestras hechas a distintas J (deposición galvanostática) como se usa en la industria.
10. Según los resultados se encontró que hay la misma tendencia en la variación de texturas y la resistencia a la corrosión del material. Para un material con mayores intensidades de texturas aumenta la RTC por EIS en esa condición y disminuyen las corrientes de corrosión, aumentan los porcentajes de Ni y las durezas.

11. Las intensidades de texturas son mayores en muestras hechas a 8Adm^{-2} que las obtenidas a 10Adm^{-2} . Igual tendencia se ve en la calidad del material, en que es más positivo el potencial de producción galvanostática de muestras hechas a 8Adm^{-2} respecto del potencial que es más negativo para muestras hechas a $J = 10\text{Adm}^{-2}$ con CSi.
12. El material de recubrimiento tiene reforzadas las intensidades de texturas en muestras obtenidas a 8Adm^{-2} y con un espesor de 10 micrones.

Referencias

- 1- 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.
- 2- 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.
- 3- B. Sonntag, Galvanotechnik Zinc-nickel electroplating - best suited electrolytes for a diversity of applications. Article in Galvanotechnik 100(7):1499-1513 · June 2009. 7 (2009) p. 1499-1513.
- 4- Z. A. Mahmud. I. Alanis. Revista SAM. Asociación Argentina de Materiales. Vol 6, N° 1. (2009) p. 5-11.
- 5- R Winand, Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Edited by Lubomyr T. Romankiw. 1987. p. 207-232.
- 6- Z. Mahmud. "Texturas en cincados y su efecto sobre la corrosión". "Avances en Ciencias e Ingeniería de Chile" Volumen 1 número 3 (Julio-Septiembre) de 2010. ISSN: 0718-8706.
http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2010/Vol1/Nro3/2-ACI1013-10-full.pdf
- 7- Tulio, P. C., Carlos, I., The influence of SiC and Al_2O_3 micrometric particles on the electrodeposition of Zn Ni films. Surface and Coatings Technology, Vol. 202, 91-99, 2007.
- 8- Tulio, P. C., Carlos, I., Effect of SiC and Al_2O_3 particles on the electrodeposition. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 39, 1305-1311, 2009.
- 9- H. Park and J.A. Szpunar. Textures and Microstructures, Vol. 34, pp. 119-146 2000. The Microstructural characterization of electrogalvanized Zinc-Iron and Zinc-Nickel Coatings. 119-146.
- 10- Tohru Watanabe. Nanoplatting. Relation between the texture of various plating films and plating conditions. Chapter 1. Elsevier. 2004. 50-65.
- 11- 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>

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

12- **LIBRO:** 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

13-**TESIS:** Z.A. MAHMUD. Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf

[DOI: 10.13140/RG.2.1.3850.0722](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3850.0722)