



Efecto del agregado de alúmina en la calidad del material de aleación de Zinc Níquel. Adsorción de la alúmina en las partículas que permiten una mayor transferencia de materia al cátodo

Mahmud, Z. A.; Pina, J.; Gagliardi, J.; Míngolo, N.; Túlio, C. P.; 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 del agregado de alúmina en la calidad del material de aleación de Zinc Níquel. Adsorción de la alúmina en las partículas que permiten una mayor transferencia de materia al cátodo.

**Zulema Ángela Mahmud^{1*}, Jorge Pina¹, Jonathan Gagliardi¹, Norma Míngolo²,
Paulo César Tulio³, Gabriel Gordillo⁴**

1: INTI, Instituto Nacional de Tecnología Industrial Av. Gral Paz 5445, Buenos Aires, Argentina

2: CNEA. Av. Gral Paz 5445, Buenos Aires, Argentina.

3: Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Cornélio Procópio - Paraná - Brasil.

4: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA.Ciudad Universitaria. Buenos Aires, Argentina

*zulema@inti.gob.ar

Resumen

En las aleaciones de Zn-Ni es importante un alto contenido de Ni porque aumenta la resistencia del material contra la corrosión. En este sentido, se encontró que la adición de concentraciones mayores de partículas de alúmina a la solución de electrólisis, hace que las mismas se incorporen al recubrimiento y aumente la composición de Ni y la microdureza. La adsorción se estudió por Voltimetría mediante electrodo gotero de mercurio para explicar por la adsorción, porque mayores concentraciones de partículas aumentan la concentración de Níquel en la aleación. Se estudiaron las texturas en muestras preparadas a espesores crecientes, y su relación con la resistencia a la corrosión.

El principal aporte de éste trabajo es que el material del recubrimiento con alúmina, modifica las texturas con espesores crecientes. El espesor óptimo en el que aumenta la textura disminuye la corriente de corrosión, a la vez que a 8Adm^{-2} el contenido de Ni es de 15 % y la dureza es alta para ZnNi de 350 Vickers, que está ligada al desgaste.

Palabras Clave: Recubrimientos metálicos, Zinc Níquel, protección contra la corrosión, microdureza.

1 INTRODUCCIÓN

El proceso de electrodeposición de Zn-Ni es conocido, porqué el recubrimiento obtenido es muy resistente contra la corrosión.

El porcentaje de Ni en la aleación de Zn-Ni tiene valores de hasta un 10 al 15 %, debido a que el proceso es en medio ácido. En medio alcalino el porcentaje es mucho menor del 6-9 %. En éste sentido, es importante señalar que es conocido que más níquel en la aleación, mayor es la resistencia contra la corrosión. Según René Winand [1], los valores del contenido de níquel no deben superar un 15 %, porque por encima de éste valor el depósito se vuelve más noble que el sustrato (metal de base) perdiendo sus propiedades de sacrificio. Normalmente, los recubrimientos, tienen un potencial más negativo que el sustrato que está en contacto con ellos. Por eso, se disuelven preferencialmente respecto del sustrato actuando como ánodos de sacrificio protegiendo así al metal de base (acero). Por otra parte, para valores del contenido de níquel menores del 10 % el recubrimiento (depósito) se viene más pasivo y también menos receptivo a recubrimientos posteriores como el cromatizado que se suele aplicar habitualmente a los cincados o aleaciones de zinc, para lograr una mayor resistencia a la corrosión. El metal de base utilizado puede ser acero, zinc y otros metales con diferentes tratamientos. Los recubrimientos de zinc y los recubrimientos de aleaciones de Zn con Ni constituyen una buena barrera a la difusión de hidrógeno hacia el metal del sustrato que en

éste caso, es acero y por lo tanto, no ocurre la fragilización por hidrógeno del acero, “Hydrogen embrittlement of the steel substrates”. Éste fenómeno puede ocurrir cuando comienza la deposición, el sustrato o metal de base, se contamina con el hidrógeno al formarse las primeras capas de recubrimiento de zinc o de aleaciones de zinc. Éste es un problema que ocurre cuando en el acero hay hidrógeno, por eso es que se realiza el tratamiento térmico para eliminarlo y evitar que queden ampollas “blistering” en el recubrimiento.

El baño o solución de electrodeposición en éste caso es en base a sulfatos de níquel y de zinc [3,4]. Paulo Tulio [7,8] estudió el mismo sistema, deposición de Zn Ni en soluciones diluídas, levemente ácidas. Para lograr recubrimientos con granos más finos, compactos o brillantes como se usa en la mayoría de los recubrimientos metálicos en general se usan aditivos [2-10]. Se ha demostrado (3,4) que con el agregado de partículas de Al_2O_3 , el contenido de Ni en la aleación aumenta respecto a los valores obtenidos sin partículas. Se podría atribuir el fenómeno a la adsorción del Zn en las partículas (en soluciones de Zn sólo, se ha medido, por voltametría, con concentraciones crecientes de partículas, aumenta la concentración de ión Zn, en la solución). En la solución de electrodeposición el complejamiento del ión Zn^{2+} podría llevar a que la carga transportada por los iones se lleve a cabo por el Ni y por eso es que deposita más Ni. Se pensó en estudiar las texturas en muestras con espesores en aumento porque es conocido que el espesor influye en forma decisiva en la resistencia a la corrosión. Así, con las mediciones de las texturas en función de los espesores, poder relacionar espesores, texturas, y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos [9].

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La celda de electrólisis utilizada tenía los electrodos enfrentados. La solución utilizada era concentrada con una concentración de 1 M de Zn y 1 M de Ni y era en medio de sulfatos a pH 3, con 20 g/l y 60 g/l de alúmina. Se hizo agitando con una varilla de modo que haya mejor transferencia de materia hacia el cátodo. Los porcentajes de níquel y los espesores del recubrimiento (aleación) se midieron con un equipo de fluorescencia de rayos X XUVM que sigue la norma ASTM B 568-(98)2014. La medición de espesor y el contenido de Ni, en cada punto, es el promedio de cinco mediciones. El funcionamiento del equipo se controla con patrones de espesores marca Fischer dentro del rango de medición. La incertidumbre en la medición del espesor de recubrimiento, con el procedimiento empleado, en el rango de espesor medido es de $\pm 1,0 \mu m$. Para obtener las muestras de de Zn -Ni (corte transversal), como en la figura 1 se realizó la electrólisis a 20 Adm^{-2} durante 30 minutos. Luego, se realizó la inclusión en resina epoxi del Zn-Ni sobre acero. Al inicio antes de la electrodeposición, el tratamiento de la superficie de acero cincado (provistas comercialmente) se hizo con ácido clorhídrico 10 % y una vez eliminado el Zn de protección, se hizo así: primero se lavó el acero desnudo, después se llevó a cabo la electrólisis para depositar la aleación de Zn-Ni y, por último, se efectuó el lavado con ultrasonido para eliminar las posibles partículas superficiales, que podían haber quedado en el recubrimiento no incorporadas al mismo y secadas con aire caliente. Para las mediciones de microdurezas, como las de la figura 1, se incluyeron las muestras y se midieron en una sección transversal del recubrimiento. Se utilizó un equipo marca Leitz Miniload 2. 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 un metal más duro que el Zn y, además teniendo en cuenta las durezas esperadas para éste material. Las mediciones por SEM se hicieron en la cara expuesta y se analizaron por EDX. Las mediciones de adsorción se realizaron por voltametría usando un electrodo gotero de Hg, la gota se renueva permanentemente y en cada medición se logra midiendo la altura de pico, la concentración de ion adsorbido. Los valores medidos permiten determinar la concentración de materia

adsorbida. Para medir texturas, se prepararon muestras a una densidad de corriente de 8Adm^{-2} durante tiempos de deposición de 5, 10, 20 y 30 minutos.

Se realizaron las Curvas de Polarización con el objetivo de medir las corrientes de corrosión y determinar calidad del material. Se hicieron barridos a 1mVs^{-1} de 300 mV comenzando desde 150 mV más catódico que el potencial de circuito abierto (sin pasaje de corriente) hasta un potencial 150 mV más positivo que el potencial de circuito abierto.

3 RESULTADOS

3.1 Vista en un corte transversal, de la morfología del recubrimiento de Zn-Ni sobre acero

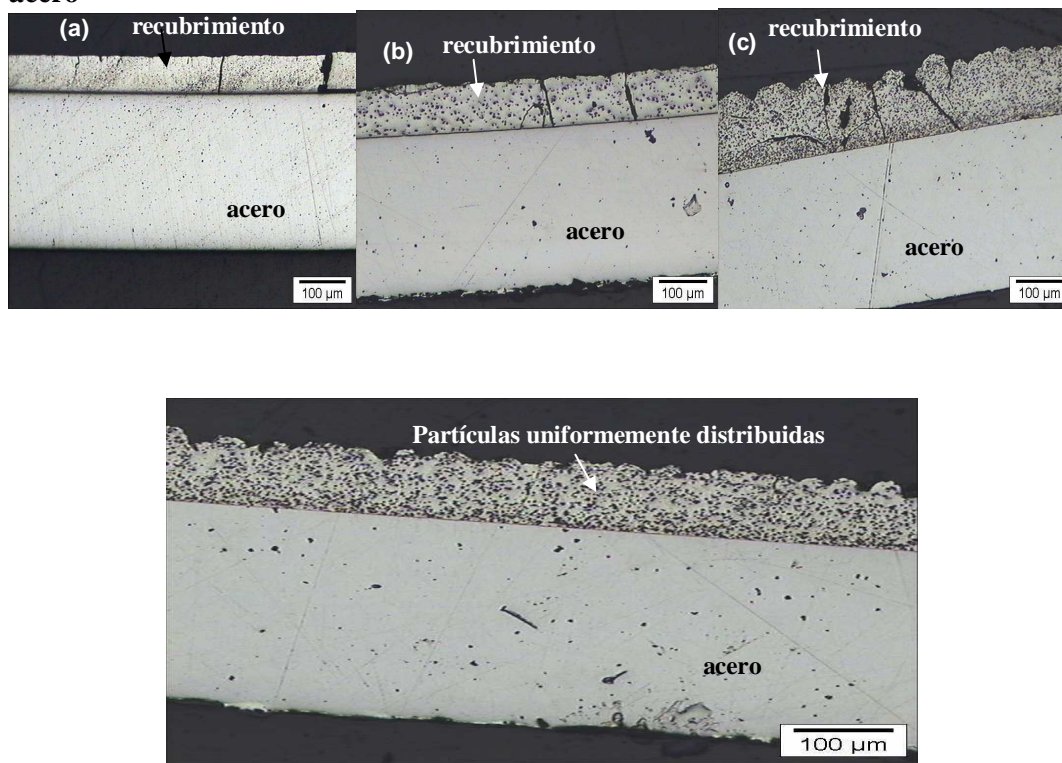


Figura 1. Fotomicrografías de las muestras preparadas depositando Zn Ni sobre acero obtenidas en el Microscopio Óptico, vista en corte. a) sin partículas, b) 20 g/l de partículas de alúmina, c) 60 g/l de partículas de alúmina, d) vista general para 20 g/l.

Se observa un depósito parejo y que la microestructura cambia notablemente con el agregado de mayores concentraciones de alúmina.

3.2 Contenido de alúmina en el recubrimiento de Zn Ni

El contenido de alúmina se midió en muestras preparadas en corte. Se prepararon las muestras con una y otra concentración de partículas de alúmina en solución agitando. Se hizo a cada densidad de corriente usando la técnica galvanostática de uso industrial. Luego, cada muestra se incluyó en resina epoxi. Los análisis de concentración de alúmina incorporada en la aleación de ZnNi se hicieron por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.

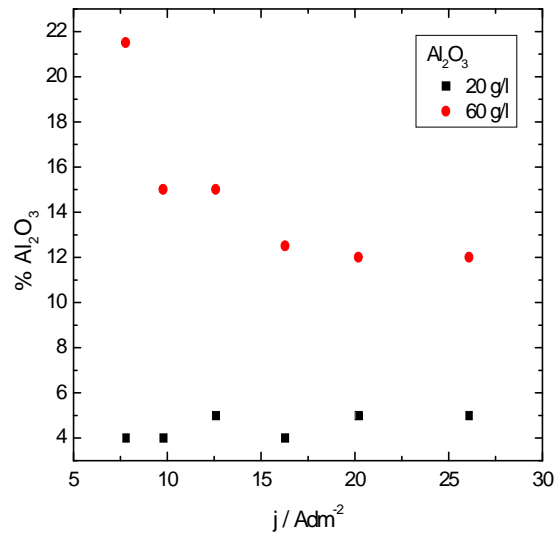


Figura 2. Contenido de alúmina en el Zn Ni vs densidad de corriente aplicada y concentración de alúmina en el baño. La zona analizada en la Microsonda EDX fue de 6 mm^2 .

La concentración de alúmina en el recubrimiento depende de la concentración de partículas en solución y se mantiene constante y uniforme, para cada concentración, en un rango amplio de densidades de corriente.

3.3 Microestructura de Zn -Ni con la adición de partículas de alúmina en la solución

En la figura 3, se observa la morfología del depósito de aleación de Zn Ni y el análisis químico del recubrimiento.

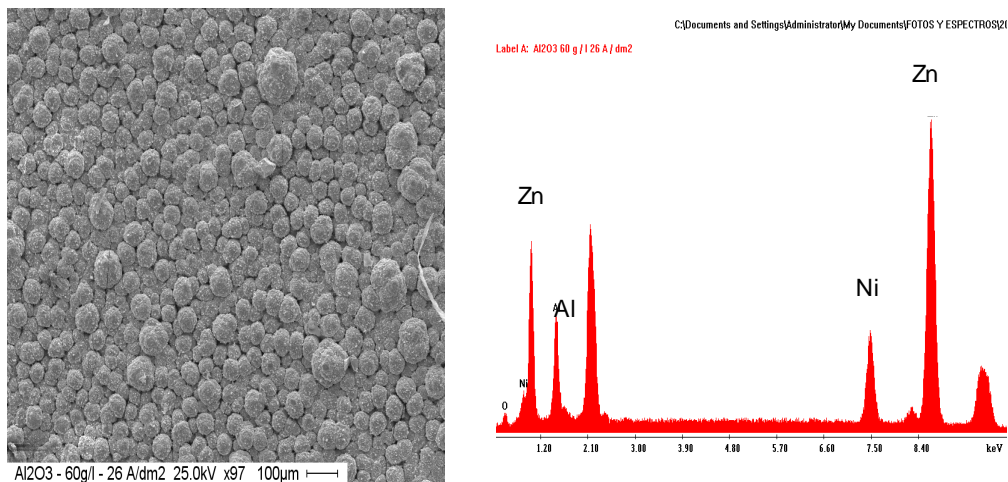


Figura 3. Fotomicrografía obtenida por SEM de la microestructura de Zn -Ni con partículas de alúmina y espectro obtenido con Microsonda EDX del análisis en la cara expuesta.

3.4 Incorporación de la partícula de alúmina al recubrimiento de Zn -Ni

La partícula del recuadro, está incorporada al recubrimiento y el análisis de la partícula, muestra que efectivamente se trata de la Al_2O_3 , ver la figura 4. En el análisis aparecen Zn, Ni y Al.

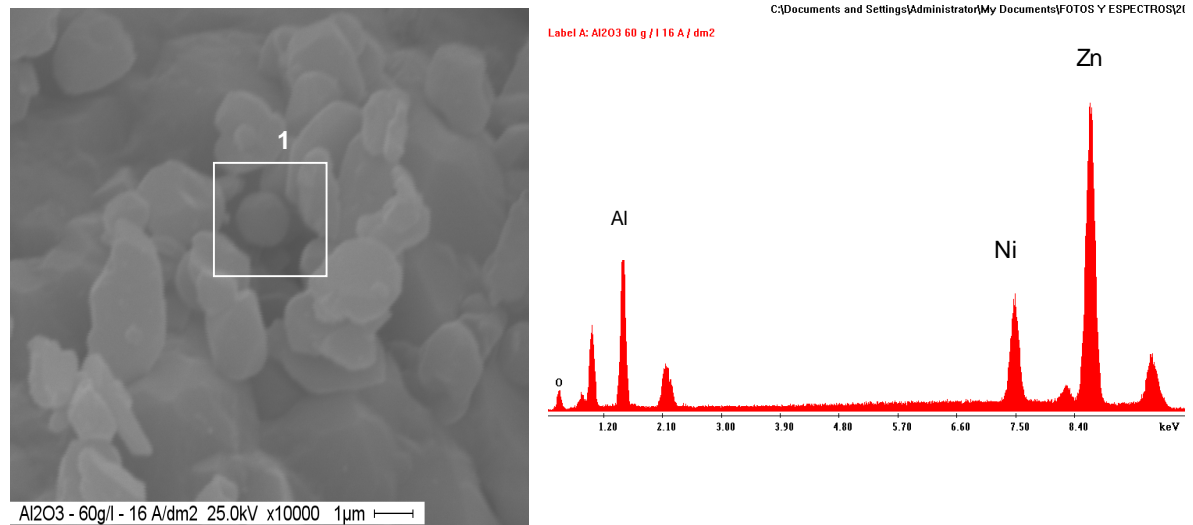


Figura 4. Fotomicrografía de la microestructura de Zn -Ni con partículas de alúmina ampliada (14900 X) , obtenida por SEM y el del análisis de la partícula obtenido con Microsonda EDX.

3.5 Contenido de Ni y Dureza.

En las figuras 5a y 5b, se observa que el contenido de Ni y la microdureza / Hv (Vickers) en la aleación aumentan con la concentración de alúmina en solución. Para la medición del contenido de níquel, por fluorescencia de rayos X, se hizo la medición directamente sobre el recubrimiento, en la cara expuesta, sin incluir la muestra. En cambio, para la medición de dureza las muestras fueron incluídas en epoxi y se obtuvo el resultado en el recubrimiento en corte, como se percibe en la figura 1.

Los valores medidos de Ni en la aleación son del 13 % a todas las densidades de corriente en presencia de 20 g/l en solución en muestras de laboratorio Figura 5a. Las durezas medidas en iguales condiciones en muestras de laboratorio alcanzaron unos 325 Hv, Figura 5b.

En las mediciones de muestras hechas en la industria el contenido de Ni a $8Adm^{-2}$ es del 15 %, dicho valor depende de la densidad de corriente, Figura 6a. Las dureza aumentan notablemente con partículas a unos 350- 400 Hv, en las mismas muestras a escala industrial, Figura 6b.

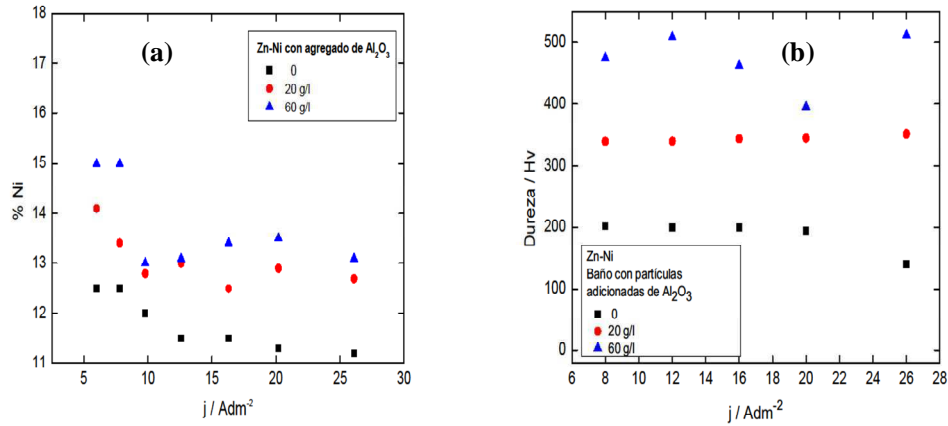


Figura 5. Contenido de Níquel y dureza (carga 25g utilizada para la medición) del recubrimiento metálico de Zn Ni en función de la densidad de corriente j aplicada y de la concentración de alúmina en la solución de electrodeposición.

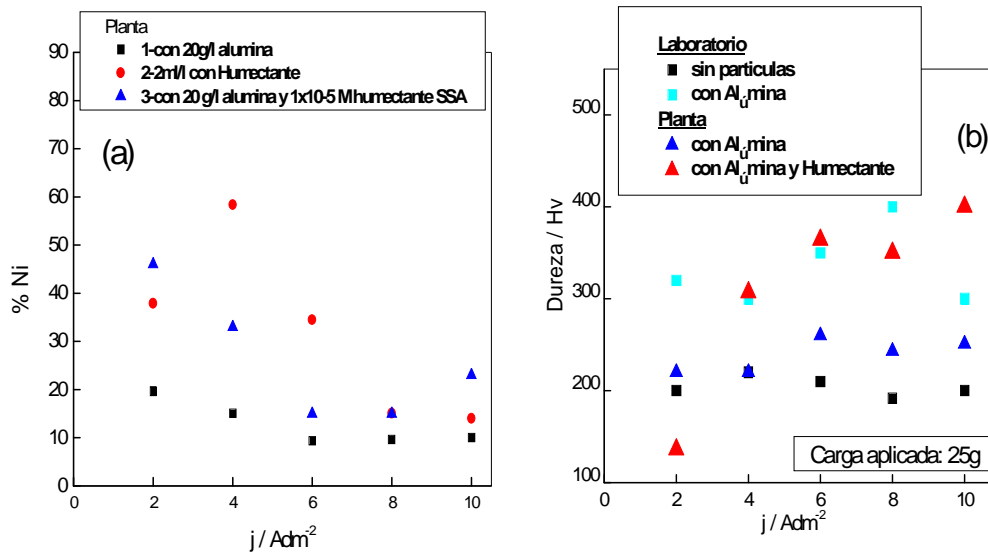


Figura 6. Planta industrial. Contenido de Níquel y dureza (carga 25g utilizada para la medición) del recubrimiento metálico de Zn Ni en función de la densidad de corriente j aplicada y de la concentración de alúmina en la solución de electrodeposición.

Los valores mayores de Contenido de Ni pueden deberse a la adsorción de iones de la solución en las partículas. Se pasa a continuación a estudiar la adsorción de las partículas.

3.6 Adsorción de Zn(II) en las micropartículas partículas de Al_2O_3 .

En este ítem se analiza cual es la condición de la alúmina en la solución ya que éste material podría condicionar por su acción el proceso de electrodeposición.

Se estudió la adsorción de Zn(II) en las partículas. Para ello se analizó la variación de concentración del metal entre el sobrenadante de la solución de electrodeposición con y sin partículas. El contenido

de Zn(II) se determinó por voltametría de barrido lineal con electrodo gotero de mercurio. Se prepararon varios tubos con igual concentración de Zn^{2+} en solución y en ellos se adicionaron partículas, en concentraciones crecientes. Se encontró en la voltametría catódica, con la solución de cada tubo, que aumenta la deposición de Zn, cuando más partículas hay en solución. El aumento de la deposición de Zn^{2+} , se manifiesta en el aumento de la corriente del pico, que es proporcional a la concentración de iones zinc adsorbidos en las partículas.

Cuando más partículas hay en solución se adsorbe más Zn. El Zn^{2+} se adsorbe siguiendo una isoterma de adsorción en la que la variación de las concentraciones se muestra en la tabla. Puede escribirse la adsorción mediante la Isoterma de Langmuir que puede escribirse en término de la fracción de la cobertura superficial, θ y la concentración de Zn^{2+} en solución, C , como:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta \frac{C}{55.5 C^0}$$

donde $\beta = e^{-\Delta G_{ads}^0/RT}$, ΔG_{ads}^0 la energía libre de adsorción estándar y $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Llamando S al número de sitios y n_{ads} al número de moles de iones zinc adsorbidos, ambos por gramo de alúmina, el grado de cubrimiento puede escribirse como $\theta = n_{ads}/S$. Por lo tanto la isoterma de Langmuir puede describirse como:

$$\frac{n_{ads}}{S - n_{ads}} = \beta \frac{C}{55.5 C^0} = \beta' C$$

El número de moles adsorbidos está relacionado con la variación de concentración en la solución según:

$$n_{ads} = V \Delta C \quad ,$$

donde V es el volumen de la solución.

Reemplazando en Langmuir se obtiene:

$$\frac{V \Delta C}{S - V \Delta C} = \beta' C \quad \text{que se puede transformar en} \quad C = \frac{S}{V} \frac{C}{\Delta C} - \frac{1}{\beta'} \quad ,$$

o sea, graficando C vs $C/\Delta C$ se obtiene en la pendiente la concentración de sitios por gramo de alúmina y de la ordenada al origen β' de la cual se puede calcular la energía libre estándar de adsorción.

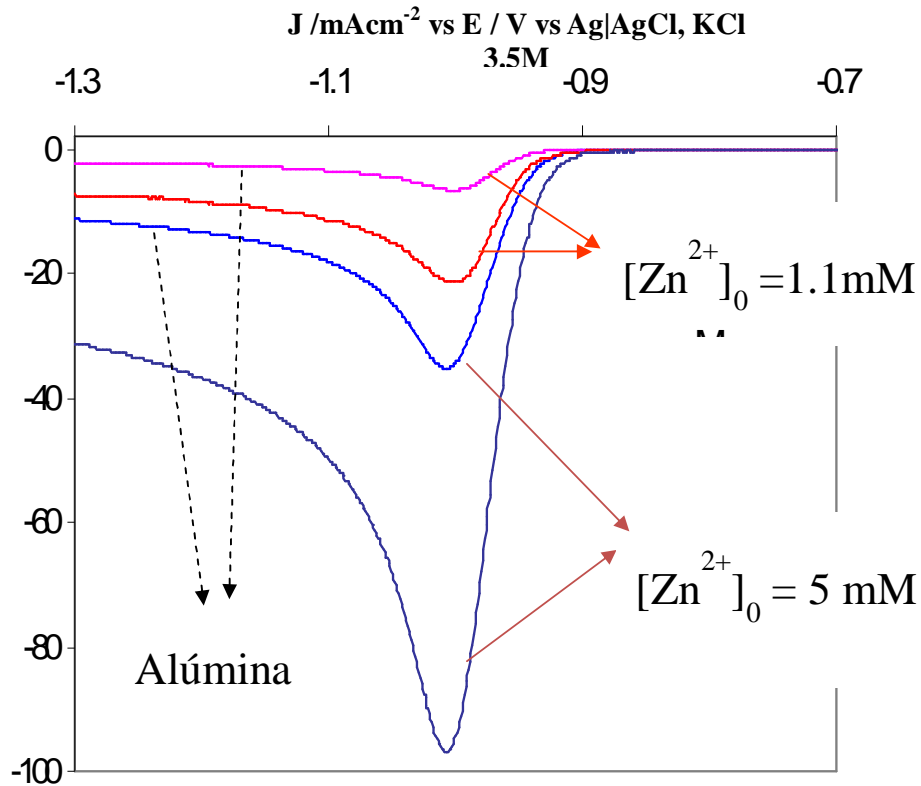


Figura 7. Voltametría de adsorción de Zn^{2+} que permite cuantificar la concentración de ión en solución.

La respuesta voltamétrica muestra el efecto del agregado de micropartículas de alúmina.

La concentración se obtiene de la corriente de pico voltamétrica, I_p . A 25°C, que se mide en Ampere⁶³.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C^* v^{1/2}$$

siendo A el área del electrodo en cm^2 , n el número de electrones transferidos, C^* la concentración del ión Zn en moles/ cm^3 , D_0 el coeficiente de difusión y v la velocidad de barrido de potencial en V/s. Hay que tener en cuenta, las consideraciones siguientes:

- 1- cuando hay más partículas de alúmina en la solución
- 2- para igual concentración de ión Zn^{2+} en la solución,
- 3- cuando es mayor la altura del pico (corriente del pico, en la voltametría significa de acuerdo a que es mayor la concentración de ión que se está depositando en éste caso el Zn^{2+} . Es así, porque se adsorben los iones en las partículas.
- 4- Es decir, en la electrodeposición de Zn llega más materia a la superficie por la adsorción de los iones en las partículas. La tabla siguiente contiene los Datos extraídos de la voltametría, de los valores de la corriente de pico, I_p , de los que se puede calcular la concentración del ión metálico Zn en solución C_0^* :

Valores medidos de corrientes de pico en la voltametría de los que se deducen las concentraciones finales que permiten obtener la energía libre y los sitios de adsorción, durante las experiencias					
Solución	Co/mM	Ip	Cfinal/mM	ΔC	C/ ΔC
1	5	-33.4	1.72449401	3.27550599	1.52648172
1	5	-35.3	1.82259397	3.17740603	1.57361066
2	2.5	-15.7	0.81061545	1.68938455	1.47982885
3	1.111111	-6.6	0.34076828	0.77034283	1.44235925
4	0.5	-2.8	0.14456836	0.35543164	1.40674027

El gráfico obtenido a partir de las experiencias de adsorción es:

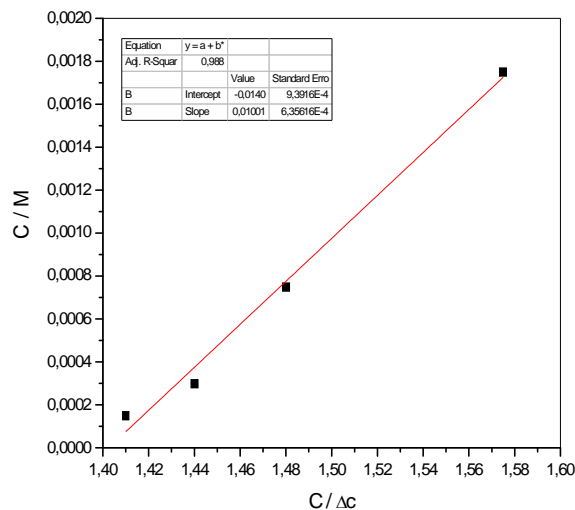


Figura 8. Concentración final de Zn^{2+} / mM en función del cociente entre C/ ΔC . se puede obtener a partir de los datos de C de Zn^{2+} de la voltametría y de las concentraciones de alúmina.

Del gráfico se obtiene la energía libre de adsorción: $\Delta G^{\circ} = -20,4$ kJ/mol y el número de sitios por unidad de volumen $S/V = 10,4$ mM.

A la superficie durante la electrodeposición, llega el zinc, Zn^{2+} , que se deposita, más el Zn adsorbido fuertemente en las partículas. Asimismo, en la voltametría de la figura 7, obtenida en presencia de micropartículas de alúmina, se observa que cuando hay más partículas en solución, aumenta la corriente de deposición a un dado potencial. Por lo tanto, al aumentar la corriente, se supone que aumenta el número de sitios para la adsorción del zinc, lo que no ocurre con el níquel (el Ni no se adsorbe). Se estudió la adsorción y no hubo cambios de concentración de Ni en solución (por espectrofotometría). Aumenta, con más partículas, la transferencia de masa de Níquel al cátodo y se incorpora más Ni en la superficie. En el ZnNi con más partículas de Al_2O_3 en el recubrimiento, aumenta el contenido de Ni, en el caso de aumentar el contenido de partículas, en la solución, ver la figura 5a.

3.8 Texturas obtenidas en las muestras de Zn Ni y de Zn Ni con la adición de Al_2O_3

En tiempos de 10 minutos de electrólisis aplicando una densidad de corriente de 8Adm^{-2} , se intensifican las texturas cuando se usa alúmina en la solución de electrodeposición. Se ve un pico para la fase η en la orientación (1,1,0) que es preferencial, en el caso que se agrega alúmina al recubrimiento, figura 9b, no aparece para el caso en el que no se agregan partículas en la solución, figura 7a.

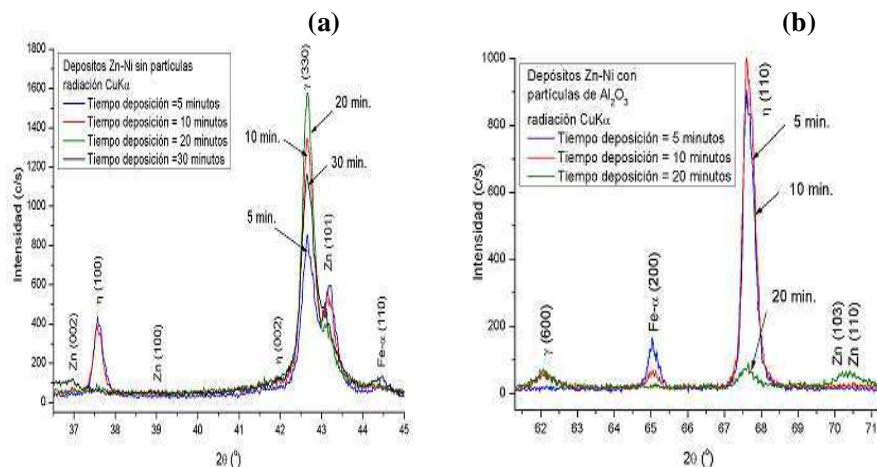


Figura 9. Texturas del recubrimiento metálico de Zn Ni obtenidas a 8Adm^{-2} a diferentes tiempos de electrodeposición de 5, 10, 20, 30 minutos en el caso: a) sin adición de partículas y b) con el agregado de 20 g/l de alúmina a la solución

En el ZnNi sin partículas, la fase presente es la γ (3,3,0) que es típica del ZnNi y, en ZnNi con alúmina cambia la composición química de la aleación, y es mayoritaria la fase η , casi no aparece la fase γ . A la vez, aparecen en el material fuerzas compressivas (el material es bondadoso).

Se midieron también las corrientes de corrosión mediante Curvas de Polarización.

3.9 Determinación de Corrientes de Corrosión a partir de las Curvas de Polarización en muestras de espesores crecientes.

Se realizaron las Curvas de Polarización con el objetivo de corroborar si el material cambia su calidad con espesores crecientes.

Se hicieron barridos a 1mVs^{-1} de 300 mV comenzando desde 150 mV más catódico que el potencial de circuito abierto (sin pasaje de corriente) hasta un potencial 150 mV más positivo que el potencial de circuito abierto.

En el material de aleación de Zinc Níquel (ZnNi solo, sin micropartículas), se modifican hasta un orden de magnitud, las corrientes de corrosión Figura 10 (a).

Se observa que no se modifican notablemente las corrientes de corrosión encontradas para el caso en que se usan partículas de alúmina Figura 10(b), 10(c) y 10(d).

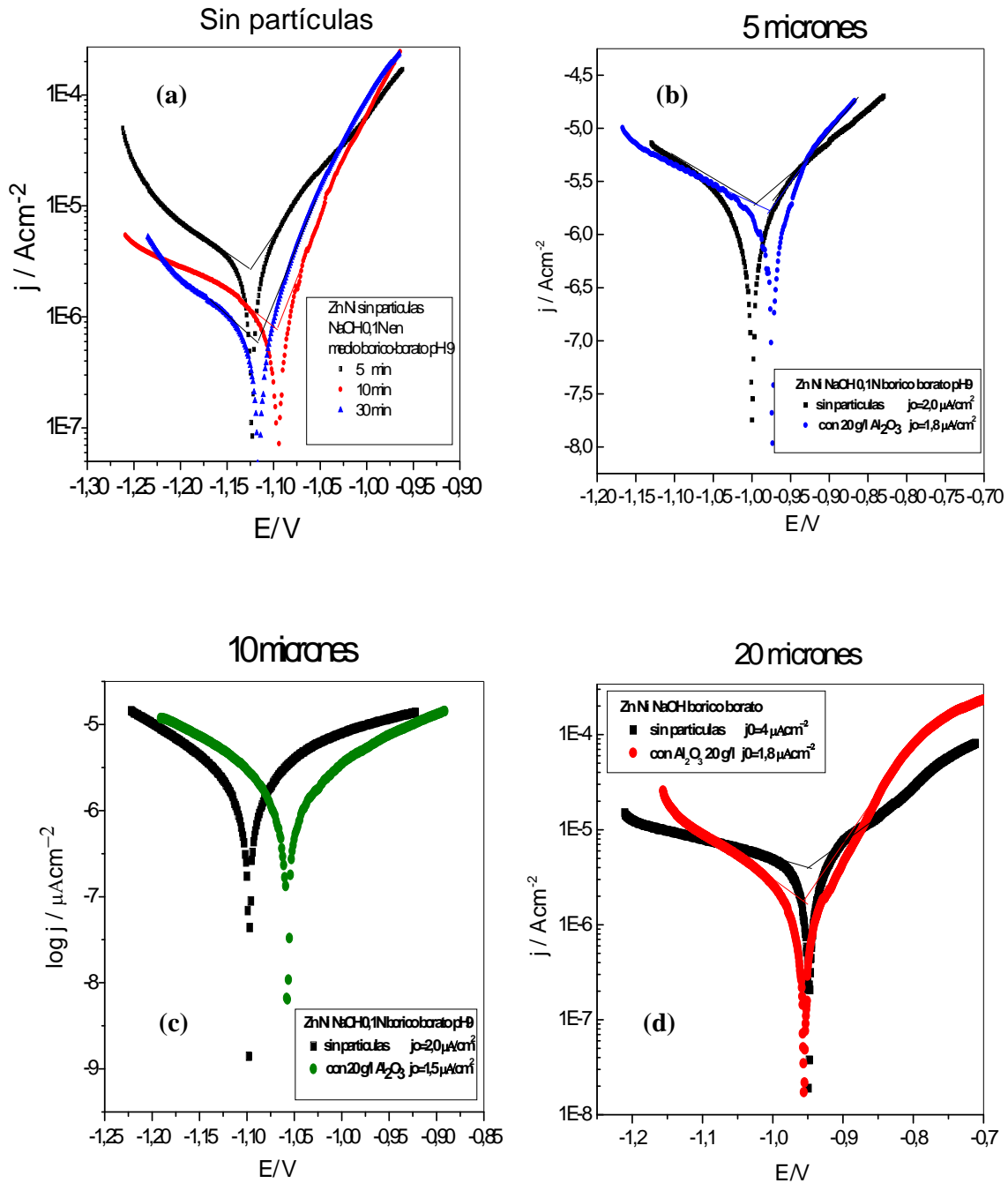


Figura 10. Determinación de las corrientes de corrosión del recubrimiento metálico de Zn Ni de muestras obtenidas a 8 Adm^{-2} a diferentes tiempos de electrodeposición crecientes de 5, 10, 20 minutos en el caso: a) sin adición de partículas; b) c) y d) con el agregado de 20 g/l de alúmina a la solución

Las corrientes de corrosión son parecidas (menores que un orden de magnitud) en todos los casos con micropartículas de alúmina. En las figura 10 (b) y 10 (c) se desplazan los potenciales hacia valores más positivos o nobles de unos 50 mV, el material es más noble con espesores de 5 y 10 micrones.

CONCLUSIONES

1. El depósito es parejo y la microestructura cambia notablemente con el agregado de mayores concentraciones de alúmina
2. La concentración de alúmina en el recubrimiento depende de la concentración de partículas en solución y se mantiene constante y uniforme para cada concentración de partículas en solución, en un rango amplio de densidades de corriente.
3. Se observa además que las partículas se incorporan al recubrimiento.
4. La microestructura es nodular a altas densidades de corriente, y el análisis de varios granos mostró un espectro similar, donde aparecen Zn Ni y Al correspondiente a la alúmina.
5. El porcentaje de níquel y la dureza en la aleación aumenta con el agregado de partículas de alúmina en el baño (solución de electrodeposición). Por lo tanto, al ser mayor el % de Ni en la aleación, mayor será la resistencia a la corrosión de Zn-Ni en presencia de partículas.
6. En la voltametría con solución de Zn^{2+} con partículas de alúmina se determinó la concentración de Zn que se adsorbe a las partículas. Se determina que al aumentar la corriente de pico, se puede suponer que aumenta la transferencia de masa al cátodo y se incorpora más Níquel a la aleación que es mayor cuando más partículas hay en la solución. En el ZnNi con más partículas de Al_2O_3 en el recubrimiento, aumenta el contenido de Ni en la solución.
7. La textura de la fase γ (3,3,0) típica del recubrimiento de Zn Ni que aparece sin y con partículas de alúmina se modifica levemente con el tiempo de deposición. Se observa que con partículas de alúmina, en un tiempo de deposición de 10 minutos de deposición ocurre un aumento importante de la fase η (110). En éstas condiciones, en muestras con 10 micrones, aparecen fuerzas compresivas (benéfico en el caso de haber grietas).
8. Al aumentar el % de Ni en el material de ZnNi con partículas de alúmina. Teniendo en cuenta además que con partículas los potenciales son más positivos. Éstos resultados en los que aparece la fase η (110) reforzada en relación a las muestras de otros espesores. En las muestras en presencia de alúmina se pensó que estarían relacionados con una diferencia de resistencia contra la corrosión, por eso se hicieron estudios típicos aplicando EIS y Curvas de Polarización.
9. De las Curvas de Polarización se infiere que aunque no cambian las corrientes de corrosión en forma apreciable, para ZnNi con alúmina los potenciales son más positivos para muestras de 5 y 10 micrones.
10. Se encontró que en muestras de 10 micrones con alúmina, el material tiene un espesor óptimo, porque se refuerza más la textura, aumenta la resistencia a la corrosión, por cuestiones de costos respecto al caso de espesores mayores.

Referencias

Artículos de revistas:

1. PARK, H. SZPUNAR. J. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings Corrosion Science, vol.40, No 4/5,pp.525-545, 1998.
2. ASGARI, H. TOROGHINEJAD, M.R. GOLOZAR, M., On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings. Applied Surface Science, 253 N° 16 6769-6777. 2007.
3. MAHMUD, Z. A. "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. Registro ISSN 1668-4788
http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2_2009/contenido.htm
4. TULIO, P. C., CARLOS, I., The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of Zn Ni films. Surface and Coatings Technology, Vol. 202, 91-99, 2007.
5. TULIO, P. C., Effect of SiC and Al₂O₃ particles on the electrodeposition. Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 39, 1305-1311, 2009.
6. MAHMUD, Z. A., MÍNGOLO, N., GORDILLO, G., Texturas en cincados y su efecto sobre la corrosión". "Avances en Ciencias e Ingeniería" Chile. Volumen 1 número 3. Julio-Sep de 2010. ISSN: 0718-8706.
http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2010/Vol1/Nro3/2-ACI1013-10-full.pdf
7. MAHMUD, Z. A. ALANIS, I. Estudio de aditivos para los recubrimientos metálicos. Saber Cómo, N° 75, 2009, revista INTI y en la revista Maquinas y Equipos Herramientas e Insumos Industriales. N° 581, 2009.
<http://www.inti.gov.ar/sabercomo/sc75/inti3.php>
8. LOZANO-MORALES A., PODLAHA E. J., "Electrodeposition of NiCu-matrix nanocomposites using a rotating cylinder Hull cell" *J. Appl. Electrochem.* 38:1707–1714, 2008.
9. MAHMUD, Z. Avances para obtener aleaciones más protectoras. Revista Saber Cómo N° 105. INTI. P3. Octubre 2011.
10. Mahmud, Míngolo, Tulio, Gordillo: Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. Procedia Materials Science. Volume 9, 2015, Pages 377–386
[doi:10.1016/j.mspro.2015.05.007](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.007)

Memorias de congresos:

MAHMUD, Z. A (INTI), NORMA MÍNGOLO (CNEA), GABRIEL GORDILLO (FCEN-UBA), Estudio de las texturas de cincados obtenidos por la técnica galvanostática de uso industrial y su incidencia en la corrosión. Congreso SAM. Buenos Aires, Argentina. Octubre 2009.

MAHMUD, Z. A (INTI), GABRIEL GORDILLO (FCEN-UBA), D'ALKAINE, C.V (UFSCAR-BRASIL). Acondicionamiento de electrodos de acero para el estudio de la electrodeposición de cinc en baños ácidos. Congreso SAM. Octubre 2009.

MAHMUD, Z. A., PINA, J., TULIO, P. C., Efecto de la adición de partículas de CSi al baño de Zn Ni sobre las propiedades de los depósitos. Congreso Iberomet-Chile. Nov. 2010.

MAHMUD, Z. A., STOKLOSA, D. PINA, J., TULIO, P., MÍNGOLO, N., GORDILLO, G., GASSA, L, Recubrimiento de aleación de Zn Ni con partículas cerámicas de Carburo de silicio ó alúmina. PRIMER PREMIO EN EL ENCUENTRO DE PRIMAVERA 2010 correspondiente a la SESIÓN

INNOVACIÓN TECNOLÓGICA. Buenos Aires. Argentina. INTI. Diciembre. 2010. http://www.inti.gov.ar/encuentros_10/innovacion-tecnologica.htm

MAHMUD, Z. A., (INTI), GORDILLO (FCEN- UBA), G., GASSA (INIFTA). Efecto de la concentración de tiourea en la electrodeposición de cinc. Congreso Argentino de Físicoquímica. Córdoba. Argentina. Mayo 2011.

MAHMUD, Z. A., (INTI), E. P. BARBANO (UFSCAR). P. C. TÚLIO (UNIVERSIDAD FEDERAL DO PARANÁ). I. A. CARLOS (UFSCAR). Variação composicional da matriz metálica ZnNi de eletrocompósitos ZnNi-SiC obtidos por eletrodeposição. Congreso SIBEE. Brasil. Agosto 2011. (trabajo presentado).

MAHMUD, Z. A., AREAS, P., MÍNGOLO, N., TULIO, P., Caracterización estructural de recubrimientos de aleación de Zn-Ni con partículas de CSi o de Al₂O₃ obtenidos por electrodeposición. CONGRESO SAM CONAMET, Buenos Aires, Argentina. Octubre 2011.

Presentación Oral en el Congreso Iberoamericano de Materiales SIBAE 2012 en Brasil, del trabajo "Variación composicional de la matriz metálica ZnNi en el caso de materiales compuestos ZnNi - SiC obtenidos por eletrodeposición". Z. Mahmud, E. Barbano, P. Tulio, I. Carlos. Marzo de 2012.

Presentación oral en el Congreso Iberoamericano de materiales en España IBEROMAT 2012 del trabajo "Efecto del agregado de partículas cerámicas en la composición y en las propiedades de la aleación de zinc níquel" Z. Mahmud, J. Pina, F. Amelotti, L. Gassa, N. Míngolo, G. Gordillo, P. Tulio. Mayo 2012.

Presentación Oral del trabajo en el Congreso CONAMET SAM en Chile sobre RECUBRIMIENTO DE ALEACIONES DE ZINC: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA RESISTENCIA CONTRA LA CORROSIÓN. Z. Mahmud, J. Pina, F. Amelotti, L. Gassa, N. Míngolo, G. Gordillo. Octubre 2012.

Presentación Oral del trabajo en el Congreso SIBEE 2013. Efeitos de adições de alumina à solução de eletrodeposição nas características de revestimentos de ligas Zinco-Níquel. Z. Mahmud, J. Pina, F. Amelotti, L. Gassa, N. Míngolo, G. Gordillo. Paulo Tulio. Abril de 2013.

Presentacion del trabajo en el Congreso ISE 2013. Relationship between thickness and textures for characterizing the zinc alloy coating with ceramic particles. Z. Mahmud, F. Amelotti, J. Pina N, Míngolo, L. Gassa, P. Tulio, G. Gordillo. Setiembre 2013.

Presentación de Trabajo en el Congreso Euromat 2013. "New Material comprising a Zn metal matrix and ceramic particles having very good mechanical properties and high corrosion resistance" Mahmud, Z; Amelotti, F. ; Pina, J. ; Míngolo, N.; Gassa, L.; Gordillo, G.; Tulio, P. Setiembre 2013.

Presentación Oral de Trabajo en el XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) lugar en La Serena (Chile) del 6 al 11 de abril de 2014. "Estudio de las variables de operación y Caracterización del material de Zinc Níquel con partículas y aditivos. Mahmud. Z; Amelotti. F; Gagliardi. J; Serpi. C; Maskaric, J; Mirabal. M; Gassa. L; Míngolo. N; Gordillo. J. Abril 2014.

International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM – CONAMET 2014. 21-24 Octubre 2014. Presentación en el congreso Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. Zulema A. Mahmud*, Franco Amelotti, Carlos Serpi, Jorge Maskaric, Martín Mirabal, Norma Míngolo, Liliana Gassa, Paulo Tulio, Gabriel Gordillo 2015.

Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície EBRATS-. Efeitos de adições de partículas cerâmicas à solução de eletrodeposição nas características de revestimentos de ligas Zinco-Níquel. Z. Mahmud et al., Franco Amelotti 8-10 de abril 2015.

XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Presentación oral del trabajo: Recubrimiento de Zinc Níquel con partículas cerámicas y aditivos. Caracterización estructural. Zulema, Mahmud; Franco Amelotti (INTI); Norma Míngolo (CNEA); Liliana Gassa (INIFTA); Gabriel Gordillo (FCEN). 12 al 15 de abril de 2015.

Tecno-INTI 2015. CAMBIO DE ESCALA EN LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DEL RECUBRIMIENTO DE ZINC NÍQUEL CON PARTÍCULAS Y ADITIVOS. Z. A. Mahmud (1), F. Amelotti (1), C. Serpi (2), O. Maskaric (3), N. Míngolo (4), L. Gassa (5), G. Gordillo-(1) INTI Procesos Superficiales, (2) INTI Mecánica, (3) Dropur SA, (4) CNEA, (5) INIFTA, (6) FCEN- UBA- 31 de agosto - 4 de septiembre de 2015.

<https://www.inti.gov.ar/tecnointi/pdf/TecnoINTI2015.pdf> pág 241

Tesis:

MAHMUD, Z. A., Influencia de los aditivos en el cincado en medio ácido. Buenos Aires. Argentina. FCEN-UBA. 2010. Biblioteca de Cs Exactas.

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)

Libros:

WINAND, R., Modern Electroplating. Edited by Mordechai Schlesinger Milan Paunovic. Fourth Edition. 423-460. 2000.

PARK, H., SZPUNAR, J., The microstructural characterization of electrogalvanized zinc-iron and zinc- nickel coatings. Textures and Microstructures. Malasya. Vol. 34. 2000. pp. 119-146.

Bard, 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](https://doi.org/10.1023/A:1021637209564)

Mahmud, Zulema Ángela. LIBRO "Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material.". Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina. (2016)

Libro publicado en biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2016.

digital.bl.fcen.uba.ar/gsdl-282/cgi-bin/library.cgi?a=d...libros...Libro...Mahmud

Capítulo de libro:

WINAND, R., Zinc and Zinc Alloys Plating. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology. Edited by Lubomyr T. Romankiw. New Cork. pp. 207-232, 1987.