

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Estudio del proceso de producción de Zinc-Níquel con partículas de CSi y Al₂O₃. Resistencia a la corrosión del ZnNi + sacarina (microestructuras)

Mahmud, Z. A.; Amelotti, F.; Serpi, C.; Maskaric, O.; Mirabal, M.; Míngolo, N.; Gassa, L.; Túlio, C. P.; Gordillo, G.
2014-10

Technical Report

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

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

Tópico: S06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Estudio del proceso de producción de Zinc - Níquel con partículas de CSi y Al₂O₃. Resistencia a la corrosión del ZnNi + sacarina (microestructuras).

Zulema Ángela Mahmud^a, Franco Amelotti^a, Carlos Serpi^a, Jorge Maskaric^b, Martín Mirabal^b, Norma Mingolo^c, Liliana Gassa^d, Paulo Tulio^e, Gabriel Gordillo^f

^aZulema Mahmud, Franco Amelotti, Carlos Serpi .INTI- Av. Gral Paz 5445 Procesos Superficiales Ed 46. CC 157-1650- San Martín. Argentina

^bJorge Maskaric, Martín Mirabal. , L N Alem 3560, Munro, Buenos Aires. Argentina

^cNorma Mingolo. CNEA. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires Argentina

^dLiliana Gassa. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas-INIFTA-UNLP-Argentina

^ePaulo Tulio. Univ. Tecnológica Federal do Paraná UTFPR/PR

^fGabriel Gordillo. ^fFacultad de Ciencias Exactas y Naturales- UBA.

Preferencia de presentación (oral o póster): oral

Tópico: S06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Estudio del proceso de producción de aleación de Zinc - Níquel con partículas y aditivo sacarina. Caracterización y protección del material.

Zulema Ángela Mahmud^{a*}, Franco Amelotti^a, Carlos Serpi^a, Jorge Maskaric^b, Martín Mirabal^b, Norma Mingolo^c, Liliana Gassa^d, Paulo Tulio^e, Gabriel Gordillo^f

^aZulema Mahmud, Franco Amelotti, Carlos Serpi .INTI- Av. Gral Paz 5445 Procesos Superficiales Ed 46. CC 157-1650- San Martín. Argentina

^bJorge Maskaric, Martín Mirabal, L N Alem 3560, Munro, Buenos Aires. Argentina

^cNorma Mingolo. CNEA. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires Argentina

^dLiliana Gassa. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas-INIFTA-UNLP-Argentina

^ePaulo Tulio. Univ. Tecnológica Federal do Paraná UTFPR/PR

^fGabriel Gordillo. ^fFacultad de Ciencias Exactas y Naturales- UBA.

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: zulema@inti.gob.ar

ABSTRACT

The ZnNi coatings **have been** applied for years in the automotive industry. The novelty of this work is the additions of particles to ZnNi, an electrocomposite that gives the best properties in coating, hardness and protection. The Ni content in the alloy, which normally varies between 10 and 15%, was measured by X-ray Fluorescence. ZnNi with ceramic particles show a high nickel content and high corrosion resistance. The particles incorporation and the distribution in the coating were achieved under mechanical stirring. Photomicrographs of the samples were made in frontal view by SEM and cross sectional area was studied by optical microscope, while the analysis was performed by EDX microprobe. Structural characterization by X-ray diffraction was studied. It was found that γ (3,3,0) is reinforced with SiC within 10 minutes of electrodeposition and in the presence of Al_2O_3 , the η stage (1,1,0) maximum appears to 10 minutes with compressive forces in the material. For this thickness of the material, obtained in the presence of Alumina at 8 Adm^{-2} in 10 min, the charge transfer resistance is: $RTC_{10 \text{ microns}} > RTC_{20 \text{ microns}} > RTC_{5 \text{ microns}}$. High values of RTC correspond to lower values of corrosion current J_0 , the best properties of the material are obtained at 10 microns under these experimental conditions. In industrial scale process, and in the laboratory, we found that electrolyzing during 10 minutes with different j is : $RTC_{8 \text{ Adm}^{-2}} > RTC_{10 \text{ Adm}^{-2}} > RTC_{6 \text{ Adm}^{-2}}$. In the presence of Saccharin in the solution, the size of the crystals decreases. ZnNi plus SiC and saccharin $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ were measured a high intensity in Zn (0,0,2) basal plane.

Keywords, Surface treatments, Zn Alloys, Electrocomposite, Coatings

RESUMEN

Los recubrimientos de ZnNi se aplican desde hace años en la industria automotriz. Lo novedoso de éste trabajo fue adicionar partículas que le otorgan mejores propiedades al recubrimiento tanto de dureza como de protección. El contenido de Ni en la aleación, que normalmente varía entre un 10 y 15%, se midió por Fluorescencia de rayos X. En éste trabajo, con partículas, se midió un alto contenido de níquel y a la vez una alta resistencia a la corrosión. La incorporación de partículas uniformemente distribuidas en los recubrimientos se logra mediante agitación mecánica. Las fotomicrografías de las muestras vistas de frente y en corte se obtuvieron por SEM, y en el Microscopio Óptico, y se analizaron por Microsonda EDX. Se efectuó la caracterización estructural por difracción de rayos X y se encontró que en 10 minutos de electrodeposición se refuerza la fase γ (3,3,0) con CSi y aparece la fase η (1,1,0) que tiene un máximo a 10 μm en presencia de Al_2O_3 y aparecen fuerzas compresivas (lo que es bueno para el material). En ese espesor del material obtenido a 8Adm^{-2} 10 min, la resistencia de transferencia de carga es: $\text{RTC}_{10\mu\text{m}} > \text{RTC}_{20\mu\text{m}} > \text{RTC}_{5\mu\text{m}}$, por lo tanto, para 10 μm , es mejor el material. Estos valores para altos RTC se corresponden con los valores menores de corriente de corrosión J_0 . En el proceso a escala industrial, y en el laboratorio, se obtuvo que para igual tiempo de electrólisis los RTC, para distintos j : $\text{RTC}_{8\text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{6\text{Adm}^{-2}} > \text{RTC}_{10\text{Adm}^{-2}}$. La concentración de sacarina disminuye el tamaño de los cristales, para igual j y aparecen en la DRX, altas intensidades de la fase 0,0,2, para el plano basal en ZnNi con CSi y $5 \times 10^{-4}\text{M}$ de sacarina.

Keywords. Tratamientos Superficiales –Aleaciones de Zinc- Materiales electro-compuestos

1. Introducción

La resistencia a la corrosión del zinc se puede mejorar aleándolo a níquel, hierro o cobalto. Los recubrimientos de zinc níquel tienen alta dureza y mejores propiedades decorativas que el zinc [1]. Las chapas de acero recubiertas con ZnNi particularmente aquellas cuya composición es de alrededor de 11 a 14 % de Ni son ampliamente utilizadas en paneles de la industria automotriz debido a su superior resistencia a la corrosión, su maleabilidad, soldabilidad, y la pintura son mucho mejores que el zinc sólo [2-5]. Rajagopalan encontró que las aleaciones que contienen entre 20 y 25 % de níquel son seis veces más duras que el zinc [6]. La codeposición de zinc y níquel fue estudiada primeramente por Schoch and Hirsch [7] usando soluciones de sulfato con la adición de sulfato de amonio y sulfato de aluminio. Beltowska – Lehman y col. [8] observaron que los electrolitos de ZnNi son estabilizados con aditivo conteniendo acetato a pH entre 2 y 5,2. Un incremento del pH conduce a un decrecimiento en el contenido de níquel de los depósitos por la formación de complejos de acetatos. La velocidad de corrosión de los depósitos disminuye cuando el contenido de níquel en los recubrimientos aumenta.

Parte experimental:

La celda de electrólisis utilizada tenía los electrodos enfrentados. Se utilizó una solución 1 M de Zn y 1 M de Ni en medio de sulfatos a pH 3, con alúmina o carburo de silicio (distribución de 2 a 6 μm). La electrodeposición se realizó bajo agitación mecánica para que haya mejor transferencia de materia hacia el cátodo, se hizo aplicando una densidad de corriente de 8Adm^{-2} durante 30 minutos.

Luego, se realizó la inclusión en resina epoxi del Zn-Ni sobre acero, para observar al Microscopio Óptico las muestras en corte transversal. Por último se efectuó un lavado con ultrasonido para eliminar las posibles partículas superficiales, que podían haber quedado en el recubrimiento no incorporadas al mismo. Los porcentajes de níquel y los espesores del recubrimiento (aleación) se midieron con un equipo de fluorescencia de rayos X. Para las mediciones de microdurezas se utilizó un equipo marca Leitz Miniload 2, se midieron las muestras vistas de arriba y en corte. Se eligió para la determinación de la dureza del Zn-Ni, una carga adecuada de 25 g, que se obtiene de tablas según el metal del recubrimiento. Para las mediciones de texturas, se prepararon muestras a una densidad de corriente de 8Adm^{-2} durante tiempos de deposición de 5, 10, 20 y 30 minutos. Para el estudio de la influencia de la sacarina como aditivo, tanto en DRX como en Fluorescencia de rayos x, las muestras con el recubrimiento se prepararon galvanostáticamente a $j = 8\text{Adm}^{-2}$ durante 10 min con el agregado de las partículas y aditivo a la solución de electrólisis.

Resultados

1.1. Incorporación de partículas

La incorporación de partículas al recubrimiento se observa en la Fig. 1(a), en la Fig. 1(b) el espectro del análisis de la zona indicada en la Fig. 1.

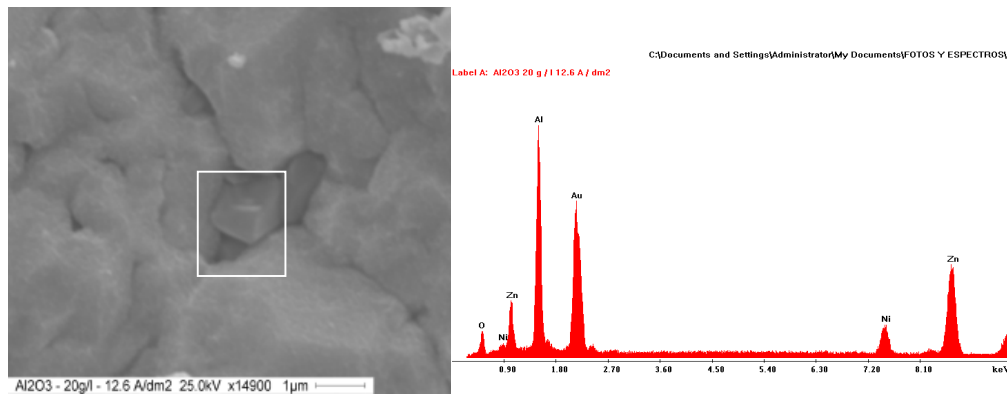


Figura 1 – Fotomicrografía por SEM del recubrimiento de ZnNi con (a) la partícula de alúmina incorporada; (b) espectro obtenido por Microsonda que indica los componentes presentes Zn, Ni y Al.

El análisis por Fluorescencia de Rayos X y las durezas de los recubrimientos en corte para cada j, se muestran en la Fig. 2.

1.1. Contenido de Ni % vs j, Fig. 2(a) y Dureza vs j, Fig. 2(b)

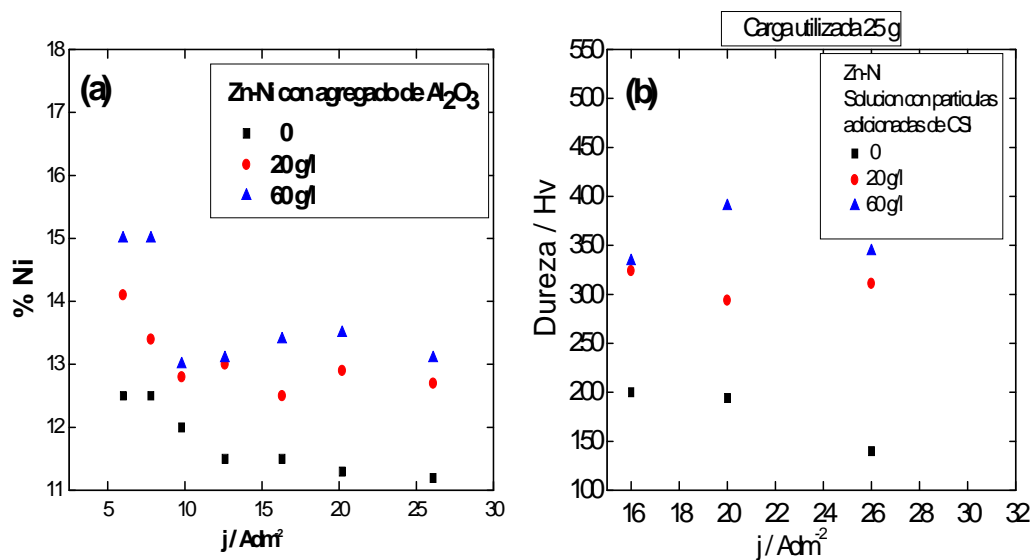


Figura 2 –Recubrimiento obtenido por electrólisis a 8A dm⁻² de ZnNi sobre acero incluido en epoxi. Los valores de las figuras son las concentraciones de partículas en solución durante la electrólisis, en la se usaron partículas en (a) Al₂O₃; (b) con CSi.

1.2 Espesor y su relación con las fases presentes

Se estudiaron los espesores por la importancia que tienen a la hora de elegir un material que resista mejor las condiciones de servicio. Se eligió hacer las muestras produciendo el recubrimiento por electrolisis a 8Adm^{-2} porque se depositaba más por unidad de tiempo ($\sim 1\mu\text{m min}^{-1}$). Luego se midieron las texturas en unidades arbitrarias u.a y se determinaron las fases presentes. Las fases predominantes para el Zn Ni son la γ (3,3,0), y otras del Zn como la fase Zn (0,0,2), y la fase η (1,1,0) ver la Fig. 3. En presencia de CSi, se refuerza la γ (3,3,0), a partir de 10 micrones (10 minutos de electrolisis) ver la Fig. 3(b). En presencia de Al_2O_3 hay un máximo por la fase η (1,1,0) Fig. 3(c). Según los análisis de DRX del material, el mismo presentó fuerzas compresivas, propiedad importante, en el caso en que en el mismo se presentaran grietas.

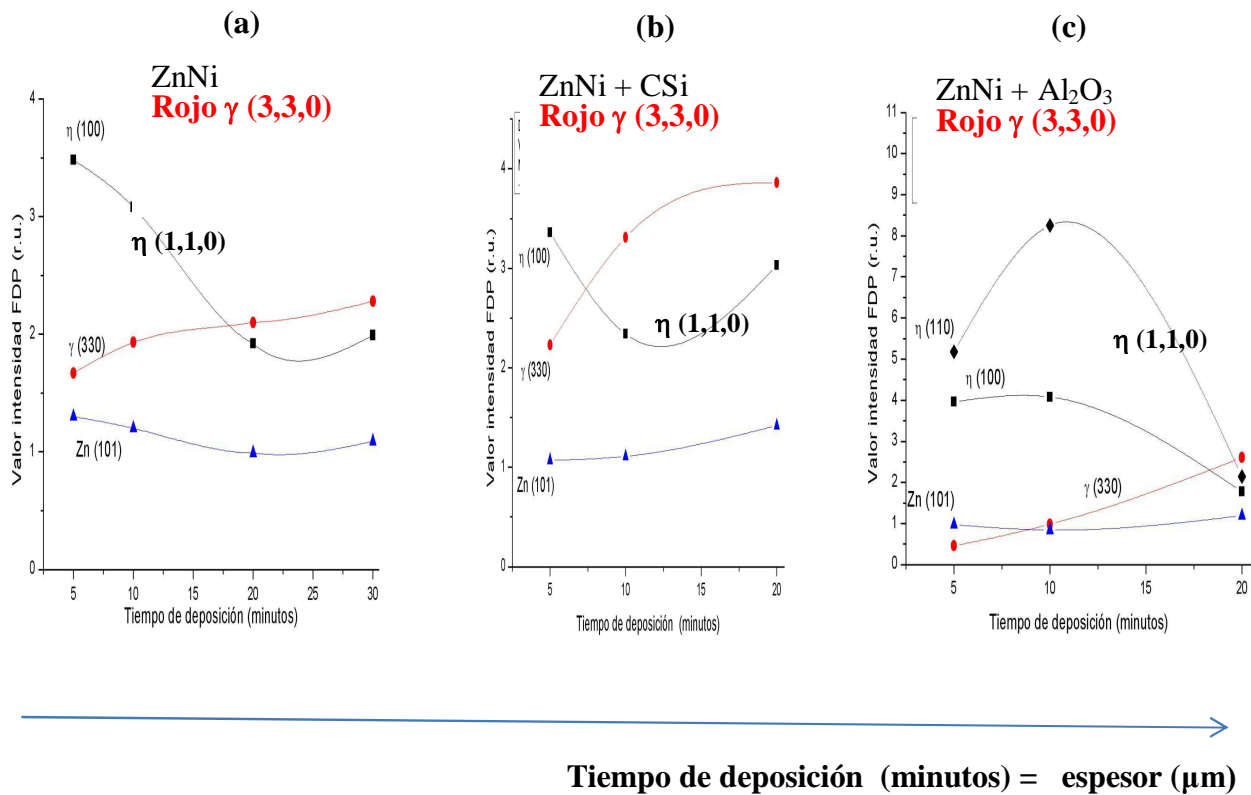


Figura 3 –Determinación de texturas utilizando Figuras de Polos. Intensidad en unidades arbitrarias u.a vs tiempo de deposición / min ó espesores de recubrimiento de ZnNi obtenidos a 8Adm^{-2} a espesores de 5 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm (a) sin partículas; (b) con CSi; (c) con Al_2O_3 [azul Zn(1,0,1), rojo γ (3,3,0), negro η (1,0,0)].

En la tabla 1, se muestra la Caracterización del Material en la densidad de corriente elegida de 8Adm^{-2} , por otras técnicas ya que con las mediciones de texturas en la Fig. 3 se encontró un espesor óptimo de los recubrimientos de ZnNi de 10 micrones.

Tabla 1. Caracterización del material a $j= 8\text{Adm}^{-2}$ a distintos tiempos.						
ZnNi	Técnica utilizada EIS- Medición de RTC- Ωcm^2			Curva de Polarización- $J_0 \mu\text{Acm}^{-2}$		
e / μm	<u>Sin partículas.</u>	<u>CSi</u>	<u>Al_2O_3</u>	<u>Sin partículas.</u>	<u>CSi</u>	<u>Al_2O_3</u>
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 RTC mostrados en la Tabla 1, son mayores con partículas en muestras de 10 micrones, y a la vez, son menores los valores, de las corrientes de corrosión J_0 , por lo tanto, en ésta condición son mejores los recubrimientos.

1.3 Efecto de la presencia de sacarina en el en la corriente de corrosión J_0 .

En la Fig.4, las curvas de polarización muestran la incidencia en J_0 , de las adiciones de sacarina para el caso del ZnNi con alúmina.

En la Fig. 4, se observa un desplazamiento del potencial E_{oc} en el sentido noble en presencia de sacarina. Las corrientes de corrosión son disminuyen en presencia de sacarina. Se hicieron estudios de texturas en presencia de partículas y aditivo sacarina, para investigar si cambiaban las fases presentes o su intensidad.

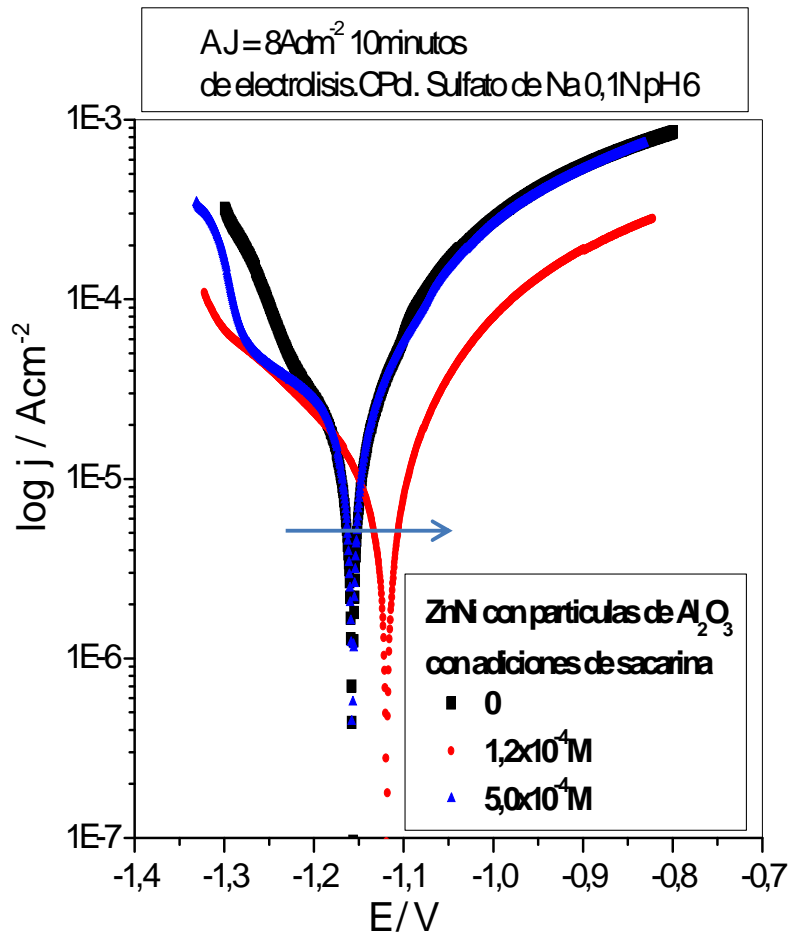


Figura. 4. Curvas de polarización para comparar las corrientes de corrosión, en medio de Sulfato de sodio 0,1 N, pH 6, desde -250 mV a + 250 mV respecto del potencial de circuito abierto, E_{oc} , a $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

1.4 Estudios de difracción de rayos X, para ZnNi con partículas de CSi y aditivo sacarina

Los estudios de Difracción de rayos X, Fig. 5, revelan las intensidades de las fases obtenidas en las condiciones de deposición a valores j variable, durante 10 min. Es conocido que en el ZnNi la fase γ (3,3,0) está siempre presente en mayor o menor intensidad y depende del recubrimiento. El ZnNi en presencia de CSi sólo (en ausencia de

sacarina) a una densidad de corriente J de 8 A dm^{-2} tiene una intensidad muy alta de la fase típica γ (3,3,0) del ZnNi, del orden de los 1150 cuentas s^{-1} .

Por otra parte, con sacarina en altas concentraciones, en el ZnNi más $\text{CSi} + 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ las intensidades medidas de la fase γ (3,3,0) son de 700 cuentas s^{-1} , el valor de las intensidades son bastante menores. No obstante, aunque sean menores las intensidades con CSi y sacarina, la microestructura posee granos muy refinados y con muy buenas características anticorrosivas. Esto se debe a que en presencia de aditivo sacarina, el refinamiento de grano, se relaciona en general con un mayor brillo y, con una mayor resistencia a la corrosión del recubrimiento.

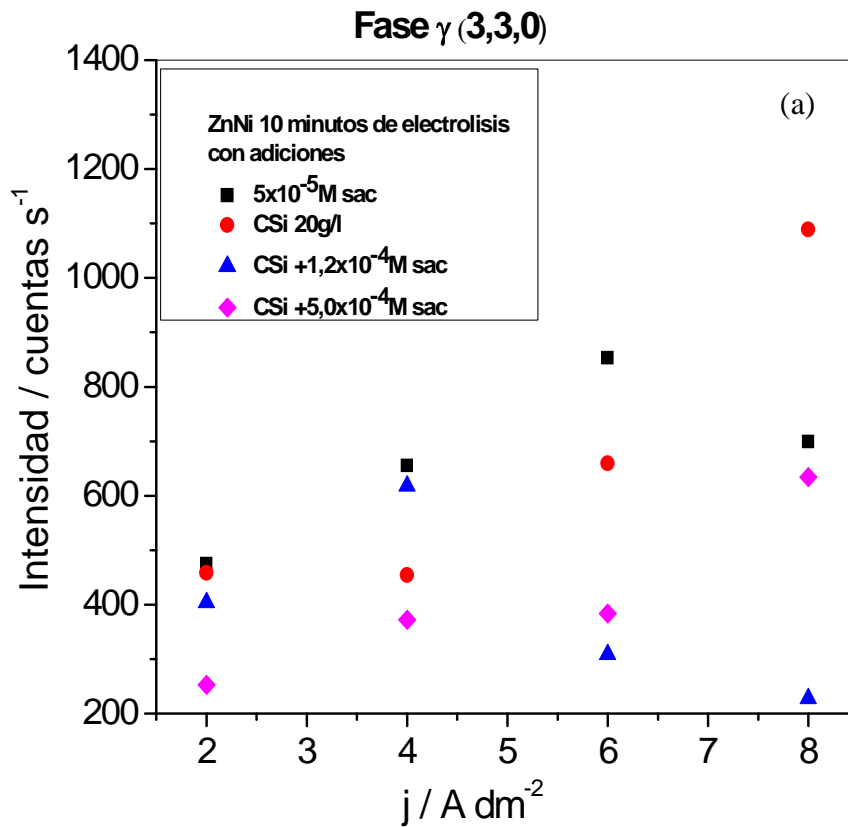


Figura. 5. Intensidad de las fases presentes vs $j / \text{A dm}^{-2}$ obtenidos por DRX. (a) fase γ (3,3,0).

En la Fig. 5(b) la fase Zn (0,0,2) tiene una alta intensidad en el plano paralelo al basal, en el caso de ZnNi con CSi y sacarina en una concentración de 5×10^{-4} M a todas las densidades de corriente, j . Esto es debido a la alta energía de unión de los átomos en la superficie y la energía total involucrada en la estructura del material. Lo que hace que el material sea electroquímicamente menos activo.

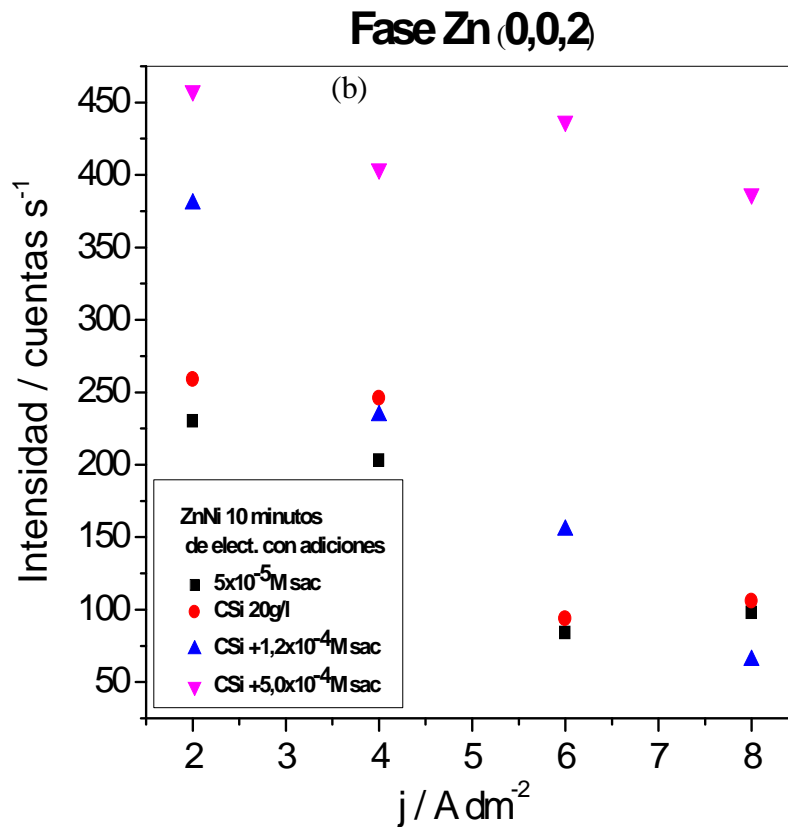
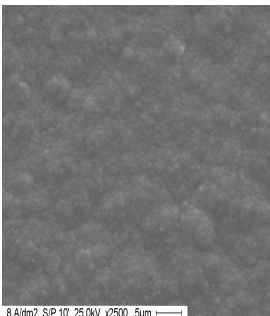
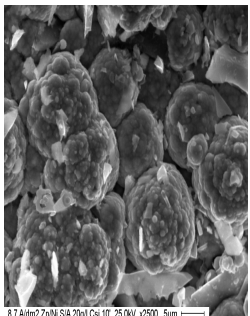
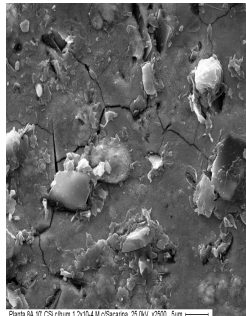
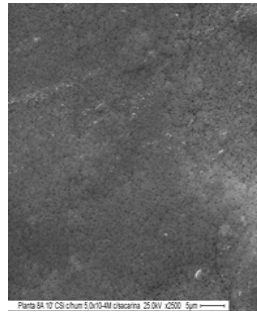


Figura. 5(b). Intensidad de las fases presentes vs j / Adm^{-2} . fase Zn (0,0,2). Se prepararon todas las muestras de ZnNi sin y con sacarina, a la densidad de corriente J durante 10 minutos. Luego, las mediciones de texturas por DRX.

1.5 Influencia de la sacarina en la calidad del recubrimiento de ZnNi con partículas.

Tabla 2. Características de los recubrimientos de ZnNi con sacarina y partículas de CSi.

ZnNi	CSi	CSi + $1,2 \times 10^{-4} \text{M}$	CSi + $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$
% Ni en la aleación (ASTM B568 (98)2014.	14	13	10
j_0 Corrosión Curvas de Polarización (Sulfato de sodio 0,1 N, pH 6)	$3 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ E= -1,175V	$3 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ E= -1,125V	$3 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ E= -1,175V
RTC por EIS	8000	20000	5000
Intensidad de texturas γ (3,3,0)	1150	225	634
Intensidad de texturas Zn(0,0,2)	100	50	375
ZnNi sin partículas adicionadas 8A 10 min 	ZnNi+ CSi 8A 10 min 	ZnNi + CSi + sacarina $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 8A 10 min 	ZnNi + CSi + sacarina $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 8A 10 min 

En la tabla 2, se observa que con sacarina las morfologías de los recubrimientos son menores en presencia de sacarina. Se midieron valores de RTC por EIS muy altos, del orden de 20000Ω en presencia de $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ de sacarina, además el valor medido promedio de Contenido de Ni por fluorescencia de rayos x, es de $13 \% \pm 1\%$. Los valores medidos de potencial de las curvas de polarización son más positivos (de -1,125V) con $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Las intensidades de texturas de la fase γ (3,3,0) en la aleación de ZnNi elaborada con ésta concentración de sacarina, son bajas (225) en relación al valor medido a concentraciones mayores de sacarina.

Por otra parte usando ZnNi+CSi+ $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ son menores los valores de % de Ni (10%),

menores los valores de “Resistencia de Transferencia de Carga, RTC (u.a: 5000)”. Son mayores los valores los valores medidos de la fase γ (3,3,0 típica del ZnNi y los valores de potencial de las curvas de polarización son muy negativos ($E=-1,175V$), valor más negativo que cuando se usa $1,2 \times 10^{-4}M$.

De la tabla 2, se infiere que conviene usar $1,2 \times 10^{-4}M$ por los datos de corrosión (curvas de polarización y EIS y contenido de Ni bajo cuando se usa $5,0 \times 10^{-4}M$ [10 a 11 %].

3. Conclusiones

1- Las partículas adicionadas al recubrimiento, se incorporan al mismo y modifican la resistencia a la corrosión del material. Esto es así, porque en presencia de CSi o de Alúmina aumenta el porcentaje de Ni en la aleación. Se ha comprobado una mayor resistencia de transferencia de carga por EIS. La dureza del material también aumenta en presencia de ambos tipos de partículas en el Zn Ni.

2- El espesor del material influye decisivamente en la calidad del material, se encontró un espesor óptimo de $10\mu m$ en el que se refuerzan las texturas γ (3,3,0) para ZnNi con CSi y cambia la fase presente de γ a η (1,1,0) para ZnNi con Al_2O_3 .

3-En el caso de utilizar sacarina, es importante la concentración de aditivo se usa para obtener un recubrimiento con granos o cristales más finos. El análisis de las variables de operación para la obtención del material, ha mostrado que usando una densidad de corriente de electrólisis de $8Adm^{-2}$ por 10 minutos se consigue un material con mejores propiedades de protección con una concentración de $1,2 \times 10^{-4}M$ de sacarina.

REFERENCIAS

- [1] U. S. Patent 4, 765, 871(1988).
- [2] M. Espenhahn, W. Dechene, R. Bode, W. Warneke, 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet; Galvatech 92(1992), 273
- [3] E.N.Soepenbergl:2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet; Galvatech 92(1992), 278
- [4] T.Ichida. 3rd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet; Galvatech 95(1995), 359
- [5] S. P. Kumaraguru, B. Veeraraghvan, B.N. Popov: Department of Chemical Engineering, University of South Carolina Columbia, SC 29208
- [6] S.RRajagopalan; Metal Finishing 70(1970)52
- [7] Schoch , A. Hirsch; J.Am. Soc., 29(1907)311
- [8] E.Beltowska Lehman; Surface and Coating Technology 151-152(2002),444
- [9]-Tohru Watanabe. Nanoplatting. Relation between the texture of various plating films and plating conditions. Chapter 1. Elsevier. 2004. 50-65.

- [10]-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
- [11]- 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
- [12] 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
- [13] 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.
- [14] 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
- [15] Z. Mahmud. "Efecto de los Aditivos en el Desempeño de los Recubrimientos de Zinc Níquel" SAM Sociedad Argentina de Metales. Julio 2009. Volumen 6, N° 1. Registro N°ISSN 1668-4788.
- [16] Ahmed Saeed Hassanien. Microstructural characterization of Al-Mg alloys by X-ray diffraction line profile analysis. *International Journal of Advanced Research* · November 2014. *Journal of Advanced Research* (2014), Volume 2, Issue 11, 1-9
ISSN 2320-5407. International.
- [17] Zulema Mahmud. *Boletín de patentes de Invención y Modelos de Utilidad*. ISSN: 0325-6545. 12-2-2014. Página 20. <http://www.inpi.gov.ar/Boletines/Archivos/767.pdf>