

VARIABLES DE OPERACIÓN Y CAMBIO DE ESCALA EN LA PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Zn-Ni CON PARTÍCULAS Y ADITIVOS

OPERATIONAL VARIABLES AND CHANGE OF SCALE IN THE PRODUCTION OF Zn-Ni COATINGS WITH PARTICLES AND ADDITIVES

Zulema A. Mahmud^{1,*}, Norma Míngolo² y Gabriel Gordillo³

(1) INTI- Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires - Argentina

(2) CNEA- Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires - Argentina

(3) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, Buenos Aires - Argentina

(*e-mail: zulemamahmud@gmail.com)

Recibido: 08/09/2020 - Evaluado: 13/10/2020 - Aceptado: 06/01/2021

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue estudiar las variables de operación y el cambio de escala del proceso de producción del recubrimiento de Zn-Ni y analizar la calidad del material. Las variables estudiadas en la electrodeposición han sido: densidad de corriente, tiempo, temperatura, concentraciones de micro-partículas cerámicas, influencia de los aditivos orgánicos utilizados. El contenido de Ni en la aleación da idea de lo noble del material. El espesor óptimo se halló por difracción de rayos X. Se encontró la máxima intensidad de texturas cristalográficas al espesor óptimo; fases presentes y, fuerzas compresivas en el material (deseable). En planta industrial, el potencial E durante la electrodeposición es más positivo o noble con partículas de CSi, el material tiene alta calidad, Ni 16 a 18 % medido por FRX; a la vez la Micro-dureza es 350 Hv. Se usaron técnicas electroquímicas, y analizaron microestructuras por SEM, en muestras hechas en el laboratorio y la industria.

ABSTRACT

The objective of the work was to study the operation variables and scale change of the Zn-Ni coating production process and to analyze the quality of the material. The variables studied in the electrodeposition have been: current density, time, temperature, concentrations of ceramic micro-particles, influence of the organic additives used. The Ni content in the alloy gives an idea of the nobility of the material. The optimal thickness was found by X-ray diffraction. The maximum intensity of crystallographic textures was found at the optimum thickness; phases present and compressive forces in the material (desirable). In industrial plant, the E potential during electrodeposition is more positive or noble with CSi particles, the material has high quality, Ni 16 to 18 % measured by XRF; at the same time the Micro-hardness is 350 Hv. Electrochemical techniques were used, and analyzed microstructures by SEM, in samples made in the laboratory and industry.

Palabras clave: electrodeposición, protección, microestructuras-texturas cristalográficas, impedancia electroquímica

Keywords: electrodeposition, protection, crystallographic microstructures-textures, electrochemical impedance

INTRODUCCIÓN

Clegg y Fielding (en Durney, 1996), explicaron que el valor protector de un recubrimiento depende de su espesor. Durney (1984), indica que el espesor promedio de un recubrimiento es más fácilmente medido que el espesor mínimo, el espesor real especificado, sin embargo, depende del metal de base, el material de recubrimiento y el servicio al cual el producto estará sujeto. Aunque los requerimientos discutidos arriba sobre el espesor son importantes para determinar la calidad del recubrimiento, otros factores tales como la porosidad, tensiones internas e impurezas pueden determinar la corrosividad, corrosión y el valor protector del recubrimiento.

Brenner (1963), en el capítulo que trata sobre la estructura de aleaciones electrodepositadas y estudiadas por difracción de rayos x, DRX, explica que *"las fases de las aleaciones de metales obtenidas por el electrodeposición consisten de una o más fases y tienen estructuras como las aleaciones verdaderas producidas por el proceso térmico"*. En la literatura técnica las fases presentes en aleaciones son usualmente representadas por el diagrama de fases (temperatura vs. composición) de los elementos constituyente. *"El diagrama representa un equilibrio químico a una dada temperatura por un largo tiempo"*.

Las microestructuras de aleaciones electrodepositadas no han dado mucha información concerniente a sus estructuras, las cuales han sido determinadas ampliamente por estudios de rayos X. La identificación de cada metal y cada fase tiene una característica estructural que puede ser reconocida por patrones de difracción de rayos X. Las fases en las aleaciones electrodepositadas pueden existir en un amplio rango de composiciones como en las aleaciones preparadas térmicamente. "Las fases son usualmente soluciones sólidas que contiene una pequeña proporción de cada uno de los metales que integran la aleación (Brenner, 1963). Fujita & Mizuno (2007), presentaron resultados relativos a la Corrosión de materiales de recubrimientos metálicos en chapas de automóviles, y lo atribuyeron principalmente al "Crevice" que es el tipo de corrosión más importante en zonas estancas, por un diseño inapropiado o un inadecuado apilamiento.

Mahmud *et al.* (2015), han estudiado el comportamiento del material dependiendo de las variables de operación en el proceso de producción tales como: la composición de la solución, densidad de corriente, tiempo, temperatura, agitación y la microestructura en la aleación, el tamaño de grano, fases presentes, texturas cristalográficas (orientación de granos), la intensidad de texturas cristalográficas, y las fuerzas compresivas en la microestructura.

En aleaciones de Zn-Ni, la composición, la microestructura y las fases determinan la protección del material o su resistencia a la corrosión en muestras producidas en el laboratorio y en la industria. Mahmud *et al.* (2015), han mostrado que las partículas inciden en las texturas cristalográficas, las microestructuras y pueden cambiar las fases presentes en el recubrimiento. El uso de las partículas en la aleación electro-depositada implica la presencia de diferentes fases en el material. La fase γ (con partículas de CSi) y la fase η (con partículas de Al_2O_3) y en Zn-Ni, está presente la fase γ (3,3,0). Las diferentes partículas (CSi o Al_2O_3) cambian además la calidad del material. En las soluciones de Zn-Ni cuando se adicionan más partículas de (20g/l a 60g/l) se modifica el contenido de Ni en el recubrimiento, y es de un 13% para Zn-Ni producido en laboratorio.

Asimismo, la dureza en la aleación se incrementa con partículas de CSi en solución (20g/l to 60g/l) de 300 Hv a 400 Hv (usando en el Micro-durómetro una carga de 25g para aleaciones con Ni). Se han estudiado las variables de operación en el laboratorio y en la planta industrial, y se ha encontrado el espesor óptimo por DRX para 10 μm en el cual la intensidad de texturas cristalográficas es máxima en recubrimientos de Zn-Ni con partículas de CSi o de Al_2O_3 (Mahmud *et al.*, 2015; Brooks, 1988; Park & Szpunar, 2000). Brooks (1988), en su trabajo de tesis sobre *"recubrimientos de aleaciones nano-cristalinas de Zn-Ni producidas por electrodeposición, obtuvo la fase γ única, usando corriente pulsante"* en medio de cloruros con aditivos orgánicos. Park y Szpunar (2000), encontraron que las texturas cristalográficas y morfologías de recubrimientos están relacionadas con muchas variables de deposición en conjunción con cambios composicionales en la aleación.

Petrauskas *et al.* (2005), han estudiado los aditivos los cuales tienen una gran influencia en la calidad del material, el cambio de su microestructura y la textura (grain orientation).

En la literatura (Brenner, 1936; Mahmud *et al.*, 2010), se ha explicado que “*una variable fundamental en el proceso, es el potencial del cátodo, E_{cat} , a la densidad de corriente aplicada*”. Cuando se hace electrodeposición se aplica una corriente catódica durante el tiempo de electrodeposición. El cátodo cambia su potencial desde el E de circuito abierto, E_{CA} , cuando se conectan los tres electrodos, sin pasaje de corriente, al potencial que adopta el cátodo, E_{cat} , a la densidad de corriente aplicada. Ese potencial catódico durante la electrodeposición, depende del sistema utilizado. Cuando más positivo es el potencial E_{cat} del cátodo a la corriente fijada, es más noble el recubrimiento obtenido de Zn-Ni, porque aumenta el contenido de Ni en el Zn-Ni. Por lo tanto, el potencial del cátodo define la calidad del recubrimiento obtenido.

Gnanamuthu *et al.* (2011), explican que los efectos de electrodeposición por corriente pulsante por ciclos de saltos de potencial “*duty cycle*” y sus efectos sobre el espesor, eficiencia de corriente y la dureza de los electro-depósitos. Las fases en el Zn-Ni se indexaron por difracción de rayos X. La microestructura, morfología, topografía y las composiciones del recubrimiento, fueron utilizadas para caracterizar el material usando microscopía electrónica de exploración (SEM), el microscopio de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF). Abu Krishna *et al.* (2009), encontraron que la morfología superficial y la composición química de los depósitos de la aleación ternaria de Zn-Ni-Fe exhibió una superficie con muy buena apariencia y mejor resistencia a la corrosión con abrillantador orgánico (por Microscopía electrónica SEM y espectroscopia de absorción atómica. Los resultados obtenidos revelaron que se incrementa la resistencia a la corrosión de depósitos ternarios y no solamente son atribuidos a la formación de la fase (γ -Ni₂Zn₁₁) sino también a la co-deposición de Fe y la formación de la fase (Fe₃Ni₂).

Adelkhani & Arshadi (2009), depositaron recubrimientos de Zn-Ni-Cr por vía electroquímica por corriente pulsante, que consiste en la aplicación de escalones de corriente, durante todo el proceso de electrodeposición, para conseguir un recubrimiento liso y de grano fino como en otros casos se consigue con aditivos orgánicos adicionados a la solución.

Mahmud (2016), publicó una revisión en Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe y Ni “*electroless*” sin pasaje de corriente, dada su importancia para ser usados como materiales alternativos de aleaciones del grupo del hierro. Se usan para proteger metales en las industrias de la construcción, automotriz, y otras principalmente por su interés tecnológico.

Mahmud (2018), estudió las variables de operación para la producción de Zn-Ni con la adición de partículas y aditivos (corriente, tiempo, espesores, temperaturas, agitación, y aditivos). Además en el material se determinaron: % Ni, espesores, dureza; microestructura, morfología y tamaño de grano por SEM; texturas cristalográficas por DRX y resistencia a la corrosión. Tozar & Karahan (2014), estudiaron la microestructura de los recubrimientos de Zn-Ni obtenidos por electrodeposición usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X y la protección contra la corrosión.

Winand (1987), en un trabajo sobre la electrodeposición de aleaciones de Zn y Zn-Ni, encontró que en un amplio rango de aleaciones aparece la fase γ a altas corrientes, $J > 5 \text{ Adm}^{-2}$.

En éste trabajo se analizaron las variables de proceso para obtener la mayor calidad y protección del material obtenido, tanto en el laboratorio como en la industria. Durante las experiencias se hizo además el análisis para realizar el escalado.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Deposición galvanostática aplicando corriente constante

Se realizaron en laboratorio en una celda con dos electrodos un ánodo de Ni y cátodo de acero AISI 1010. En la industria se hizo en una cuba con dos electrodos paralelos. La corriente se aplicó con una fuente de corriente que iba hasta 30 A (Ampere).

Estudios por Impedancia Electroquímica EIS

Diagrama de Impedancia de Nyquist en el recubrimiento de Zn-Ni: Se hizo primero la deposición galvanostática con una fuente de corriente a una densidad de corriente (J) constante de 8Adm^{-2} por 10 minutos, a diferentes J. Las muestras tenían un área de $0,5\text{ dm}^2$. Los electrodos eran de acero el cátodo y de níquel el ánodo y estaban enfrentados con superficie plana y la celda tenía un agitador que era no conductor y se movía a 1cm del cátodo a lo largo de la celda. Los electrodos se lavaron con abundante agua y luego se colocaban en ultrasonido para eliminar partículas que no se habían incorporado a la superficie.

Luego, se produjeron los diagramas barriendo en solución $0,1\text{ N}$ de NaOH en medio de bórico borato a $\text{pH} = 9,2$, En algunos casos las impedancias se hicieron en medio de sulfato de sodio $0,1\text{ M}$. Las impedancias por EIS se hicieron al potencial de circuito abierto, en el rango de frecuencias 100 KHz a 5 mHz , 5 mV pico a pico.

Determinación de espesor por Fluorescencia de rayos X

El espesor de recubrimiento se midió en un equipo de fluorescencia de Rayos X, marca FISCHERSCOPE, modelo XUVM, operado con software FTM Fischer versión 5.5 E. Se han utilizado para comprobar el equipo, los patrones correspondientes de Zn-Ni /Fe. Los valores medidos de espesor se realizaron en 5 puntos, el resultado del valor en cada punto, es el promedio de 5 determinaciones.

Determinación experimental de diagramas de difracción por rayos X

Se registraron las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción 2θ para los depósitos de Zn, con y sin aditivos. Se efectuó el registro de los diagramas de difracción de los depósitos de Zn utilizando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{Å}$) y monocromador para el haz difractado en un equipo Philips X'Pert PRO. El rango utilizado en 2θ fue de 30° a 95° , paso de medida en 2θ de 0.02° y tiempo por paso de $1,5\text{ s}$. El voltaje utilizado fue de 40 kV y la corriente de 45 mA .

Determinación experimental de texturas cristalográficas utilizando las figuras de polos (FDP)

A fin de obtener la distribución de las orientaciones preferenciales de los cristales en el material, se determinaron las denominadas figuras de polos (FDP) experimentales para los planos cristalinos (002), (100), (101), (103) y (110) en la notación de 3 índices o los planos (0002), (1010), (1011), (1013) y (1120) en la notación de 4 índices. A partir de las figuras de polos se obtiene la distribución de las intensidades difractadas por los planos cristalinos (hkl) o (hkil) analizados según distintas direcciones de la muestra mediante la técnica de reflexión (Schulz, 1949). El ángulo ϕ (rotación alrededor de la normal a la muestra) fue elegido desde 0° a 360° con un paso de 5° , mientras que el ángulo ψ (inclinación de la normal a la muestra) fue elegido desde 0° a 80° cada 5° , un tiempo de medida de 2 s por paso de medida angular y un movimiento de oscilación continuo de la muestra en $\pm 5\text{ mm}$.

Cambio de Escala del laboratorio a la industria

Al inicio en el laboratorio usando un electrodo rotatorio por la técnica voltamétrica, determinando la densidad de corriente límite difusional j_{lim} (10Adm^{-2}). En el 80% de la j_{lim} (8Adm^{-2}) en la voltametría de deposición es la zona de potenciales con control activado. Entonces, la densidad de corriente de deposición se usa en el laboratorio, la industria y es de $\sim 8\text{Adm}^{-2}$. Se usaron dos electrodos planos paralelos en el laboratorio y en la planta industrial. En el laboratorio, el tamaño del cátodo es de $10\times 5\text{ cm}$; la distancia entre cátodo y ánodo era $d_1=1\text{cm}$ y la velocidad del fluido $v_1=1\text{cm/s}$. Los electrodos se hicieron del mismo material, los ánodos de zinc o níquel y los cátodos de acero. En la planta Industrial, el tamaño de los dos electrodos tanto cátodo como ánodo tenían una dimensión de $10\times 10\text{ cm}^2$. En la planta industrial la distancia entre electrodos era $d_2=2\text{cm}$ y $v_2=5\text{cm/s}$ la velocidad de la solución se producía cuando el cátodo se movía desde arriba hacia abajo, a 5 cm/s hasta llegar a la altura del ánodo, ambos enfrentados. A partir del número adimensional Sherwood Sh es posible calcular el valor de K (coeficiente

de transferencia de masa). En éste caso depende de la concentración de Zn^{2+} y Ni^{2+} . El número de Sh depende del sistema utilizado (características del sistema y del fluido: tamaño y forma de los electrodos, distancia entre ellos, la disposición de los electrodos en la celda, la agitación). La relación entre la velocidad de la capa límite δu y la concentración δc , en la misma dirección z , perpendicular al avance del flujo de fluido, plantea $\delta u / \delta c = Sc^{1/3}$ (modelo de Treybal, 1973).

La teoría aplicada para el sistema de estudio está basada en el cálculo de transferencia de masa entre dos placas (electrodos paralelos) y flujo del fluido: laminar, ecuación (1);

$$Sh = K * x / D = 0.664 * Re_x^{1/2} * Sc^{1/3} \quad (1)$$

En base al número de Sherwood, Sh, que es un número adimensional, y los valores de K que es la constante de transferencia de masa, D es el coeficiente de difusión y la concentración $C=2M$ es la concentración de la solución, de igual fuerza iónica a la solución de 1,36M $NiSO_4$ + 0,84M $ZnSO_4$. La longitud $L=10$ cm, es el largo de los electrodos en laboratorio y en la planta industrial, $n=2$ electrones intercambiados y F es el número de Faraday. El cociente ρ/μ es igual para el laboratorio y para la industria porque son variables relativas al fluido, que es la solución de electrodeposición. $L_1=L_2$; $D_1=D_2$; basándonos en la ecuación (1) y mediante el cociente entre;

$$Sh_2/Sh_1 = (Re_2/Re_1)^{1/2} = (d_2v_2\rho/\mu)^{1/2}/(d_1v_1\rho/\mu)^{1/2} = (d_2v_2)^{1/2}/(d_1v_1)^{1/2} = (10^{1/2}) \cong 3,2 \quad (2)$$

El valor de K, la transferencia de masa en la planta y en el laboratorio.

En base a la ecuación (1) entre $Sh_2/Sh_1 = K_2/K_1 = K_p/K_{lab} = 3,2$. La transferencia de masa es mayor en la planta industrial que su valor calculado en el laboratorio.

$$\text{El valor de } K_{planta} \sim 3,2 * K_{laboratorio} \quad (3)$$

En éstas condiciones, la relación entre el coeficiente de transferencia de masa en la planta industrial K_p es aproximadamente tres veces el valor del coeficiente de transferencia K_{lab} en el laboratorio (Mahmud, 2018).

Se ha calculado el escalado en función de la relación de los números de Sherwood de la ecuación (1) para el laboratorio y la planta. Para un aumento al triple, en la escala del laboratorio a la industria, las dimensiones del sistema son las que se mencionan. La distancia de electrodos en la planta, $d=2$ cm y la velocidad de la solución de electrodeposición es $v=5$ cm/s, para electrodos de $1dm^2$, ánodo de Níquel y cátodo de acero.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste trabajo se investigó como influyen en la calidad del material obtenido, la corriente constante de proceso usada por unidad de área ($1 dm^2$) en la deposición galvanostática de uso industrial a (6, 8, 10 A/dm²).

Se analizó la calidad del material en el laboratorio y en la industria en cada condición de producción: corriente, tiempo, espesor, temperatura, concentración de partículas y de aditivos.

Se estudió el proceso de obtención del recubrimiento de aleación de cinc-níquel (Zn-Ni) con partículas y aditivos y cómo inciden en el material con las mejores características: composición, microestructura, fases presentes, resistencia contra la corrosión.

Se hicieron los experimentos de producción y se evaluó la calidad del recubrimiento en el laboratorio (espesores, contenido de níquel en la aleación de Zn-Ni por Fluorescencia de rayos X, protección contra la corrosión, dureza con Micro durómetro, y se analizaron las fases presentes, por difracción de rayos X, DRX, intensidades de texturas

cristalográficas cristalográficas, para el caso, en que se adicionen partículas, aditivos y partículas más aditivos a la solución de electrodeposición en medio de sulfatos a pH 4, que contiene Zn^{2+} , Ni^{2+} , partículas de (Al_2O_3 o CSI) y aditivos (sacarina + sulfo-succinato de amilo).

Según sea la composición de la solución de electrólisis se modifica la composición y estructura del material.

Las partículas adicionadas a la solución modifican las fases presentes en el recubrimiento. En el Zn-Ni sólo ó en (Zn-Ni + CSI) la fase presente es γ (3,3,0). Si a la solución de Zn-Ni, se adicionan partículas de Al_2O_3 el material obtenido de (Zn-Ni+ Al_2O_3) y las fases presentes cambian de γ (3,3,0), a la fase η (1,1,0) para el material de (Zn-Ni + Al_2O_3). En el Zn-Ni o en (Zn-Ni + partículas) usando una densidad de corriente de electrolisis de $8Adm^{-2}$ se deposita más, $\sim 1\mu m/min$, como necesita la industria. Por DRX, la intensidad de texturas cristalográficas cambia con el espesor del material.

Los espesores del recubrimiento (cambian la intensidad de texturas cristalográficas que son proporcionales a la calidad o protección). Un espesor de 10 micrones es óptimo porque como se comprueba, se encontró una máxima calidad por obtener una máxima intensidad de texturas cristalográficas y, además altos valores de Resistencia de Transferencia de Carga, RTC por EIS (ver la tabla 1). Las partículas de Alúmina o de CSI modifican las fases presentes y la intensidad de texturas cristalográficas. Las microestructuras las estudiaron por SEM y dependen de la composición de la solución de electrodeposición: las concentraciones de $[Zn^{2+}]$, $[Ni^{2+}]$ y del tipo de partículas y composición de aditivos que en éste caso se usó sacarina más sulfo-succinato de amilo. Se modifican notablemente las microestructuras en Zn-Ni en presencia de alúmina a la vez que en los estudios por Difracción de rayos x, se encontró que cambian las fases presentes. En la industria, se encontró que el potencial de deposición de Zn-Ni + CSI es más positivo o noble. Por eso, se encontró que en Zn-Ni +CSI el contenido de Ni en la aleación es más alto de 16 – 18 % (ver la tabla 2) y son más altas las intensidades de texturas cristalográficas respecto al Zn-Ni más alúmina que tiene un contenido de Ni menor, entre 13 – 15%, e intensidades de texturas cristalográficas menores (ver la tabla 3).

Los resultados obtenidos en el laboratorio y en la industria fueron presentados, bajo condiciones similares de proceso. Para obtener el recubrimiento, se aplicó la técnica galvanostática de uso industrial, en una celda con electrodos paralelos en el laboratorio y en la industria. Para producir un buen recubrimiento se aplica una densidad de corriente constante J (A/dm^2) por unidad de tiempo. La solución de electrodeposición es de sulfatos de Zn^{2+} y de Ni^{2+} en medio ácido con partículas y aditivos. Para determinar la densidad de corriente a ser usada, las muestras se obtuvieron previamente a $6 A dm^{-2}$, $8 A dm^{-2}$ y a $10 A dm^{-2}$ por 10 minutos y fueron analizadas por EIS.

Selección de la densidad de corriente a utilizar para la obtención de las muestras con los recubrimientos de Zn-Ni

Se hace mediante la Electrodeposición Voltamétrica con agitación mediante electrodo rotatoria. Se usa para determinar los procesos que se producen durante la deposición del metal o aleación, sobre un metal de base o sustrato de acero. El acondicionamiento previo a la deposición respecto a la "*Condición Inicial: al potencial inicial un tiempo la corriente inicial*" se trató en la tesis de la referencia porque influye en la nucleación y el crecimiento de los núcleos. El barrido se llevó a cabo desde el potencial inicial, E_i (es el potencial estable luego de conectar los tres electrodos sin aplicar potencial o corriente) y luego la polarización desde E_i hasta el potencial final, $E_f = -1,8 V$ a una velocidad de barrido de $10 mVs^{-1}$. La electrodeposición de Zn-Ni se hace polarizando el electrodo de trabajo al potencial inicial E_i , medido ECA (potencial de circuito abierto, sin pasaje de corriente) por un tiempo de 300 segundos, hasta que la corriente alcance un valor próximo a cero (J inicial $\leq 100 \mu Acm^{-2}$). Se elige de unos pocos μA , porque el proceso a estudiar es catódico, y se busca que al E inicial, la corriente inicial sea muy baja y no tenga efecto en los procesos de electrodeposición. Luego, se hace la voltametría a la velocidad de barrido y a la velocidad de rotación elegidas. La deposición voltamétrica desde E_i hasta E_f , se hizo a diferentes velocidades de agitación w , se presenta en la figura 1.

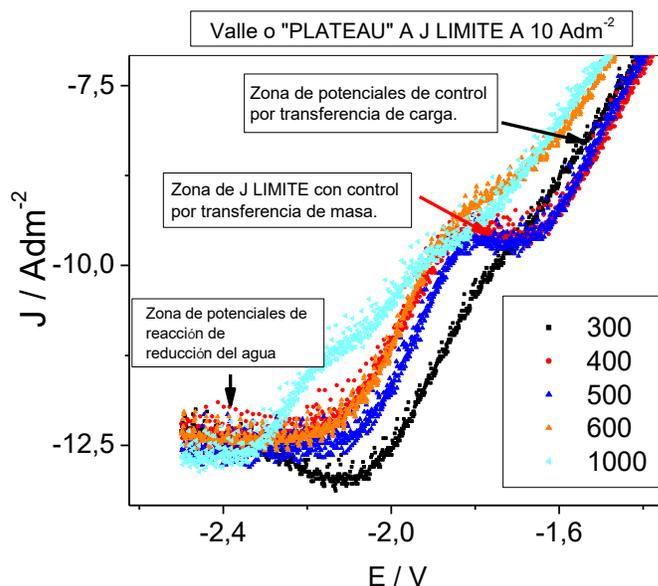


Fig. 1: Deposición voltamétrica realizada con electrodo rotatorio barriendo desde el potencial inicial E_i , en el sentido negativo hasta $-2V$, a 10 mV/s a velocidades de rotación w ; a $\text{pH}=4$. Se depositaron Zn y Ni en concentraciones de sulfatos de níquel ($1.4M$) y de zinc ($0.8M$). La solución no contenía partículas. Sustrato utilizado con área de $0,3\text{cm}^2$: acero AISI 1010, Pt y Hg/HgSO_4 .

Se observan en la voltametría, las zonas de potenciales: de Deposición Masiva con Control por Transferencia de Carga. Luego la zona de potenciales de Deposición Masiva con Control por Transferencia de Masa donde el "plateau" es la densidad de Corriente Límite Difusional, es en la "zona de corriente límite difusional a 10 Adm^{-2} , a $w=500\text{ rpm}$ ". Normalmente, a más altas densidades de corriente, son paralelas las reacciones de deposición y la reacción de reducción del agua. Se ha concluido empíricamente, que es más seguro trabajar a una J aproximada del 80% o menor que el valor de la densidad de corriente límite difusional porque en esa zona de potenciales es más seguro que controle el proceso de transferencia de carga. La densidad de corriente límite difusional, J_l , obtenida en la voltametría, es igual a 10 Adm^{-2} (ver la figura 1). Teniendo en cuenta ese valor, se eligió una corriente de 8 Adm^{-2} para la obtención de las muestras. La agitación influye la transferencia de materia, TM , de la solución al electrodo de trabajo. Por eso, se trabajó durante la experiencia para que la deposición y la transferencia de materia se lleven a cabo, en condiciones controladas, a una velocidad de rotación definida y constante. En todos los casos, la secuencia de procesos que se señalan es equivalente, ellos son: 1- zona de evolución de hidrógeno a bajos sobrepotenciales, luego 2- zona del proceso de deposición difusional con control cinético que continúa hasta llegar a la corriente límite difusional y a continuación 3- el aumento lineal de corriente debido a la reducción del agua, se encuentran procesos típicos para la deposición de aleaciones del Zn con elementos del grupo del Fe.

Estudios de las variables de operación para Zn-Ni con partículas de Al_2O_3 : Influencia de la Densidad de Corriente. Selección de la densidad de Corriente J / Adm^{-2} en el proceso de (a) Laboratorio y de (b) Planta

Se buscó la influencia en el material de utilizar una corriente por unidad de área de (1dm^2) o densidad de corriente J 6A/dm^2 , 8A/dm^2 , 10A/dm^2 . El material es mejor cuando el valor de la resistencia de transferencia de carga R_{TC} es mayor a una J . Cuando se usen partículas normalmente se adicionan 20 g/l , a no ser que se especifique otra cantidad de partículas en solución.

1- Laboratorio y Planta. Comparación de materiales obtenidos galvanostáticamente en Solución de Zn-Ni con Al_2O_3 (20g/l) a J crecientes. Luego, se hicieron los estudios por EIS. Las partículas de alúmina utilizadas tienen un diámetro de $1\mu\text{m}$.

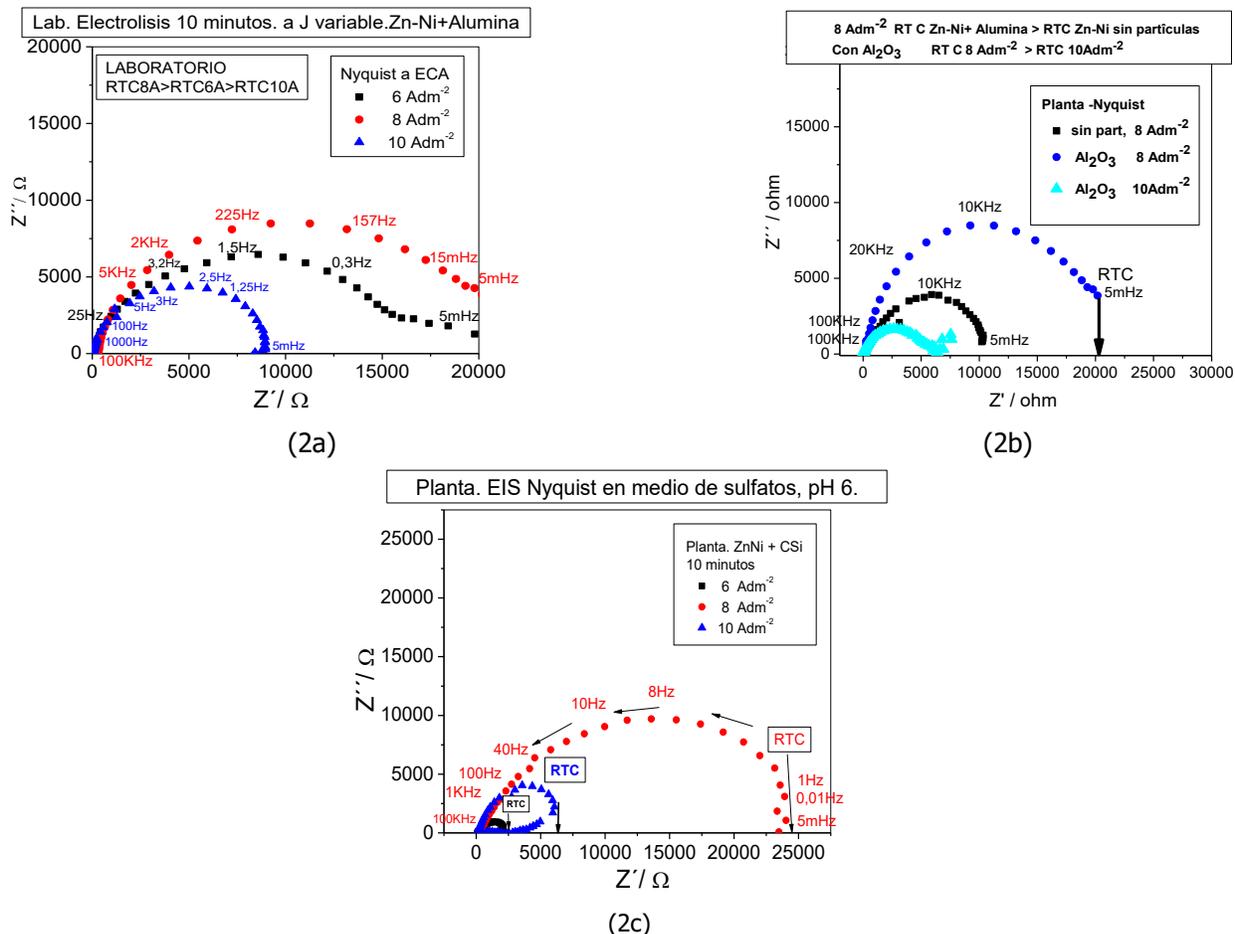


Fig. 2: (a) Laboratorio: Nyquist en la muestra del recubrimiento producido en solución de Zn-Ni + Al_2O_3 20g/l 10 minutos. y (b) Planta: Se aplicó EIS en muestras producidas con Al_2O_3 a diferentes J y EIS en muestras producidas a $J=8\text{Adm}^{-2}$ Zn-Ni sólo y Zn-Ni con Al_2O_3 y EIS en 0,1 N de NaOH en buffer bórico borato $\text{pH} = 9,2$, al E circuito abierto, barrido desde 100KHz hasta 5mHz, 5mV pico a pico. EIS área expuesta 7cm^2 . (c) Planta: Diagrama de Nyquist en el recubrimiento de Zn-Ni con partículas de CSi. Deposición galvanostática a J igual a 6Adm^{-2} , 8Adm^{-2} , 10Adm^{-2} . Luego EIS en medio de sulfatos desde 100KHz a 5mHz, 5mV pico a pico. Área expuesta 7cm^2 .

En la figura (2a), para Zn-Ni con alúmina (20g/l), se ha demostrado que la protección del material es más alta porque el valor de R_{Tc} es más alto para la galvanostática hecha a 8Adm^{-2} 10 minutos, respecto de los otros casos 6Adm^{-2} ó 10Adm^{-2} en muestras hechas en laboratorio.

En la muestra hechas en la industria (figura 2b) es mejor el material para muestras hechas de Zn-Ni con partículas de Al_2O_3 a 8Adm^{-2} 10 min, usando la deposición galvanostática de uso industrial. La celda usada para evaluación por EIS con 3 electrodos: recubrimiento, Pt, Hg/Hg/SO₄. Los estudios por EIS se hicieron en una celda copa de acrílico con un área de 7cm^2 del recubrimiento expuesta ($\phi \approx 3\text{cm}$).

2- Comportamiento del Zn-Ni con CSi producido en planta industrial y luego los estudios por EIS en medio de sulfatos a distintas J usadas en la producción del recubrimiento (figura 2c)

En la figura (2c) se demuestra el estudio en material de planta de Zn-Ni con partículas de CSi, producido durante 10 minutos a densidades de corriente de 6, 8, 10 A dm⁻². El Diagrama de Impedancia EIS, muestra que la Resistencia de Transferencia de Carga, RTC, es más alta a 8 Adm⁻². La protección del material de recubrimiento sigue el orden de $RTC_{8Adm^{-2}} > RTC_{10Adm^{-2}} > RTC_{6Adm^{-2}}$, en medio de sulfatos. Por lo tanto, es mejor producir en planta Zn-Ni + CSi a 8A 10 min, porque tiene mejor desempeño que el material hecho a otras densidades de corriente.

Contenido de Ni y Microdureza en los materiales de recubrimiento

En la figura 3, se muestran los resultados de la medición del % Ni (metal más noble de la aleación de Zn-Ni) sin y con partículas de CSi.

Se midió la micro-dureza del material Zn-Ni sin y con partículas (figura 3). Se encontró que a medida que aumenta la concentración de partículas en la solución, la micro-dureza aumenta a cada densidad de corriente y, en todas las densidades de corriente J estudiadas.

En ambos casos, en la preparación de las muestras se usó una celda con un sistema de agitación con varilla que se movía paralela al cátodo.

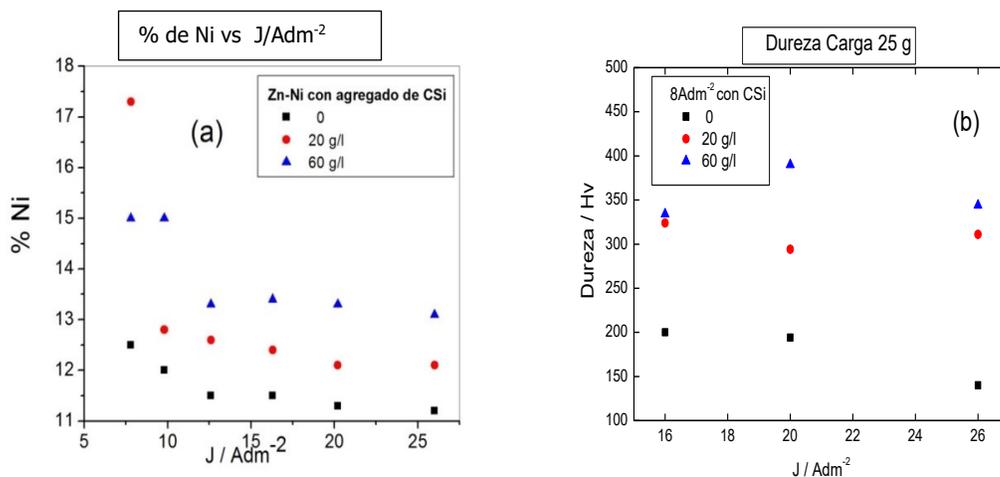


Fig. 3: Recubrimiento de Zn-Ni con partículas de CSi y Zn-Ni con partículas de Al₂O₃ sobre acero (a) %Ni vs J (b) Dureza vs J. Recubrimientos obtenidos por electrólisis durante 10 minutos. El recubrimiento se incluye en resina epoxi. El tamaño de las partículas es de $\cong 1\mu\text{m}$. Carga utilizada 25g para medir dureza.

Cuando aumenta la cantidad de partículas en el baño aumentan la cantidad de partículas en la aleación. A la vez con más y más partículas en el baño, aumenta el contenido de Ni en la aleación en muestras de Zn-Ni medidas y estudiadas por fluorescencia de rayos x, FRX. En la figura 3, una alta concentración de partículas en la solución corresponde a mayor contenido de Ni en el material medido por fluorescencia de rayos x (FRX). Cuando es mayor la cantidad de partículas en la solución, la dureza o micro-dureza en el recubrimiento de aleación de Zn-Ni es más alta para durezas medidas en Zn-Ni sólo con Micro-durómetro. Con referencia a la cantidad de partículas en solución se usaron 20g/l en todos los casos salvo que se especifique otra cantidad porque es más fácil operar con menor cantidad.

Cuando los contenidos de Ni en el recubrimiento son mayores, el material es más protector. Asimismo, se sabe que cuanto la dureza es mayor en la cara expuesta del recubrimiento, el mismo puede soportar mayor desgaste. La carga para operar el Microdurómetro se elige de acuerdo al metal de la muestra (en el caso del Zn-Ni se elige de acuerdo al metal más duro de la aleación que es el Ni y en ese caso está indicado para Ni: 25g).

Estudios para determinar el espesor óptimo por Difracción de rayos x, DRX

Se hizo en el material de Zn-Ni ó Zn-Ni más partículas de CSI ó Al₂O₃. La intensidad de texturas cristalográficas se estudió para muestras con el recubrimiento de diferentes espesores. En la figura 4, se determinó la intensidad de texturas cristalográficas en el material vs. espesor para Zn-Ni y Zn-Ni más CSI ó Zn-Ni más partículas Al₂O₃.

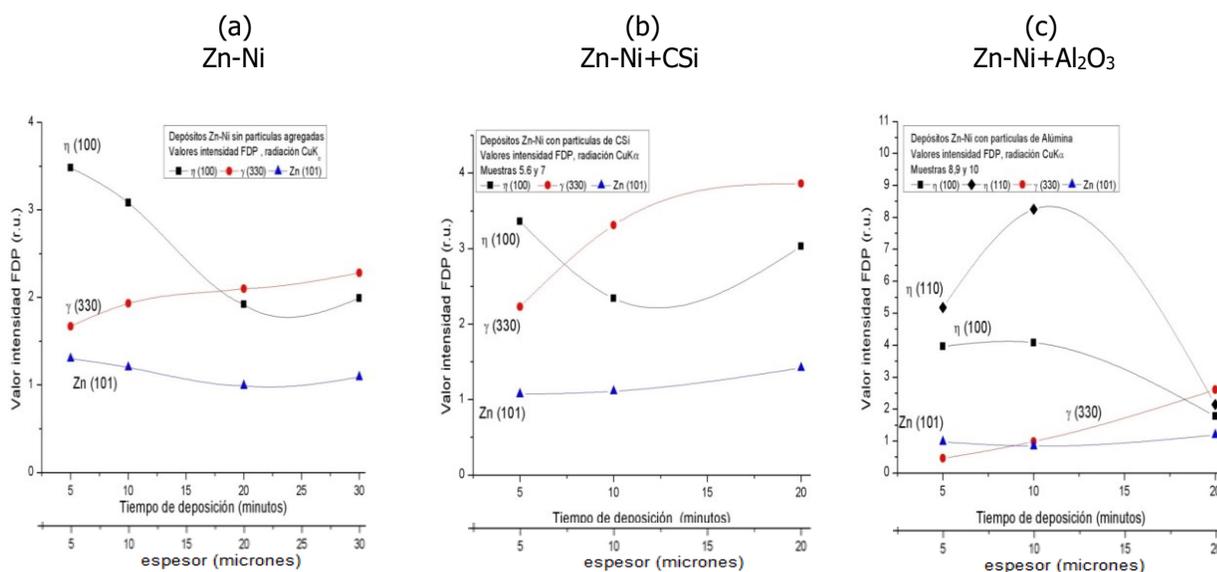


Fig. 4: Diagramas de Polos. Intensidades de texturas cristalográficas en revestimientos metálicos de Zn-Ni obtenidos a diferentes tiempos de electrodeposición: 8 A dm⁻², a tiempos de: 5, 10, 20 minutos: a) sin partículas y, con partículas en la solución b) 20 g/l CSI, c) 20g/l Al₂O₃.

En la electrodeposición, aplicando J= 8 A dm⁻² durante 10 min, se deposita 1 μm por minuto. En la presencia de Zn-Ni más Al₂O₃ hay un máximo en la intensidad de texturas cristalográficas y aparecen fuerzas compresivas en el material (deseable) que se incrementan en un espesor de 10 μm. Un refuerzo en la intensidad de las texturas cristalográficas aparece con la fase γ (3, 3, 0) y se observa en la figura 4b) del diagrama de polos por DRX cuando partículas de CSI se adicionan a los recubrimientos. Se estudiaron los recubrimientos usando DRX ó DRX y se corrobora la mejora de los materiales por la intensificación de texturas cristalográficas en recubrimientos de Zn-Ni con partículas.

En todos los depósitos se observa que la fase α-Zn de estructura hexagonal es minoritaria. Otros picos de mayor intensidad son observados y corresponden a otros compuestos que se desarrollan durante el proceso de deposición. Se pueden identificar las fases correspondientes a la fase γ (cúbica) intermedia de composición Ni₅Zn₂₁ y la fase η (hexagonal) que consiste en una solución sólida de Níquel en Zinc con baja proporción de Níquel.

En algunos casos también se observan picos de menor intensidad asociados al sustrato de acero SAE 4140 correspondiente a la fase Fe-α (bcc), los cuales prácticamente desaparecen con el incremento del tiempo de deposición dado que el espesor del depósito de Zn-Ni aumenta.

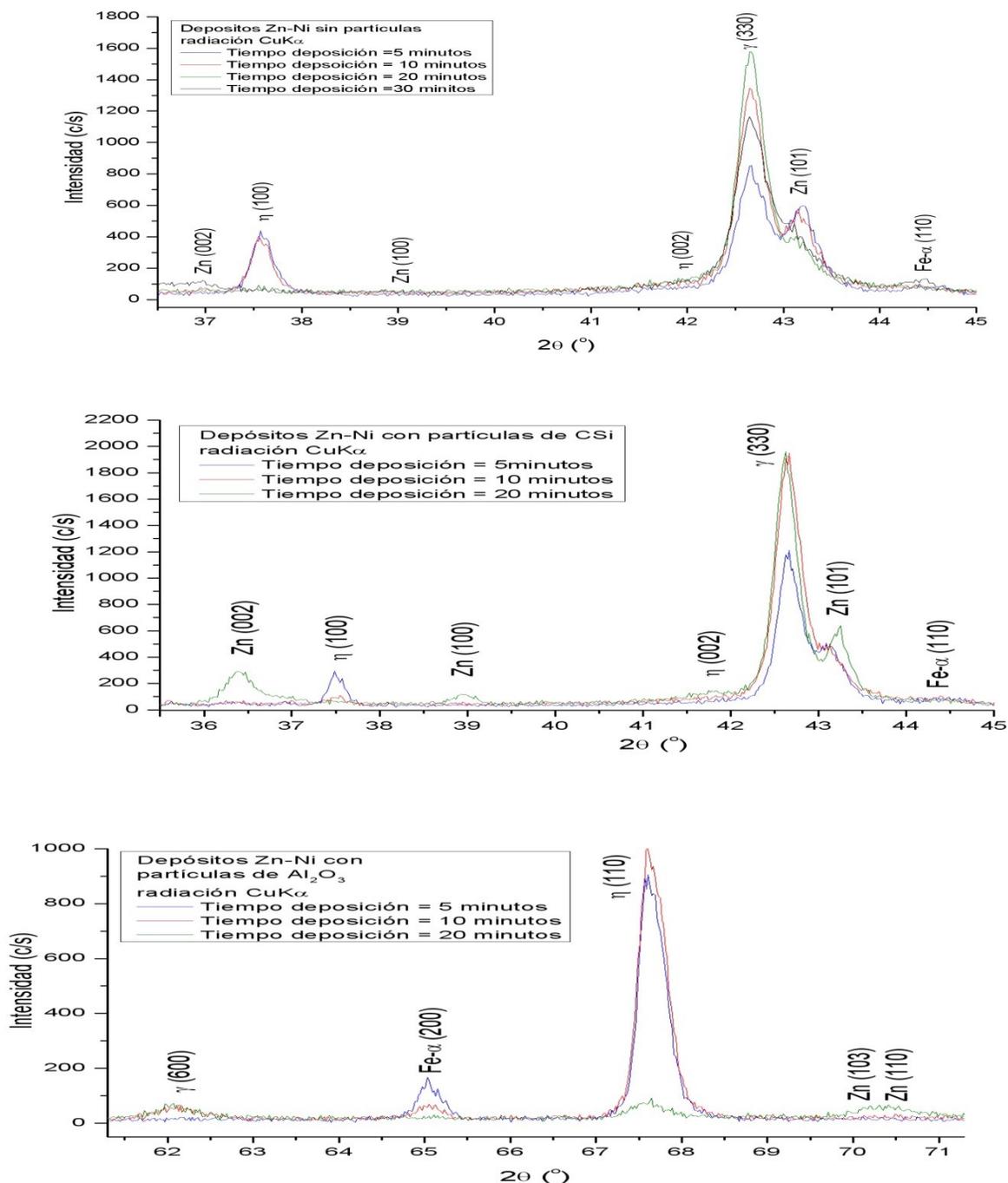


Fig. 5: Difractogramas obtenidos en muestras producidas por electrodeposición en tiempos crecientes. a) sin partículas y con partículas b) CSI c) Al_2O_3 .

Depósitos sin agregado de partículas (Fig. 5a)

Al incrementar el tiempo de deposición disminuye la intensidad de las fases Zn (101) y η (100) . La fase γ (330) incrementa su intensidad con el tiempo de deposición y además se incrementa el parámetro de red desde el valor

$a=8.8789\text{\AA}$ para $t=5$ min. hasta el valor $a=8.8914\text{\AA}$ para $t=30$ min. lo cual es indicativo de la presencia de tensiones residuales de compresión sobre los depósitos. Asimismo es observado el incremento del ancho del pico FWHM (micro-deformaciones) con el incremento del tiempo de deposición.

Depósitos con el agregado de partículas de CSi (Fig.5b)

Los picos de mayor intensidad observados corresponden a la fase γ y particularmente para el pico $\gamma(330)$. Con el incremento del tiempo de deposición el parámetro de red de la fase $\gamma(330)$ se incrementa desde el valor $a=8.9876\text{\AA}$ ($t=5$ min.) al valor $a=8.9931\text{\AA}$ ($t=20$ min.) indicando una fuerte presencia de tensiones residuales de compresión, que resultan más importantes que en el caso del depósito sin partículas.

El parámetro de red de la fase γ se incrementa con la concentración de iones Ni^{2+} en el baño electrolítico (Watanabe, 2004). La solubilidad de Zn en la fase γ es más importante para altas concentraciones de iones de Ni en el baño electrolítico y puede ser explicado por la presencia del dominio de la orientación $\gamma(330)$ que predomina sobre la orientación de Zn (101), tal como se observa en la variación de intensidades de los diagramas de la Figura 2. Cuando la concentración de iones Ni^{2+} aumenta los átomos de Zn son preferentemente incorporados en la fase γ y el porcentaje de fase Zn en el depósito disminuye.

Depósitos con el agregado de partículas de Alúmina (Fig.5c)

Comparando con los depósitos sin agregado de partículas y con partículas de CSi, se observa que en el caso de agregado de partículas de alúmina se desarrollan además orientaciones preferenciales del tipo $\eta(110)$ con intensidades importantes. Al aumentar el tiempo de deposición se incrementa la intensidad de la fase $\gamma(330)$ como orientación preferencial predominando sobre la fase Zn (101). Una fuerte disminución en las intensidades de las orientaciones $\eta(110)$ y $\eta(100)$ es observada al aumentar el tiempo de deposición. Como en el caso de depósitos con el agregado de partículas de CSi se observa un incremento del parámetro de red de la fase $\gamma(330)$ desde un valor de 8.9623\AA ($t=5$ min.) a un valor de 8.9928\AA ($t=20$ min.) por presencia de tensiones residuales de compresión, las cuales resultan comparables a las detectadas en los depósitos con partículas de CSi.

Las fuerzas compresivas en el material (Zn-Ni con partículas de Al_2O_3 o CSi) aseguran la calidad en el material de recubrimiento. Las tensiones residuales compresivas fueron evaluadas cualitativamente por el análisis del diagrama de difracción a partir de la variación de los espaciados d_{hkl} de los planos cristalinos paralelos al plano de la muestra y evaluando la evolución del incremento de dichos espaciados con los parámetros del proceso de formación del recubrimiento.

Las microestructuras dan muy importante información sobre el material además de las texturas cristalográficas (orientación de los granos), la intensidad de texturas cristalográficas y las fases presentes que completan los detalles sobre la constitución del material.

Los estudios que siguen se hacen por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS, en las aleaciones de Zn-Ni más Al_2O_3 o Zn-Ni más CSi con un espesor de 10 micrones, para corroborar que los recubrimientos con partículas, tienen mejor protección contra la corrosión, que el recubrimiento de Zn-Ni sólo.

Estudios en recubrimientos de espesores crecientes (5, 10, 20 μm) por EIS

Los recubrimientos se obtuvieron por electrodeposición en Zn-Ni o Zn-Ni más Al_2O_3 .

El comportamiento de muestras de Zn-Ni y de Zn-Ni + Al_2O_3 con partículas con espesores crecientes se hizo así por la importancia de los espesores de recubrimientos en la calidad del material. Las partículas de Al_2O_3 en el material con un espesor de 10 micrones producen un cambio de texturas cristalográficas. Aparece un máximo en la intensidad de texturas cristalográficas a ese espesor de 10 micrones porque todos los cristales se ordenan en

la misma dirección y aparecen fuerzas compresivas en el material con Al_2O_3 . Hay un cambio en las fases presentes de γ (3,3,0) a η (1,1,0) con alúmina y cambia la microestructura del material.

La resistencia de transferencia de carga R_{TC} por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, en ohm, está relacionada a la calidad del material, es la resistencia sobre el eje x, a la más baja frecuencia, cerrando el círculo del diagrama de Nyquist (Bard y Faulkner, 2002). Se halló un valor alto de $R_{TC} \sim 20000 \Omega$, para un espesor de 10 μm , para recubrimientos de Zn-Ni + Al_2O_3 . Se demostró que la intensidad de texturas cristalográficas depende de los espesores y de las partículas, por ejemplo, en Zn-Ni con Al_2O_3 , el material es más protector y presenta fuerzas compresivas, lo cual es deseable para cualquier material, por estudios de texturas cristalográficas por Difracción de rayos x, DRX, en Zn-Ni con alúmina.

La tabla 1, muestra los resultados obtenidos por EIS, y las Curvas de Polarización CP, en recubrimientos de Zn-Ni con un espesor de 10 a 20 μm . Los resultados corresponden a aleaciones de Zn-Ni más Al_2O_3 . Se observa que el valor de la R_{TC} es más alta en el material cuando se usa alúmina (20g/l) en solución de electrodeposición que se incorpora al material respecto del valor de R_{TC} de Zn-Ni sin partículas. Es $R_{TC10\mu m} > R_{TC20\mu m} > R_{TC5\mu m}$ a todas las densidades de corriente. La corriente de corrosión j_0 tiene el mismo orden para todos los espesores. El comportamiento es el mejor para muestras con un espesor de 10 μm en Zn-Ni con partículas de alúmina.

Tabla 1: Estudios de Impedancia en muestras hechas en laboratorio en (Zn-Ni) y (Zn-Ni+ Al_2O_3) con espesores crecientes

Muestras preparadas a 8A. Se deposita el recubrimiento a $v = 1 \mu m/min$.				
Espesor μm	Impedancia EIS. $R_{TC}/ \Omega cm^{-2}$		Curvas de Polarización (CP). Corriente de Corrosión $j_0 / \mu A cm^{-2}$	
	5	Sp. 4000	Sp. 7000	Sp. 1,2
10	Sp. 13000	Alúm. 21000	Sp. 2,0	Alúm. 1,5
20	Sp. 5200	Alúm. 7500	Sp. 4,0	Alúm. 1,8

El material con espesores de 10 μm , es más protector. Las fases presentes en la aleación son en: Zn-Ni: γ (3,3,0) y en Zn-Ni + CSi: γ (3,3,0). En Zn-Ni + Al_2O_3 la fase presente es η (110) y presenta un máximo a 10 μm por DRX. La solución utilizada fue la misma para la Impedancia R_{TC} y las Curvas de Polarización (CP), se hicieron a una velocidad de barrido de $1 mV s^{-1}$ partiendo desde el potencial de circuito abierto, ECA, hacia 100mV más catódicos que el potencial de ECA, y con otro material el barrido desde ECA hacia 100 mV más anódicos en solución de NaOH 0,1 N en medio buffer bórico borato a pH 9,2. Las corrientes de corrosión tienen el mismo orden en la misma solución para el Zn-Ni sin y con partículas.

Microestructuras por SEM a diferentes espesores (5, 10, 20 μm) en Zn-Ni sin y con partículas de CSi y Al_2O_3 en el laboratorio

Las micrografías fueron obtenidas por SEM a 2500X a densidades de corriente, $J = 8A/dm^2$, en muestras hechas por electrodeposición durante 5, 10, 20 minutos. El material para cada caso es: Zn-Ni, Zn-Ni con CSi, Zn-Ni con Al_2O_3 .

Las microestructuras son diferentes para Zn-Ni y Zn-Ni con distintas partículas para 5, 10 y 20 μm . Es notable el cambio de microestructura con alúmina en muestras de 5 ó 10 micrones de espesor (Mahmud, 2018).

Las fases presentes (Fig. 6) son para; Zn-Ni γ (3,3,0) ; Zn-Ni con CSi: γ (3,3,0); Zn-Ni con Al_2O_3 : η (1,1,0).

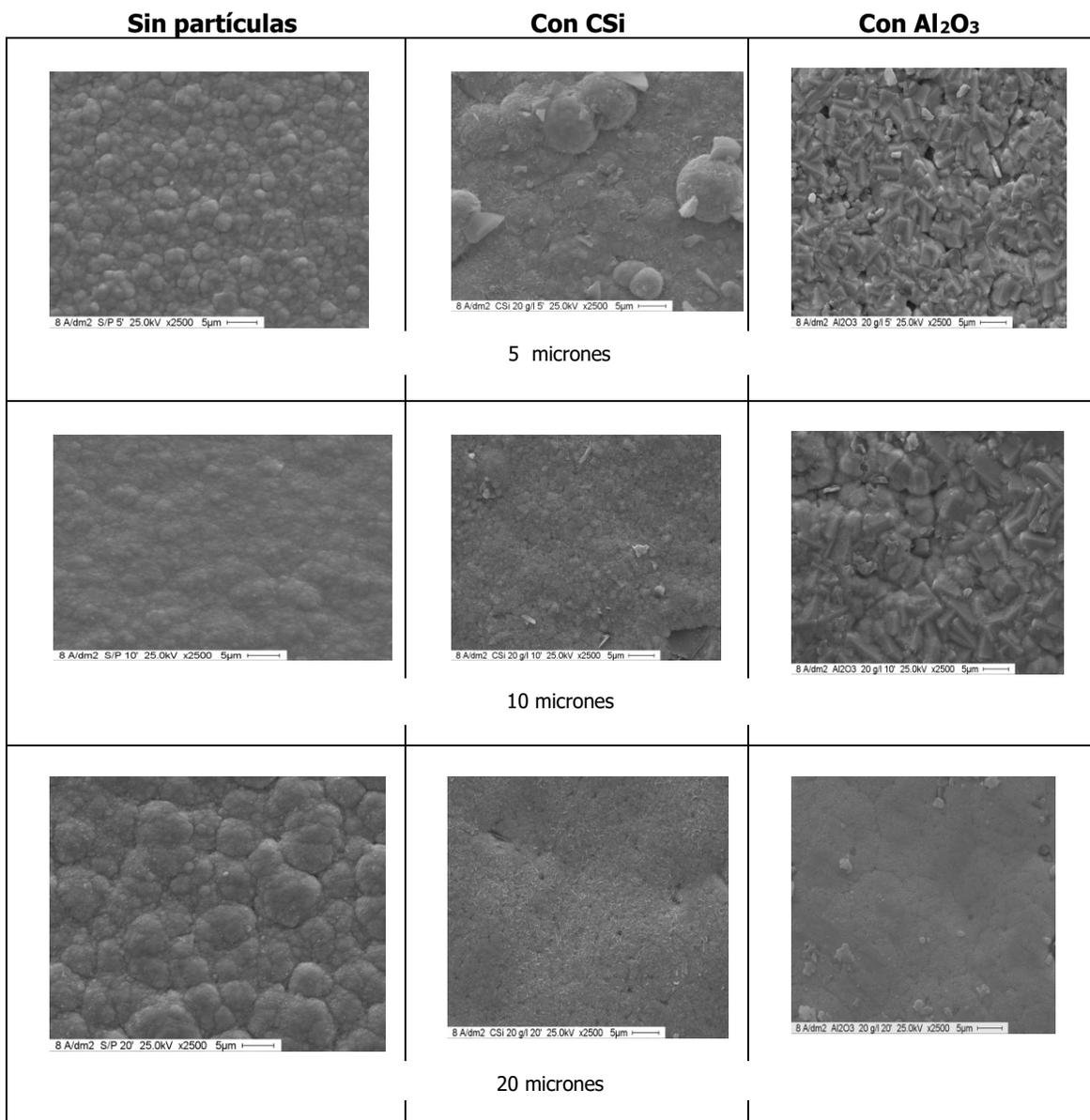


Fig. 6: Microestructuras por SEM en muestras de espesores crecientes de (5, 10, 20 µm) de Zn-Ni sin y con partículas de CSi y Al₂O₃ hechas en el laboratorio

Las microestructuras dan muy importante información sobre el material además de las texturas cristalográficas (orientación de los granos), la intensidad de texturas cristalográficas y las fases presentes completan los detalles sobre la constitución del material.

Las fuerzas compresivas en el material (Zn-Ni con partículas de Al₂O₃ o CSi) aseguran la calidad en el material de recubrimiento. Las tensiones residuales compresivas fueron evaluadas cualitativamente por el análisis del diagrama de difracción a partir de la variación de los espaciados dhkl de los planos cristalinos paralelos al plano de la muestra y evaluando la evolución del incremento de dichos espaciados con los parámetros del proceso de formación del recubrimiento.

Determinación de las condiciones de producción por EIS para obtener el mejor recubrimiento de Zn-Ni + Al₂O₃ en el laboratorio y en la planta Industrial

En la Fig. 7a, los resultados muestran que el material con 10 μm tiene una calidad más alta cuando se usan partículas. En éste caso, en Zn-Ni más Al₂O₃, el valor de R_{TC} es más alto que el R_{TC} en Zn-Ni sin partículas. En la Fig. 7b, los resultados en planta industrial indican que en las muestras de Zn-Ni con partículas de Al₂O₃ para diferentes espesores: R_{TC}10μm > R_{TC}20μm. R_{TC} es más alto para 10 μm. El valor de R_{TC} es la resistencia de transferencia de carga que está relacionada a la calidad del material, es la resistencia en ohm sobre el eje x, a bajas w, en el diagrama de Nyquist.

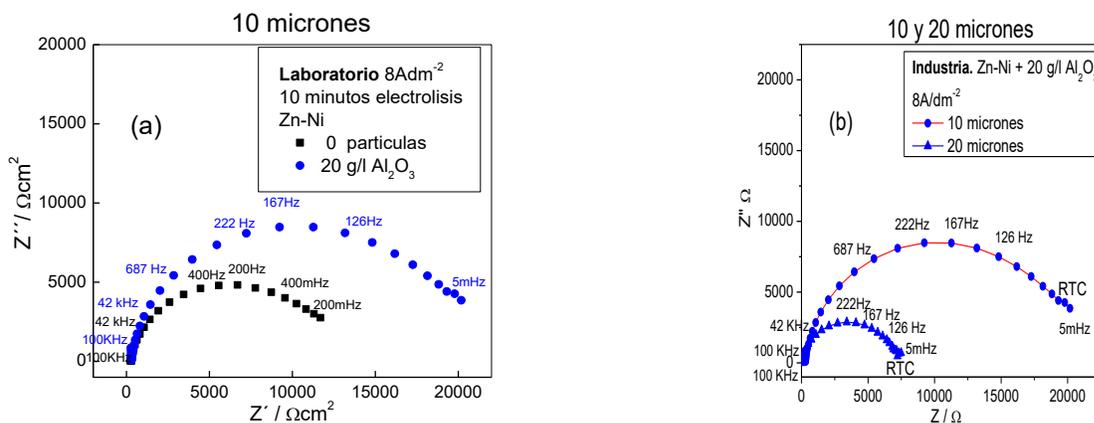


Fig. 7: Influencia de los espesores en la presencia de partículas en los diagramas de Nyquist. Muestras de recubrimiento de Zn-Ni y Zn-Ni con Al₂O₃, espesores de 10 micrones : a) laboratorio y b) planta industrial. 10 μm a₁- Zn-Ni, a₂- Zn-Ni con Al₂O₃; b) planta industrial Zn-Ni con Al₂O₃ b₁-10 μm y b₂- 20 μm. NaOH bórico-borato pH 9,2, al potencial de circuito abierto, frecuencias 100 KHz a 5 mHz, 5 mV pico a pico. 7cm².

En el proceso industrial, se corroboraron por EIS que en (Zn-Ni + Al₂O₃) en solución de NaOH en medio de buffer de bórico-borato el valor de R_{TC} 10μm > R_{TC} 20μm Fig.7b. Para 10 μm de espesor, el material de recubrimiento de Zn-Ni más partículas tiene alta calidad y bajo costo, con respecto al material de Zn-Ni con 20 μm. Sin embargo, Clegg en el libro de Durney explicó la importancia de un alto espesor para un mejor material. "El valor protector del material de recubrimiento de Zn se recomienda con un espesor de 20 μm". Sin embargo, lo que dice Clegg para el Zn, que la mayor protección es para (~20 micrones) no se da para el Zn-Ni. En el Zn-Ni con más espesores, ver Fig. 5, es menor la mayor protección.

En el Zn-Ni + Al₂O₃ con 10 μm de espesor, el valor de R_{TC} es alto y el material tiene las mejores cualidades de protección tanto en el laboratorio como en la industria. El aumento significativo del valor de RTC y del contenido de Ni, del Zn-Ni en el laboratorio y en la industria está relacionado con el aumento de la intensidad de texturas cristalográficas. Es así, en el caso de las fases γ (3,3,0) en Zn-Ni sin partículas y en presencia de partículas de CSi. El valor de RTC también es alto en Zn-Ni en presencia de partículas de Al₂O₃, por el aumento de la intensidad de texturas cristalográficas relacionado con Diagramas de Polos, a los 10 minutos de electrodeposición, ver la fase γ(3,3,0) presente con CSi o la fase η (1,1,0) (ver Fig. 4) en el caso de Al₂O₃. Éste efecto (ver la Figura 5), que se produce es mayor aún, porque se intensifican las fases, en muestras de Zn-Ni con partículas de Al₂O₃ con un tiempo de electrodeposición, de 10 min, para un espesor de 10 micrones.

Determinación de la calidad de muestras de Zn-Ni + CSi hechas en Planta Industrial por EIS y FRX

En la Fig. 8, los resultados de los estudios de muestras hechas en planta con espesores de 10 μm sin y con partículas de CSi.

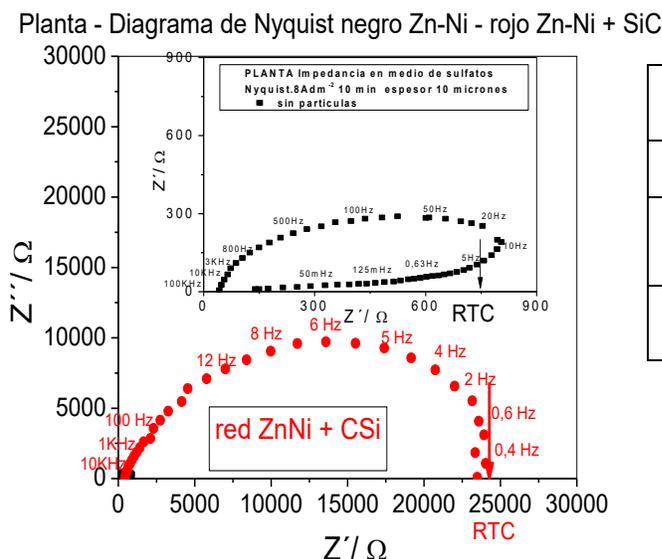


Tabla 2: Mediciones de %Ni en el Zn-Ni por Fluorescencia de rayos X

Planta industrial	% Ni medido $\pm 15\%$ vs J A/dm ²					
	J A/dm ²	2	4	6	8	10
Zn-Ni / %Ni sin partículas		18	16	16	16	16
Zn-Ni + CSi %Ni		19	19	18	18	17

Fig. 8: Planta industrial: (a) Diagrama de Nyquist Z'' vs. Z' para Zn-Ni solo (negro) y el Zn-Ni con CSi (rojo). Recubrimiento con espesores de $10 \mu\text{m}$. Los diagramas de impedancia por EIS fueron hechos al potencial de circuito abierto, ECA. Barrido de frecuencias desde 100 kHz a 5 mHz, 5 mV pico a pico. Sulfato de sodio 0.1 M.

Los estudios por Impedancia Electroquímica EIS mostraron un notable incremento en el valor de R_{TC} (Resistencia de Transferencia de Carga) en Zn-Ni y Zn-Ni más partículas de CSi. En la Fig. 8, se observó en el diagrama de Nyquist en el que la aleación de Zn-Ni + CSi el R_{TC} se incrementó aproximadamente 30 veces respecto al valor del R_{TC} sin partículas.

Este aumento de la Resistencia de Transferencia de Carga, indica que el material de Zn-Ni + CSi es muchísimo más protector. Se corroboran los resultados en la tabla a la derecha de %Ni vs J que muestra contenidos de Ni ~18-19% $\pm 15\%$ para Zn-Ni + CSi. En la aleación de Zn-Ni + CSi el contenido de Ni medido es más alto, porque es mayor el contenido del metal más noble en la aleación de Zn-Ni. Además al ser más alto el contenido de Ni, es más alta es la micro-dureza del material, porque el Ni en la aleación es el metal más duro. De modo que, es posible usar el material para aplicaciones que requieran más dureza y desgaste.

En el material del recubrimiento de Zn-Ni producido con partículas de Al_2O_3 o CSi por un tiempo usando una densidad de corriente, J, de electrodeposición de 8 A/dm^2 , 10 minutos, el espesor obtenido es de 10 micrones, ver los diagramas de polos en la fig. 4 y los difractogramas de la fig. 5. Aumentan las intensidades de texturas cristalográficas, porque aumenta la cantidad de cristales en un sentido y también cambian las fases presentes con uno u otro tipo de partículas, por Difracción de rayos X y aumentan las fuerzas compresivas en el recubrimiento. Se comprobó que cambia la composición química del material por Fluorescencia de rayos X, FRX; la dureza y por lo tanto, cambia el comportamiento fisicoquímico del material.

Determinación de la calidad Contenido de Ni y Dureza en muestras hechas en planta industrial en Zn-Ni y en Zn-Ni más Al_2O_3

En el recubrimiento de Zinc Níquel con partículas de Al_2O_3 el Contenido de Ni y la Dureza son altas y aumentan más aún con el aditivo orgánico humectante sulfo-succinato de amilo. Los aditivos orgánicos como son los sulfo-succinatos o sus derivados que suelen usarse en deposición, además para depositar recubrimientos como es el electroless "deposición sin pasaje de corriente aplicada". Los resultados muestran que cuando aumentan las

concentraciones de partículas de Al_2O_3 o CSi en solución, aumentan también los porcentajes de Ni en la aleación y las durezas. Éste hecho ocurre porqué cambia el potencial del cátodo y se vuelve más positivo en presencia de partículas en la solución y, en consecuencia aumenta la concentración del metal más noble que es el Ni, en el material de recubrimiento de Zn-Ni. Los recubrimientos se obtuvieron por electrólisis durante 10 minutos. La Fig. 9, izquierda, muestra la determinación del contenido de Ni vs J y la Fig. 9, derecha, muestra Micro-durezas vs J, en muestras de Zn-Ni y Zn-Ni más Al_2O_3 que se hicieron en planta industrial.

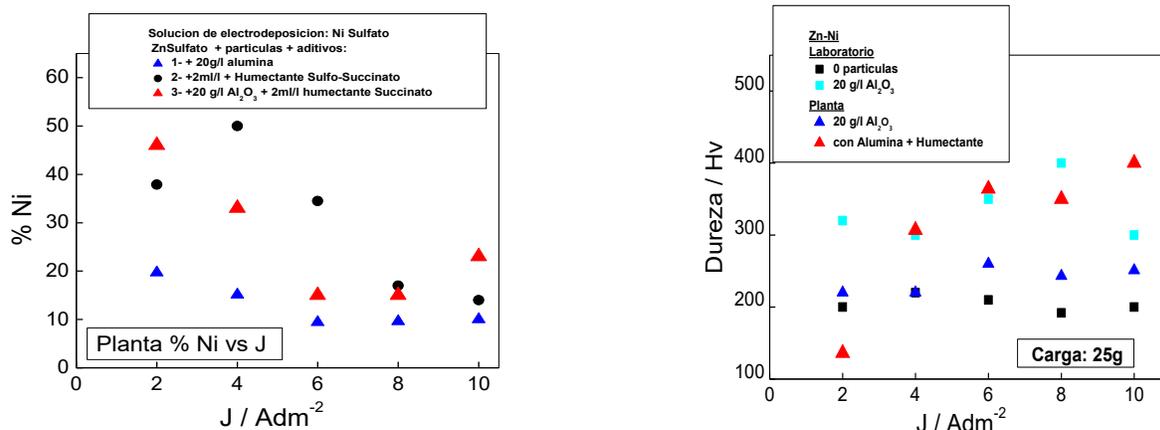


Fig. 9: Planta Industrial (a) Contenido de Ni / % vs J A/dm⁻² para Al_2O_3 , por FRX (Fluorescencia de rayos x). Cada uno de los valores obtenidos que Fig.n como %Ni son el promedio de cinco mediciones. (b) Microdureza o Dureza en espesores de recubrimiento en Vickers /Hv vs J A/dm⁻². Las partículas de Al_2O_3 tienen un diámetro de $\varnothing=1\mu m$.

Los valores de contenido de Ni en Zn-Ni más Al_2O_3 medido a 8Adm⁻² es de $\sim 15\% \pm 15\%$. Las micro-durezas son de (350 Hv Vickers) medidos en el Micro-durómetro (carga aplicada de 25g que se adiciona para el caso de medición del Ni). Los valores de micro-durezas de 350 Hv con humectante SSA (N-pentilo) a 8Adm⁻². Ésos valores de dureza en Zn-Ni + Al_2O_3 más 1×10^{-5} M SSA son muy altos respecto del Zn-Ni más Al_2O_3 solo sin aditivo en relación a la dureza del Zn-Ni (230Hv) o del Zn (cinc: 200 Hv).

Determinación en planta Industrial (potencial estable durante la electrodeposición, intensidad de texturas cristalográficas, fases presentes de materiales hechos a cada densidad de corriente J a 6,8,10 A dm⁻² en: Zn-Ni y Zn-Ni más Al_2O_3 y Zn-Ni más CSi)

La tabla 3, muestra los resultados experimentales, las variables de planta. Más positivo es el potencial $E_{cátodo}$, más alto es el porcentaje del metal noble % en la aleación estudiada. En la tabla 3, los resultados que fueron obtenidos en la planta industrial. Los valores de E vs J fueron medidos en el laboratorio en cada caso. Más positivos son los potenciales de electrodeposición medidos, mayor es el porcentaje del metal más noble en la aleación, en éste caso es mayor el % de Ni en la aleación de Zn-Ni estudiada. En la producción, el material es más noble cuando la densidad de corriente usada es de 8 Adm⁻² durante 10 minutos. A ésta densidad de corriente, los potenciales de electrodeposición son más positivos en Zn-Ni con CSi y las intensidades de texturas cristalográficas medidas son altas para Zn-Ni más CSi en muestras hechas en la planta industrial.

En la industria, se encontró que el potencial de deposición de Zn-Ni + CSi es más positivo o noble. Por eso, se encontró en Zn-Ni +CSi el contenido de Ni en la aleación es más alto, del orden de 16 – 18 % y que son más altas intensidades de texturas cristalográficas respecto al material de Zn-Ni más alúmina que tiene un contenido de Ni entre 15-16%, y las intensidades de texturas cristalográficas son menores (ver la tabla 3).

Tabla 3: Estudios de intensidades de texturas cristalográficas, fases presentes, potenciales del cátodo, porcentaje de Ni en la aleación. Zn-Ni, Zn-Ni + Si, o Zn-Ni + Al₂O₃ (partículas: 20 g/l en la solución de electrodeposición).

Muestras hechas en planta industrial de Zn-Ni sin y con partículas 8A 10 min, 10 μm			
En el proceso de planta a 8A 10 min 10μm	Zn Ni	Zn-Ni+ SiC	Zn-Ni+Al ₂ O ₃
E/Vcátodo a 8Adm ⁻²	-1.34	-1.31	-1.39
Ni % en el material	17	18	15
Fases presentes por DRX	γ(3,3,0)	γ(3,3,0)	η(1,1,0)
Intensidad de Texturas cristalográficas DRX	1300	1800	1000

Los resultados en (Zn-Ni) y (Zn-Ni + Al₂O₃) a 8 Adm⁻², se analizaron muestras de planta con espesores de 10 y 20 micrones y las muestras con 10μm en Zn-Ni + Al₂O₃ y Aditivo: Humectante Sulfosuccinato SSA).

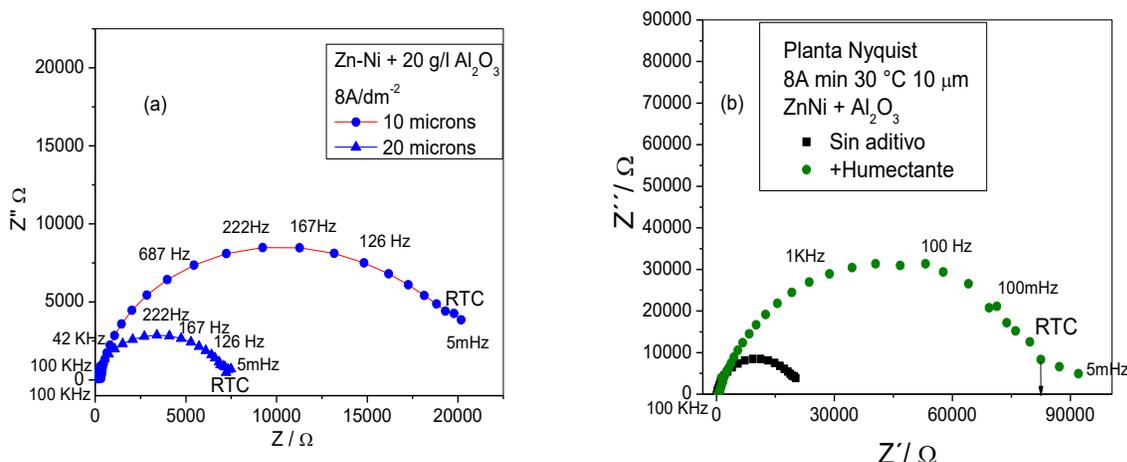


Fig. 10: Planta industrial. Efecto del espesor en la protección del material. EIS: Diagrama para espesores de 10 μm y 20 μm producidas a J = 8 A dm⁻² 10 y 20 minutos. 2-Nyquist realizado en muestras de Zn-Ni: 1-sin aditivo y 2-con humectante Sulfosuccinato de amilo-SSA 1x10⁻⁵M. Se potenciostataza al ECA, de circuito abierto, desde 100 KHz hasta 5 mHz, 5 mV pico a pico. Área expuesta =7cm²

El Zn-Ni se ha producido sin aditivo y en presencia de aditivo orgánico SSA, concentración de humectante de 10⁻⁵ M de sulfosuccinato de amilo. El SSA actúa como refinador de grano de los depósitos de la aleación, es endurecedor con partículas de alúmina (ver fig. 9b) y es abrillantador porque modifica el brillo del recubrimiento y su protección (ver fig. 10b). En el análisis por EDX se analizaron las muestras con aditivo SSA y no se han encontrado ni S ni O que hubiera revelado su incorporación al material, aunque se modifica notablemente la microestructura de los depósitos. En el diagrama de Nyquist aumenta varias veces el valor de RTC en Zn-Ni con aditivo SSA.

Analizando el sistema como un circuito eléctrico con una resistencia y una capacidad en paralelo, y en serie con una resistencia R_Ω de la solución (Circuito de Randles). A muy bajas frecuencias, ω, la capacidad de la doble capa, C_{dl}, ofrece una alta impedancia, porque Z_{imag} es alta. Por lo tanto, la corriente fluye y pasa principalmente a través de las resistencias R_Ω y R_{TC}. El material es más protector porque tiene una alta resistencia contra la corrosión.

Tabla 4: Análisis de los resultados obtenidos en muestras hechas en planta industrial . Los valores de la C_{dl} del material son altísimos y están relacionados a la muy alta resistencia en el material contra la corrosión.

Impedancias medidas en planta industrial en Zn-Ni + Al₂O₃ con sulfosuccinato de amilo SSA				
E	Z_{real}=R_{TC}/2	Z_{imag}	R_{TC}	C_{dl} F/cm²
Fig. 8 a) Zn-Ni sin aditivo 10 micrones	10000	8000	20000	0,009
Fig. 8 a) Zn-Ni sin aditivo 20 micrones	3750	2500	7500	0,006
Fig. 8 b) 10 micrones Zn-Ni sin aditivo	10000	9000	20000	0,009
Fig. 8 b) 10 micrones Zn-Ni con aditivo	45000	30000	90000	0,018

Los valores de R_{TC} son muy elevados con aditivo SSA. El material es más protector porqué tiene una alta resistencia contra la corrosión. Es así, porque los valores de la Capacidad de la doble capa, C_{dl} , son altísimos, la Z_{im} es muy alta y la corriente fluye a través de R_{Ω} y R_{TC} del material que ofrece una alta resistencia a la corrosión del material, por eso es que el Zn-Ni con alúmina es muy protector. El tamaño de grano es mucho menor cuando se adicionan aditivos orgánicos, tanto la sacarina como el SSA se usan en la solución de electrodeposición porqué son "refinadores de grano".

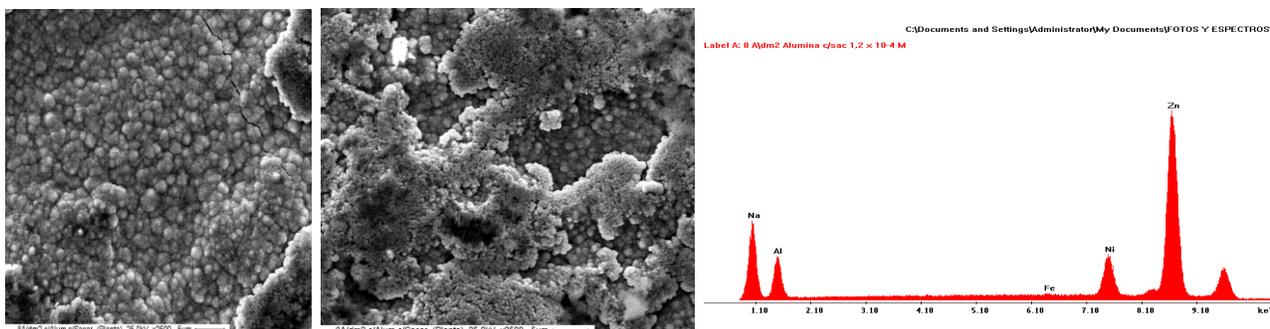


Fig. 11: Microestructuras por SEM. Aleaciones de muestras hechas en planta industrial a 8A 10 minutos para obtención de Zn-Ni + Al₂O₃, foto de la izquierda sin aditivo y en el centro Zn-Ni + Al₂O₃, con aditivo (sacarina), a la derecha el Microanálisis con Microsonda EDX, aparecen Zn, Ni, Al y Na del aditivo sacarina $1,2 \times 10^{-4}$ M. Ver el difractograma en la Fig.5c, para el caso de Zn-Ni + Al₂O₃ donde la fase presente es η (1,1,0) y es la misma en ambos casos para Zn-Ni + Al₂O₃ y ZnNi + Al₂O₃+SSA.

Éste decrecimiento en el tamaño de grano se demuestra en las fotomicrografías hechas por SEM (Fig. 11) se debe a que las moléculas del aditivo que se adsorben en la superficie y cambian la tensión superficial al inicio de la electrodeposición. Es decir, los aditivos cambian el proceso superficial en la formación de los primeros núcleos y que determinan como sigue la deposición. Además ocurren las fuerzas compresivas durante el proceso y se han comprobado cualitativamente tensiones residuales compresivas por Difracción de rayos X, DRX, a medida que se desarrolla el recubrimiento. Además de los parámetros medidos y presentados en la tabla 3 y las Fig. 9b, 10b, aseguran que el ZnNi con partículas y aditivos constituyen un material muy protector. La sacarina y el humectante SSA son abrillantadores, endurecedores y refinadores de grano.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados obtenidos en el presente estudio, es posible extraer las siguientes conclusiones:

- Las variables de operación en el proceso de producción de recubrimientos de Zn-Ni que dieron mejores resultados en el laboratorio y en la industria son: 8 A dm⁻² obtenida por EIS en Zn-Ni sin y con partículas y con partículas más aditivos.
- Los difractogramas y las Figuras de polos sin y con partículas de CSi y de Al₂O₃ permitieron determinar que 10 minutos de electrodeposición resultan en muestras con espesores de 10 μm. Un espesor de 10 μm que es óptimo porque la intensidad de texturas cristalográficas tiene un máximo en ese tiempo y aparecen fuerzas compresivas en el material lo cual es deseable.

Las texturas cristalográficas se estudiaron en Zn-Ni con partículas por Difracción de rayos X, DRX y, las microestructuras en el Microscopio electrónico de barrido, por SEM.

En el proceso en la planta industrial el Zn-Ni + CSi muestra mejor protección que el recubrimiento de Zn-Ni medido por EIS porque R_{TC} es mayor de unas 30 veces más que el valor en el Zn-Ni sin partículas. En la planta industrial las muestras de Zn-Ni + CSi tienen un alto contenido de Ni que es de 18% ± 15%.

En muestras hechas en el laboratorio y la industria, la intensidad de texturas cristalográficas por DRX son más altas en Zn-Ni con CSi en muestras de 10 μm. En muestras hechas en la industria de Zn-Ni más partículas de CSi las intensidades de texturas cristalográficas son muy altas de aproximadamente 1800.

El potencial medido E es ~ -1.31 V, más positivo con partículas de CSi, que en los casos de Zn-Ni + Al₂O₃ o de Zn-Ni. El material tiene una alta calidad y protección contra la corrosión, es así en el Zn-Ni + CSi, porque es mayor el porcentaje del aleante más noble en la aleación.

- En el proceso de planta, el material de Zn-Ni + Al₂O₃ en muestras producidas usando la técnica galvanostática a 8 A/dm² 10 minutos con espesores de 10 μm tienen un porcentaje de Ni de 15 % y una dureza de 350 Hv con partículas de alúmina y humectante (endurecedor y abrillantador). La capacidad de la doble capa del material es altísima del orden de los milifaradios, lo que demuestra que el material es altamente protector. Las microestructuras son diferentes por SEM hechas sin y con partículas de CSi o de Al₂O₃ en las mismas condiciones.
- Las microestructuras varían con uno u otro tipo de partículas en la presencia de aditivos o sin ellos: sacarina (1x10⁻⁴M) ó succinatos SSA (1x10⁻⁵M) ya que ambos son refinadores de grano, abrillantadores y además son endurecedores. Por eso, en presencia de aditivos orgánicos aumenta enormemente el valor de la Resistencia de Carga, por ejemplo, R_{TC} (EIS) en el recubrimiento de Zn-Ni + Al₂O₃ + humectante SSA (n-pentilo). El valor de RTC en Zn-Ni es RTC de ≅ 85000Ω, que es un valor altísimo está asociado a una alta resistencia contra la corrosión.

REFERENCIAS

- Abou-Krishna, M.M., Assaf, F.H. & El-Naby, S.A. (2009). Electrodeposition behavior of zinc-nickel-iron alloys from sulfate bath. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6, 391–399. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-008-9134-4#citeas>
- Adelkhani, H. & Arshadi, M.R. (2009). Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (1–2). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.108>

Bard, A.J. & Faulkner, L.R. (2002) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 200. 2nd ed. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38 1364-1365. <https://doi.org/10.1023/A:1021637209564>

Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys. Principles and practice*. Volume 1, Chapter 7, 175. Academic Press Inc.

Brooks, I. (1998). *Characterization of Nanocrystalline Single γ -Phase Zn-Ni Alloy Coatings*. Thesis of Master of Science (Engineering). Department of Materials and Metallurgical Engineering, Queen's University. <http://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk3/ftp04/mq31183.pdf>

Durney, L.J. (1996). *Electroplating Engineering Handbook*. Springer US. Chapman and Hall.

Durney, L.J. (1984). *Electroplating Engineering Handbook*. Plating Standards and specifications. Ch. 7. p.263-284. Fourth Edition. CBS Publishers & Distributor Pvt. Ltd.

Fujita, S. & Mizuno, D. (2007). Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles. *Corrosion Science*, 49 (1), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.034>

Gnanamuthu, R.M., Mohan, S., Saravanan, G. & Lee, C.W. (2011). Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *Journal of Alloys and Compounds*, 513, 449-454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.078>

Mahmud, Z.A. (2018). *Nueva aleación más protectora: del laboratorio a la industria*. Innovación y Desarrollo. Ediciones INTI. ISBN 978-950-532-364-7. https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/libro/document/libro_n0016_Mahmud

Mahmud, Z. (2016). *Revisión Teórica de aleaciones obtenidas por electrodeposición de Zn con elementos del grupo del Fe: Zinc Níquel (Zn-Ni), Zinc Hierro (ZnFe), Zinc Cobalto (ZnCo) y Níquel Electroless (níquel depositado sin pasaje de corriente)*. Informe Técnico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/technicalreport/technicalreport_n00002.pdf

Mahmud, Z.A., Amelotti, F., Serpi, C., Maskaric, J., Mirabal, M., Mingolo, N. *et al.* (2015). Zinc + Nickel + Microparticles Coatings: Production Process and Structural Characterization. *Procedia Materials Science*, 9, 377–386. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.007>

Mahmud, Z., Stoklosa, D., Montiel, G., Pina, J., Gordillo, G., Tulio, P. *et al.* (2010). *Recubrimiento constituido de una aleación de Zn-Ni con partículas de carburo de Si o Alúmina*. 9^o Encuentro de Primavera 2010. INTI. https://www.researchgate.net/publication/309127283_RECUBRIMIENTO_CONSTITUIDO_DE_UNA_ALEACION_DE_Zn-Ni_CON_PARTICULAS

Mahmud, Z.Á. (2010). *Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/download/tesis/tesis_n4634_Mahmud.pdf

Park, H. & Szpunar, J.A. (2000). The microstructural characterization of electrogalvanized zinc-iron and zinc-nickel coatings. *Texture, Stress, and Microstructure*, 34, 119-146. <http://downloads.hindawi.com/archive/2000/579539.pdf>

Petrauskas, A., Grincevičienė, L., Češūnienė, A. & Juškėnas, R. (2005). Studies of phase composition of Zn – Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using DRX and potentiodynamic stripping. *Electrochimica Acta*, 50, 1189-1196. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.044>

Schulz, L.G. (1949). A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection simple using Geiger counter x-ray spectrometer. *J. Appl. Phys.*, 20, 1030-1033.

Tozar, A. & Karahan, I.H. (2014). Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, 318, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.020>

Treybal, R.E. (1973). *Operaciones con transferencia de Masa*. Editorial McGraw Hill.

Watanabe, T. (2004). Nano plating. Relation between the texture of various plating films and plating conditions. Chapter 1, pp. 50-55. Elsevier.

Winand, R. (1987). *Zinc and Zinc alloy Plating*. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Edited by Lubomyr T- Romankiw. Ed. Electrodeposition Division, Electrochemical Society. Volume 87-17. Pag. 207.