



REPÚBLICA ARGENTINA
PODER EJECUTIVO NACIONAL
MINISTERIO DE PRODUCCIÓN

INSTITUTO NACIONAL de la PROPIEDAD INDUSTRIAL

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCIÓN

AR087066B1

LA ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE PATENTES, CONFORME LO RESUELTO EN EL EXPEDIENTE RESPECTIVO Y EN VIRTUD DE LO DISPUESTO POR LA LEY 24.481 (T.O.1996), Y SU DECRETO REGLAMENTARIO (DECRETO 260/96, ANEXO II), EXTIENDE EN NOMBRE DE LA NACIÓN ARGENTINA EL PRESENTE TÍTULO A INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL -INTI-. INVENTOR / ES ZULEMA ANGELA MAHMUD.

QUE ACREDITA LA CONCESIÓN DE PATENTE DE INVENCIÓN SOBRE: MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE UNA ALEACIÓN DE ZN-NI CON PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO DE SILICIO O ALÚMINA, APLICADO EN LA GENERACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO.

CUYA DOCUMENTACIÓN ANEXA ES COPIA FIEL DE LA DEPOSITADA EN EL INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL CONFORME A LO ESTABLECIDO EN EL ART. 35 DE LA LEY 24.481 (DECRETO 260/96 - ANEXO I), EL TÉRMINO POR EL QUE SE ACUERDA LA PATENTE ES POR VEINTE AÑOS IMPRORRIGABLES CONTADOS A PARTIR DE LA PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD, POR LO CUAL EXPIRARÁ EL DÍA: 5 DE JULIO DE 2032.

BUENOS AIRES, 28 DE ABRIL DE 2022.



Patentes de Invención
Modelos de Utilidad



Marcas



Modelos y Diseños
Industriales



Transferencia de
Tecnología



Información
Tecnológica

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INVENCION

Sobre:

**“MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE UNA ALEACIÓN
DE ZN-NI CON PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO
DE SILICIO O ALÚMINA, APLICADO EN LA GENERACIÓN
DE UN RECUBRIMIENTO”**

Solicitada por:

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL

Inventora:

ZULEMA ANGELA MAHMUD

Por el plazo de 20 años

CAMPO TECNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de electrodeposición de una aleación de Zn-Ni con partículas cerámicas de Carburo de silicio o Alúmina sobre chapas metálicas, preferentemente acero. En el proceso se deposita una aleación de Zn y Ni más partículas cerámicas a partir de soluciones que contienen las sales de los dos metales y las partículas. Los usos posibles de éste recubrimiento de aleación de Zn-Ni son aplicables en la industria automotriz, de las motos y motocicletas, de la construcción, de los electrodomésticos, accesorios (para industrias de procesos o del petróleo), para usar como material para producir hidrógeno por electrólisis de agua o cuando se necesita un material con alta resistencia a la corrosión, dureza, y resistencia al desgaste.

ESTADO DE LA TECNICA Y VENTAJAS SOBRE EL MISMO

Con relación al estado de la técnica, son de mencionar documentos de patentes de invención en donde se divulgan métodos de recubrimientos tales como GB 1191231 (Mitchell), JP2000178794 (Kazuya), CA 1233429 (Takehiko), JP58055585 (Kawasaki), Jp5044088 (Furuta et al), JP60141898 (Shindou), JP10176286 (Shigeko), y GB 1465169 (Sangyo).

Asimismo es conocido desde hace tiempo el proceso de electrodeposición de Zn-Ni sobre chapas a fin de obtener un recubrimiento más resistente contra la corrosión. En estos procesos, el porcentaje de Ni en la aleación de Zn-Ni tiene valores de hasta un 10 al 15 %, siendo el proceso llevado a cabo en medio ácido. Si se realiza en medio alcalino el porcentaje de Zn-Ni disminuye a valores del 6 al 9 %.

En éste sentido, es importante señalar que es conocido que más níquel en la aleación logra una mayor resistencia contra la corrosión. Según René Winand (ver publicación "Rene Winand. Modern Electroplating. Fourth Edition. Edited by Mordechay Schlesinger Milan Paunovic. Electrodeposition of zinc and Zinc alloys. Chapter 10. 423-460. John Wiley and Sons. 2000"), los valores del contenido de níquel no deben superar un 15 %, dado que 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 al 10 %, el recubrimiento (depósito) se vuelve 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. Éste fenómeno puede ocurrir cuando el sustrato se contamina con el hidrógeno, cuando comienza la deposición, al formarse las primeras capas de zinc o aleaciones de zinc. El problema que ocurre cuando hay hidrógeno en el acero y se realiza el tratamiento térmico para eliminarlo, es que quedan ampollas “blistering” en el recubrimiento.

El baño o solución de electrodeposición en éste caso es un baño en base a sulfatos de níquel y de sulfatos de zinc, ver publicaciones “Zulema A. Mahmud. Jorge Pina. Paulo C. Tulio. Efecto de la adición de partículas de CSi al baño de Zn-Ni sobre las propiedades de los depósitos. Congreso Iberomet-Chile. 2010”. Adicionalmente, Paulo Tulio en sus publicaciones “The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of Zn-Ni films”. Surface and Coatings Technology, Vol. 202 (2007) 91-99.” y “Effect of SiC and Al₂O₃ particles on the electrodeposition.... Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 39 (2009) 1305-1311”, estudió el mismo sistema en soluciones muy diluídas, en las que obtuvo menores valores de contenido de níquel en la aleación de Zn-Ni para las mismas corrientes “j” que se usan en la presente invención. Por eso, se decidió utilizar un baño de mayor concentración de las sales para obtener un porcentaje de Ni mayor en la aleación.

Es de destacar que la utilización de solución en medio ácido es ventajosa, porque no se usa el medio alcalino que da un menor porcentaje de níquel en la aleación. El medio

ácido y las altas densidades de corriente que deben aplicarse en el proceso, disminuyen el riesgo de fragilización por hidrógeno.

La temperatura que se usa en el proceso de la presente invención es ambiente, no requiriéndose calentamiento alguno de la solución, y no existe degradación del baño dado que no se usan aditivos orgánicos, para lograr un recubrimiento con granos más finos, compactos o brillantes como se usa en la mayoría de los recubrimientos metálicos hasta la fecha (ver “Rene Winand. Modern Electroplating. Fourth Edition. Edited by Mordechai Schlesinger Milan Paunovic. Electrodeposition of zinc and Zinc alloys. Chapter 10. 423-460. John Wiley and Sons. 2000” y “Estudio de aditivos para los recubrimientos metálicos aparecido en “Saber Cómo N° 75” de abril de 2009, revista mensual del INTI y en la revista Maquinas y Equipos Herramientas e Insumos Industriales. N° 581. Julio. Año 2009. Zulema Á. Mahmud”).

Es de destacar además de la presente invención que el agregado de partículas a la solución de electrólisis de Zn – Ni redundará en la incorporación de las mismas al depósito, modificando las propiedades del recubrimiento. Se ha encontrado que con el agregado de partículas de CSi o de Al₂O₃, el contenido de Ni en la aleación aumenta respecto a los valores obtenidos sin partículas.

El agregado de las partículas, aumenta aún más la dureza del Zn-Ni que alcanza a valores de unos 400 ó 500 Vickers, en relación a la dureza de 200 Vickers que tiene el zinc sólo.

Es por lo tanto un objetivo de la presente invención, el obtener un recubrimiento más resistente a la corrosión al permitir incorporar mayor cantidad de Ni al Zn – Ni).

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

A fin de hacer más inteligible el objeto de la presente invención, ha sido ilustrado con figuras, en su forma de realización preferida, las cuales asumen un carácter de ejemplo demostrativo, en donde:

En la figura 1a se muestran fotografías de la superficie de los depósitos obtenidas por microscopía electrónica de barrido “MEB” para las superficies de depósitos Zn-Ni (a y

b) y de Zn-Ni-CSi (c, d, e, f), con las distintas concentraciones de CSi y densidades de corriente (j);

La figura 1b muestra a la izquierda una foto del recubrimiento por "MEB" en la zona de la partícula de CSi "recuadro blanco de la foto" y a la derecha el análisis de la partícula;

La figura 1c muestra a la izquierda una foto del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido en la zona de la partícula de Al_2O_3 "recuadro blanco de la foto" y a la derecha el análisis de la partícula;

La figura 2 muestra fotos realizadas con el microscopio de fuerza atómica "AFM", de la morfología de una superficie donde a la izquierda se ve el acero pulido y a la derecha al recubrimiento de Zn-Ni luego de la electrólisis de 10 minutos;

La figura 3 es una foto del recubrimiento de Zn-Ni microscopio de fuerza atómica "AFM";

La figura 4 es una vista topográfica del recubrimiento donde se ha realizado considerando un corte transversal de la muestra;

La figura 5 es la morfología del depósito de Zn-Ni, con CSi, vista en corte por microscopio óptico;

La figura 6 muestra la morfología del depósito de Zn-Ni con Al_2O_3 , vista en corte, por microscopio óptico;

En la figura 7 se muestran gráficos de los resultados de la medición en el recubrimiento, a cada densidad de corriente aplicada "j", del contenido de Ni, expresado en porcentaje;

La figura 8 muestra figuras, izquierda CSi y derecha Al_2O_3 , que grafican la microdureza o dureza en el recubrimiento en función de la densidad de corriente "j", y de la concentración de partículas de CSi y Al_2O_3 en la solución o baño;

La figura 9 muestra figuras de la relación entre el contenido de partículas incorporadas de CSi izquierda y Al_2O_3 derecha, en el recubrimiento y en la solución;

La figura 10 corresponde a figuras que grafican la variación de espesores con la cantidad de partículas de CSi en el baño, siendo la variación máxima del espesor de 2 micrones cada 30 micrones;

La figura 11 ilustra el barrido para determinar la impedancia Z , en un amplio rango de frecuencias en el potencial de circuito abierto, que sirve para determinar la calidad del material;

Figura 12 muestra la difracción de rayos X en muestras con Zn-Ni a diferentes tiempos de electrodeposición (5, 10, 20 y 30 minutos);

La tabla 1 permite ver la resistencia de Zn el Zn-Ni y el Zn cromatizado frente a la Corrosión blanca, dando ello idea comparativa de la resistencia de cada material. El ensayo se hizo en una cámara de humedad a 45 °C, para comparar el comportamiento frente a la Corrosión de electrodomésticos publicada en la Revista de la SAM (revista oficial de la Asociación Argentina de Materiales);

La tabla 2 permite ver los valores de RTC que dan una medida de la resistencia del material a la corrosión, valores mayores de éste parámetro indican que el material es más protector. Para valores de espesor de Zn Ni de 10 micrones (espesor óptimo) son altos los valores de RTC, bajos los valores de j_0 (tabla 2) respecto de otros valores de espesores.

En las figura 13 aparece en ese espesor, reforzada la textura para la fase γ 3,3,0, en presencia de partículas de CSi, también es alto el RTC y bajo j_0 (tabla 2).

En las figura 14, aparece un máximo en un espesor de 10 micrones en presencia de Al_2O_3 , para la fase η con textura 1,1,0, ver que para Zn Ni con éstas partículas es alto el RTC y bajo el j_0 (tabla 2).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El método aquí propuesto lleva a cabo el recubrimiento sobre el material mediante electrólisis, aplicando la deposición galvanostática, a corriente constante, y en donde el rango de densidades de corriente de trabajo se ubica entre 8 Adm^{-2} a 26 Adm^{-2} , siendo la velocidad de deposición, en función del baño y de las condiciones en que se lleva a cabo el proceso, desde 1 μm minuto⁻¹ a 1,5 μm minuto⁻¹. En el método presente, la solución utilizada lleva sales de níquel en un rango de 0,8 a 1,4 M (Ni: 58,7 g/mol) y sales de Zinc (Zn: 65,7 g/mol) entre 0,70 M y 0,90 M, a temperatura ambiente. La acidez del baño utilizado se reguló en un pH igual a 3.

La agitación de la solución ayuda a la incorporación de las partículas en el recubrimiento y mejora la transferencia de materia (Zn-Ni y partículas al electrodo), y se lleva a cabo preferentemente mediante un agitador de movimiento paralelo, del extremo izquierdo al derecho del cátodo, a una velocidad en un rango de 1 cm/s y 10 cm/s.

En relación a los tiempos de electrodeposición, los mismos varían entre 5 y 30 minutos, para una corriente aplicada de 2A a 6A y para un área del cátodo de 50 cm². Por supuesto, que independientemente de los valores de la corriente y el área del cátodo, la densidad de corriente, debe estar comprendida en el rango indicado de 8 a 26 Adm⁻². Los tiempos de electrodeposición se eligen según el uso al que va a ser sometido el material (atmósfera con clima rural, industrial o salina) porque como se sabe, mayores son los requerimientos para el material, mayores deben ser los espesores y por lo tanto, mayor es la resistencia del material obtenido. Esto es así porque, en general, las propiedades de protección, son dependientes del espesor.

De las figuras aportadas en la presente solicitud, puede observarse que los depósitos de Zn-Ni obtenidos sin la presencia de CSi (Figura 1a y 1b) son menos rugosos que los obtenidos cuando hay CSi en la solución (Figura 1 c, d, e, y f). La mayor rugosidad muestra claramente que las partículas de CSi están modificando las condiciones de nucleación y crecimiento del depósito de Zn-Ni. En términos de resistencia a la corrosión no son deseables los depósitos rugosos, pero el aumento en el porcentaje de Ni puede compensar esta deficiencia.

En la figura 1b se observa la efectiva incorporación de la partícula de CSi al depósito. El espectro con el análisis semicuantitativo, da un pico más alto de Si por la presencia del CSi y los picos del depósito de Zn y Ni.

En la figura 4, se observa la topografía obtenida del recubrimiento para el análisis de una zona de 30 micrones x 30 micrones, donde la altura del pico es de unos 200 nanómetros y corresponde al recubrimiento en corte.

En las fotografías de las figuras 5 y 6 se ve la microestructura del recubrimiento, en la vista transversal en Microscopio Óptico, muestra una distribución de las partículas, pareja y muy distinta, según que las partículas sean de carburo de silicio o de alúmina.

En las figuras 5 y 6 se ve además que las microestructuras obtenidas en el recubrimiento son bien diferentes, lo que sugiere diferentes aplicaciones. Las muestras de acero para el caso de los recubrimientos de las figuras 5 y 6, se prepararon recubriendo con

Zn-Ni electrolizando a 16 Adm^{-2} durante 30 minutos con partículas de CSi o Al_2O_3 . Luego, se incluyeron en resina epoxi, de modo que una sección transversal de la muestra con el recubrimiento pueda verse o analizarse al microscopio. Para ello tiene que quedar perpendicular a la mesa de trabajo y bien pulida.

Respecto de la figura 7 se observa que en todo el rango de densidades de corriente estudiado, es mayor el porcentaje de níquel en los recubrimientos, con partículas de CSi y de Al_2O_3 respecto del caso sin partículas.

En la figura 8, las durezas aumentan para mayores cantidades de partículas de CSi o de Al_2O_3 en el baño, a todas las densidades de corriente "j" y a cada "j" respecto del caso sin partículas en el recubrimiento, ocurre lo mismo que con el contenido de níquel.

La figura 9 muestra las figuras del contenido de las partículas CSi o de Al_2O_3 en el recubrimiento en función de las densidades de corriente j, para 20 g/l o 60 g/l de las partículas en el baño.

En la figura 10 se midieron los espesores para comprobar si se modificaban cambiando la concentración y el tipo de partículas utilizadas. La variación máxima del espesor es de 2 micrones cada 30 micrones en todo el rango estudiado.

En la figura 11, el diámetro del círculo es proporcional a la resistencia del material, indicando que el Zn-Ni tiene un diámetro mayor, lo que implica que tiene mayor resistencia y por lo tanto, es mejor el material.

De la tabla 1 se deduce que el Zn-Ni con sacarina (sin el uso de partículas) es más resistente hasta la corrosión blanca, que cuando no se usa aditivo en la solución de electrólisis. El Zn-Ni cuando se usó sacarina tiene igual resistencia que el Zn cromatizado, con la diferencia que el Zn-Ni es mejor porque no se usa Cr (VI), que es malo para el ambiente.

De la tabla 2, para saber las características de protección del material para cada espesor, se obtienen para Zn-Ni de (5 μm , 10 μm , 20 μm) los valores de RTC (resistencia de transferencia de carga, extraídos de los gráficos de impedancia en solución de NaOH 0,1 N en medio de bórico- borato a pH 9). Asimismo y con el mismo objetivo de caracterizar el material, en cuanto a la protección, se obtienen los valores de la densidad de corriente de corrosión, j_o , para Zn-Ni de (5 μm , 10 μm , 20 μm) a partir de curvas de polarización en la misma solución y se comparan entre sí (ver la tabla 2).

A partir de los diagramas de difracción por rayos X de la figura 12 se observó en los depósitos la presencia de las fases mayoritarias γ de estructura cúbica, η de estructura hexagonal y α -Zn hexagonal en menor proporción.

Con el agregado de partículas se destaca una presencia importante de orientaciones preferenciales o texturas cristalográfica del tipo (330) en la fase γ , los cuales se incrementan con el tiempo de deposición. Asociado al incremento de textura en orientaciones (330), se observó además un incremento de las tensiones residuales compresivas en los depósitos de Zn-Ni debido a variaciones en los parámetros de red de la fase γ . Con el agregado de partículas de alúmina, sumado a la presencia de orientaciones preferenciales (330) en la fase γ , se observa el desarrollo de una fuerte textura asociada con las orientaciones (110) de la fase η en tiempos de deposición menores a 10 minutos.

FORMA PREFERENTE DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A fin de llevar a cabo el método de la presente invención, se utilizó una Celda de 500 ml con electrodos enfrentados y se trabajó en un rango amplio de densidades de corriente. Cada corriente fija se aplicó desde una fuente externa. Los electrodos utilizados fueron un ánodo de níquel puro de unos 25 cm² y un cátodo de acero 1010 con un área de 50 cm², sobre el que se realizó la electrodeposición, lo fundamental es tener en cuenta las densidades de corriente indicadas. El cátodo de acero importado, previamente a la deposición en una celda convencional, tenía una superficie cincada que se trató con ácido clorhídrico 10 % hasta eliminar totalmente el recubrimiento de protección de Zn sobre acero y dejarlo desnudo y libre de óxidos. Luego, el cátodo estaba en condiciones para ser usado. Pueden utilizarse otros materiales como metal de base, por ejemplo, el aluminio. La solución de trabajo contenía sulfato de níquel NiSO₄ 1,36 M y sulfato de zinc ZnSO₄ 0.84 M sin aditivos a pH=3 y se preparó con drogas p.a. marca Merck®. Se agregaron partículas de CSi (diámetro promedio de 9 μ m) en relaciones de masa de CSi/volumen de solución de electrodeposición (gramos por litro) en una celda con concentraciones de partículas de 20 g/l y 60 g/l. La electrólisis fue a temperatura ambiente y se usó una corriente de 6A durante 30 minutos. Se empleó para obtener los depósitos una fuente de corriente en la que se fijó

el valor de la corriente y la diferencia de potencial entre los electrodos era de 10 a 12 V. Se estudió un rango de corrientes entre 8 y 26 Adm^{-2} .

Durante la electrodeposición se agitó la solución con una varilla de la altura del cátodo que se movía a lo largo del cátodo y a una distancia aproximada de 1 cm, que se usó para mejorar la transferencia de materia de la solución a la superficie del electrodo. Al final de la electrodeposición, el cátodo se lavó con agua destilada, se utilizó un baño de ultrasonido en el que se colocaron las muestras, para eliminar las partículas que pudieran quedar en la superficie, se secó con calor y se guardó en desecador hasta el análisis.

Lo más importante es preparar previamente a la electrodeposición, muy bien la superficie, que debe estar limpia y libre de óxidos y aplicar las condiciones de operación correctas en la electrodeposición: densidades de corriente (corriente por unidad de área), la solución que se detalla, con el pH mencionado, y las condiciones de agitación además de la preparación final de la muestra con un buen lavado para que no queden en la superficie del Zn-Ni, las partículas que no se hubieran incorporado al recubrimiento.

Las observaciones de las muestras se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de barrido Philips 505. El análisis se llevó a cabo con la Microsonda dispersiva en energías EDX. El área analizada fue de aproximadamente 20 mm^2 .

Para el análisis de una sección transversal del recubrimiento se prepararon las muestras incluyéndolas en una resina epoxi. Luego se pulió con lija 600 al agua y finalmente con alúmina de 1 μm para eliminar las rayas de pulido, posteriormente se realizaron las fotografías en el microscopio óptico marca Karl Zeiss (Centro de Mecánica de INTI) y el análisis cuantitativo se realizó en una zona de aproximadamente 6 mm^2 , mediante la microsonda dispersiva en energías EDX. Para las mediciones de microdurezas se utilizó un equipo marca Leitz Miniload 2, se usaron las mismas muestras embutidas en epoxi y se midieron las durezas en una sección transversal del recubrimiento.

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 el más duro) y además teniendo en cuenta las durezas esperadas para éste material, se comprobó que la medición era correcta mediante un patrón de referencia. En éste caso se hicieron varias medidas en el entorno de cada punto para asegurar que la medida es correcta.

Del mismo modo, se midieron en cada muestra los espesores y los contenidos % de Ni de Zn – Ni en 5 puntos (5 determinaciones en cada punto) mediante un equipo marca FISCHERSCOPE, modelo XUVM, operado con software FTM Fischer versión 5.5E, según la norma ASTM B568-98 (2009) Centro de Procesos Superficiales-INTI.

Previo a las determinaciones de espesor, el equipo se verificó contra patrones de zinc-níquel sobre acero. Como resultado de cinco mediciones de dicha referencia, se obtuvo un valor promedio de $10,5 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$. La incertidumbre en la medición del espesor de recubrimiento, con el procedimiento empleado, en el rango de espesor medido es de $\pm 1,0 \mu\text{m}$.

Teniendo en cuenta, que los espesores del recubrimiento son de fundamental importancia para lograr mayor resistencia contra la corrosión, se ha optado por la obtención de espesores altos con valores entre 7 y 30 micrones. Por eso, los tiempos de electrodeposición se han elegido entre 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos considerando que se deposita alrededor de 1 a $1,4 \mu\text{m min}^{-1}$. La incertidumbre en la medición del porcentaje de Ni en el rango medido varió entre un $(10 \text{ y } 15 \%) \pm 15\%$ del valor medido.

Luego de llevado a cabo el método de la presente invención se realizaron pruebas para el estudio y caracterización del recubrimiento, a saber:

- Morfología de los depósitos por SEM, Microscopio de Fuerza Atómica AFM y Microscopio Óptico
- Análisis del contenido de Ni en la aleación que se hizo con equipo de fluorescencia XUVM
- Dureza con Microdurómetro Leitz Miniload
- Análisis cuantitativo de CSi y Al_2O_3 en el recubrimiento con Microsonda EDX
- Espesor del recubrimiento. Efecto del CSi contenido en la solución en la variación del espesor.
- Resistencia de Zn y Zn-Ni obtenidos por electrólisis frente a la Corrosión: Medidas de Impedancia figura 11 y por Cámara de Humedad Tabla 1,
- Medidas de Impedancia RTC (diámetro del semicírculo) y corrientes de corrosión j_0 , en muestras con espesores crecientes de: 5 micrones, 10 micrones, y 20 micrones Tabla 2,

- Texturas medidas por Difracción de rayos X, en muestras preparadas variando el tiempo de electrodeposición figura 12 y las figuras 13 (para CSi agregado) y 14 (para Al₂O₃ agregado) que surgen de las figuras de polos en las cuales, los tiempos de deposición son proporcionales a los espesores.

Estos ensayos o pruebas se corresponden con las figuras incluidas en la presente solicitud de patente.

Finalmente, de los resultados obtenidos sobre el recubrimiento llevado a cabo con la presente invención es posible concluir que:

- La microestructura es distinta para el caso del agregado de CSi o de Al₂O₃, lo que sugiere distintas aplicaciones (ver figuras 1a, 1b, 1c, 5, 6). Las partículas, efectivamente se incorporan al depósito (ver microestructura del depósito, por microscopía MEB y el espectro correspondiente obtenido por microsonda). Las figuras 2, 3 aclaran aún más como son las morfologías y microestructuras de los recubrimientos depositados. La figura 4 muestra la topografía del recubrimiento para el caso de una muestra de 30 micrómetros por 30 micrómetros, donde la sección transversal es de unos 200 nm.
- En la figura 7, el contenido de Ni en la aleación aumenta con el agregado de partículas de CSi o de Al₂O₃ en todo el rango de densidades de corriente. También aumenta con la concentración de partículas en el baño a cada densidad de corriente.
- El Zn-Ni con partículas es más resistente contra la corrosión que el Zn-Ni sólo (en ausencia de partículas) porque es mayor el contenido de Ni en el recubrimiento ver la figura 7.
- El Zn-Ni es más resistente contra la corrosión que el Zn sólo (ver figura 11) porque es mayor el diámetro medido por impedancia del Zn-Ni que el diámetro medido para el Zn sólo. El Zn-Ni y el Zn cromatizado duran igual, comparados considerando las horas hasta la corrosión blanca en cámara de humedad (ver tabla 1).
- El agregado de partículas produce un material más duro, ver las mediciones de dureza, figura 8 y resistente contra la corrosión, figura 7.
- La cantidad de partículas incorporada al depósito depende del tipo de partículas y de la concentración de partículas en el baño, y es aproximadamente constante a

altas densidades de corriente, y a partir de cierta densidad de corriente “j”, (ver la figura 9).

- Los espesores varían muy poco con la densidad de corriente y con el tipo de partícula y en todas las condiciones estudiadas, lo cual es muy importante, dado que en igual tiempo de electrólisis (30 minutos), no varía la protección del recubrimiento, (ver figura 10).
- En el caso del Zn Ni es mayor el diámetro del material para el Zn-Ni respecto del valor obtenido para el Zn sólo, (ver figura 11).
- A partir del espesor de 10 micrones de Zn-Ni da valores mayores de RTC (porque es mejor el material) y son menores los valores de densidades de corriente de corrosión j_0 (ver la tabla 2).

En cuanto a las texturas a partir de espesores de 10 micrones, se puede decir que se modifican con el tipo de partículas agregadas. Por ejemplo, se refuerzan las texturas γ 3,3,0 con CSi (figura 13) y se desarrollan texturas η 1,1,0 (figura 14) para el caso del agregado de alúmina.

- El proceso es factible debido a que no contamina. El costo no es tan alto en relación al producto que se obtiene. Revistas Galvanotechnik de 2010.
- El Zn-Ni puede reemplazar al Zn más cromatizado, ver tabla 1.
- No se debe usar el cromatizado porque se hace a partir de solución de Cr (VI) que es cancerígeno y malo para el ambiente.
- El Zn-Ni reemplaza a otros materiales como el Zn, el Zn cromatizado, el Ni electroless, y el Cd.


Alicia Isabel López
Agente de la Propiedad Industrial
Matrícula N° 2013
Of. Propiedad Intelectual
Disposición 367/2009
INTI-Gerencia General Operativa

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito y representado la naturaleza y alcance de la invención y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de exclusivo derecho y propiedad:

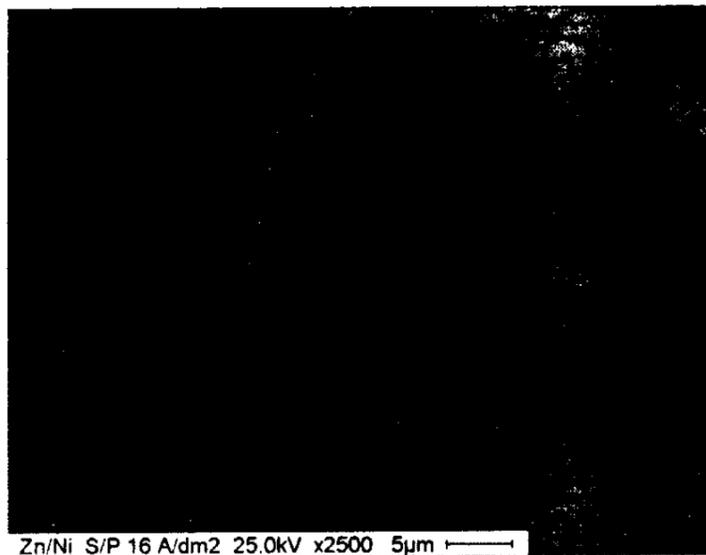
1. Método de electrodeposición de una aleación de Zn-Ni con partículas cerámicas de Carburo de silicio o Alúmina, aplicado en la generación de un recubrimiento, siendo la velocidad de deposición comprendida entre $1 \mu\text{min}^{-1}$ y $1,5 \mu\text{min}^{-1}$, **caracterizado por** comprender:

- llevar a cabo una deposición galvanostática, a corriente constante, en donde el rango de densidades de corriente de trabajo se ubica entre 8 Adm^{-2} a 26 Adm^{-2} ; utilizando un baño ácido conteniendo sales de Níquel en un rango de 0,8 a 1,4 M (Ni: 58,7 g/mol) y sales de Zinc (zn:65,7 g/mol) entre 0,70 M y 0,90 M, a temperatura ambiente; y
- mantener dicho baño en agitación.

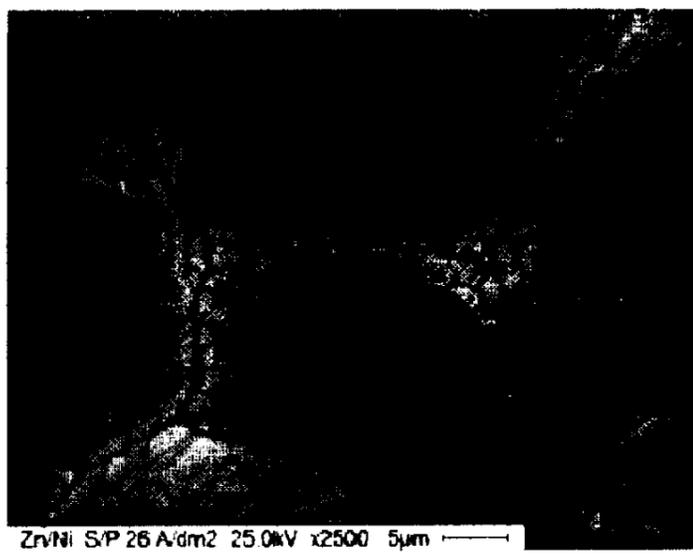
2. Método de electrodeposición de una aleación de Zn-Ni con partículas cerámicas de carburo de silicio o Alúmina, aplicado en la generación de un recubrimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicha agitación se realiza un agitador de movimiento paralelo, del extremo izquierdo al derecho del cátodo, a una velocidad en un rango de 1 cm/s y 10 cm/s.

3. Método de electrodeposición de una aleación de Zn-Ni con partículas cerámicas de carburo de silicio o Alúmina, aplicado en la generación de un recubrimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de deposición galvanostática tiene una duración de entre 5 y 30 minutos, para una densidad de corriente aplicada de 8 a 26 Adm^{-2} .

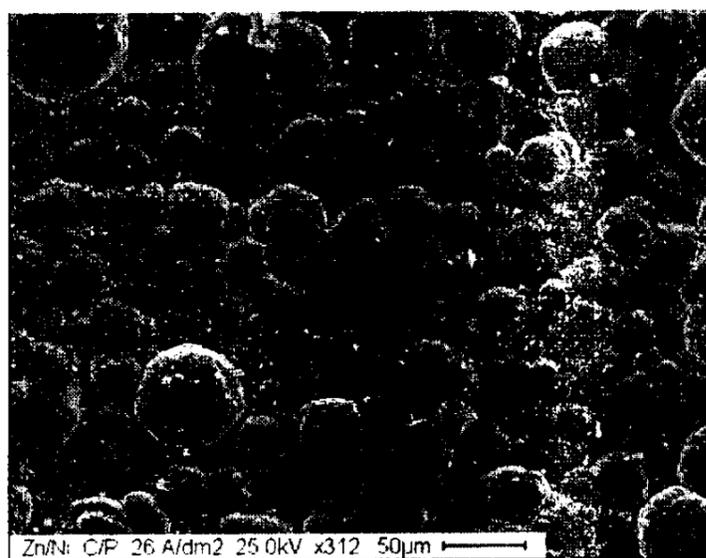
4. Método de electrodeposición de una aleación de Zn-Ni con partículas cerámicas de carburo de silicio o Alúmina, aplicado en la generación de un recubrimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el pH del baño ácido es 3.



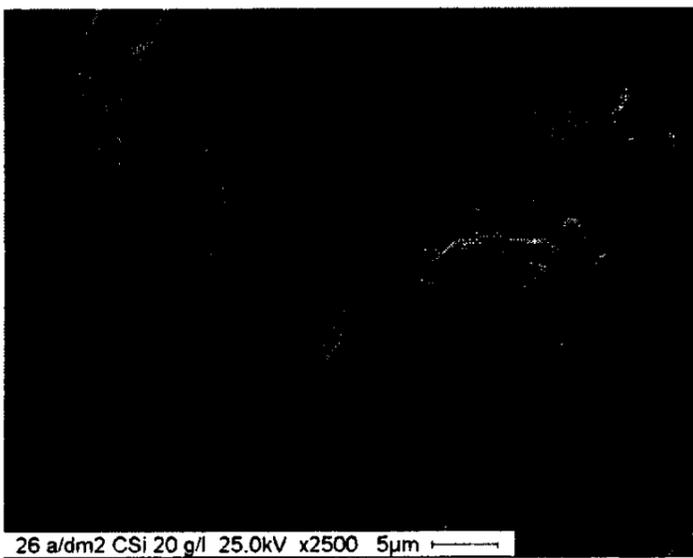
(a) $j = 16 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 0$



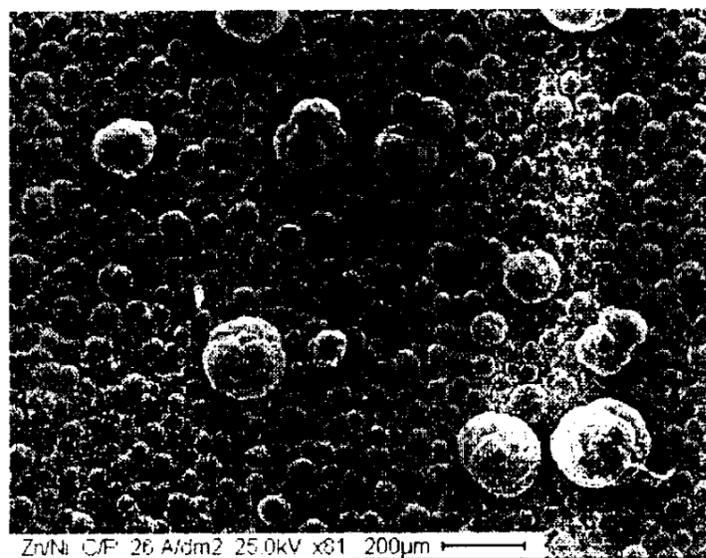
(b) $j = 26 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 0$



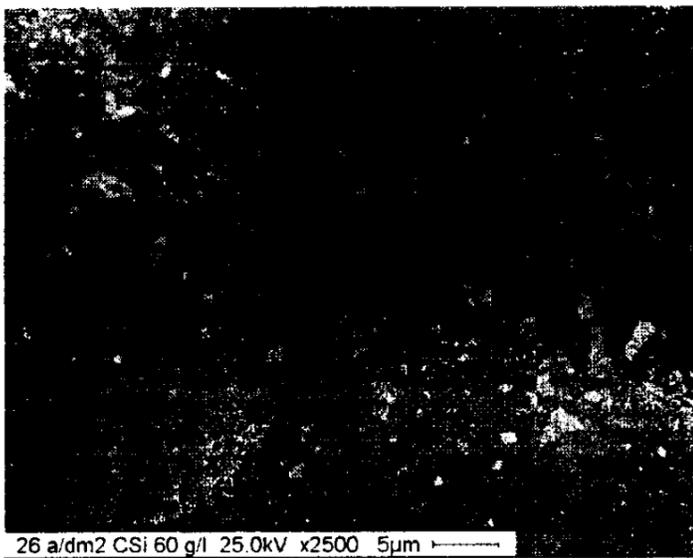
(c) $j = 26 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 20 \text{ g L}^{-1}$



(d) $j = 26 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 20 \text{ g L}^{-1}$



(e) $j = 26 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 60 \text{ g L}^{-1}$



(f) $j = 16 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 60 \text{ g L}^{-1}$

FIG. 1a

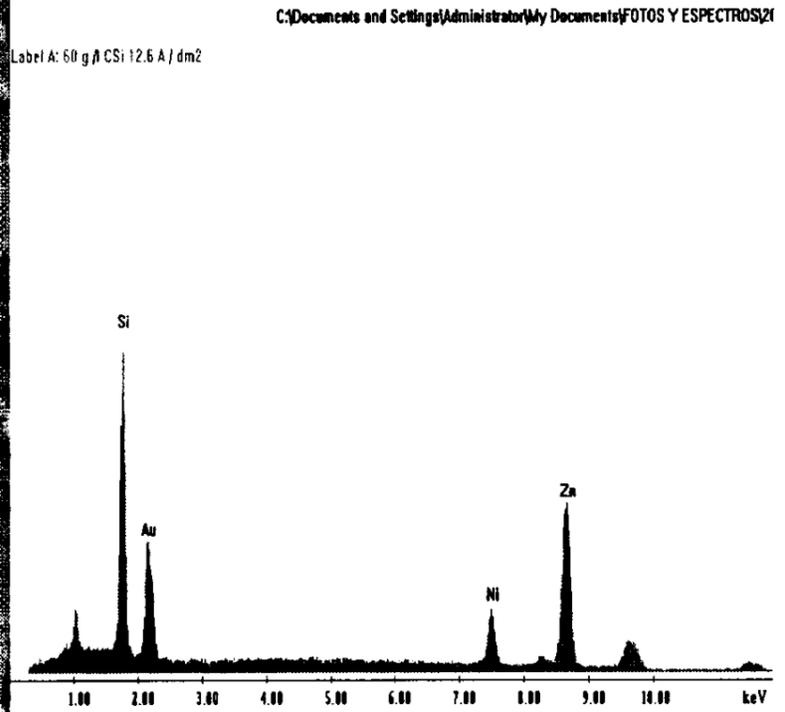
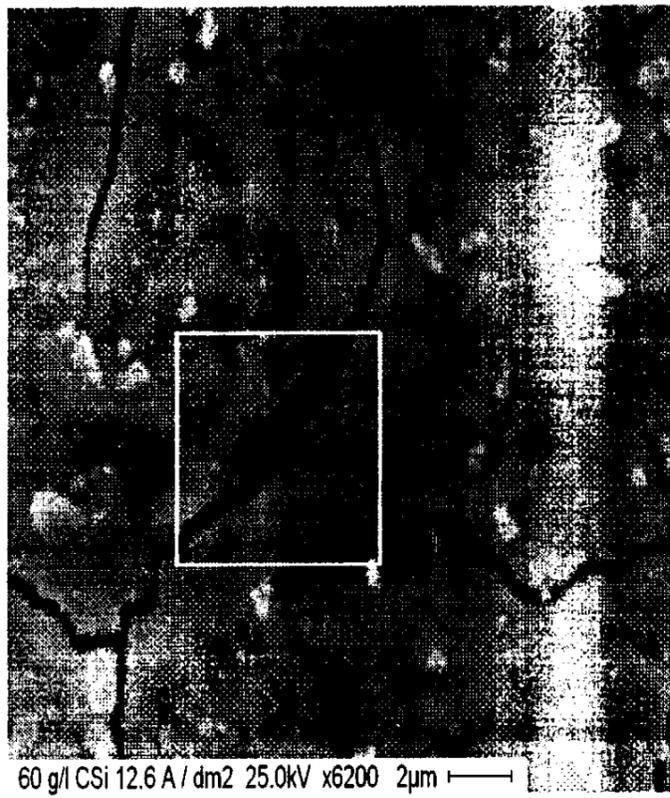


FIG. 1b

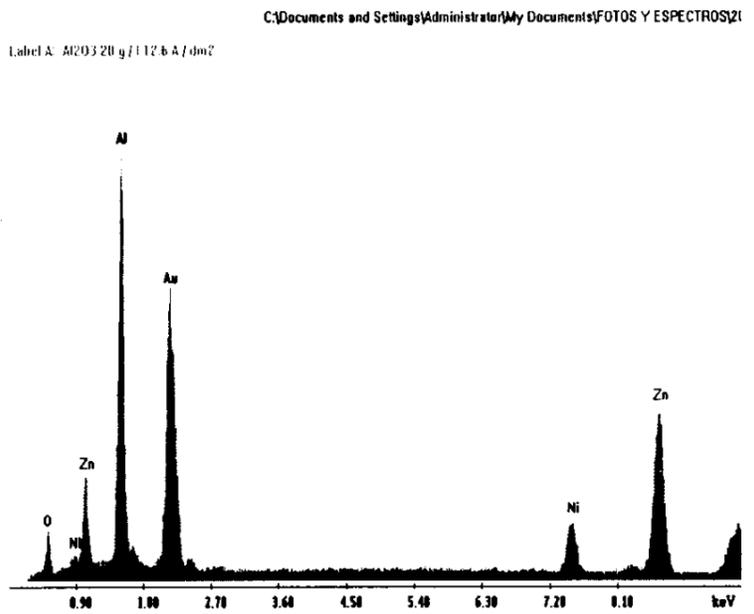
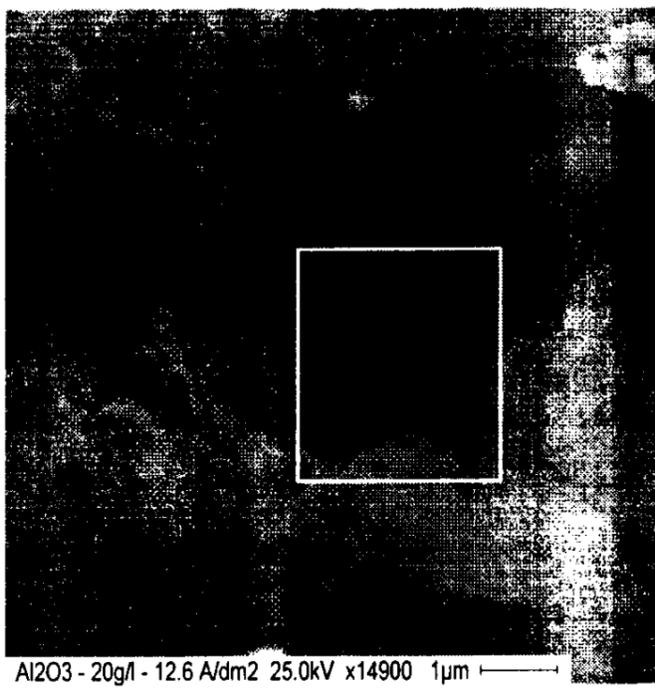


FIG. 1c

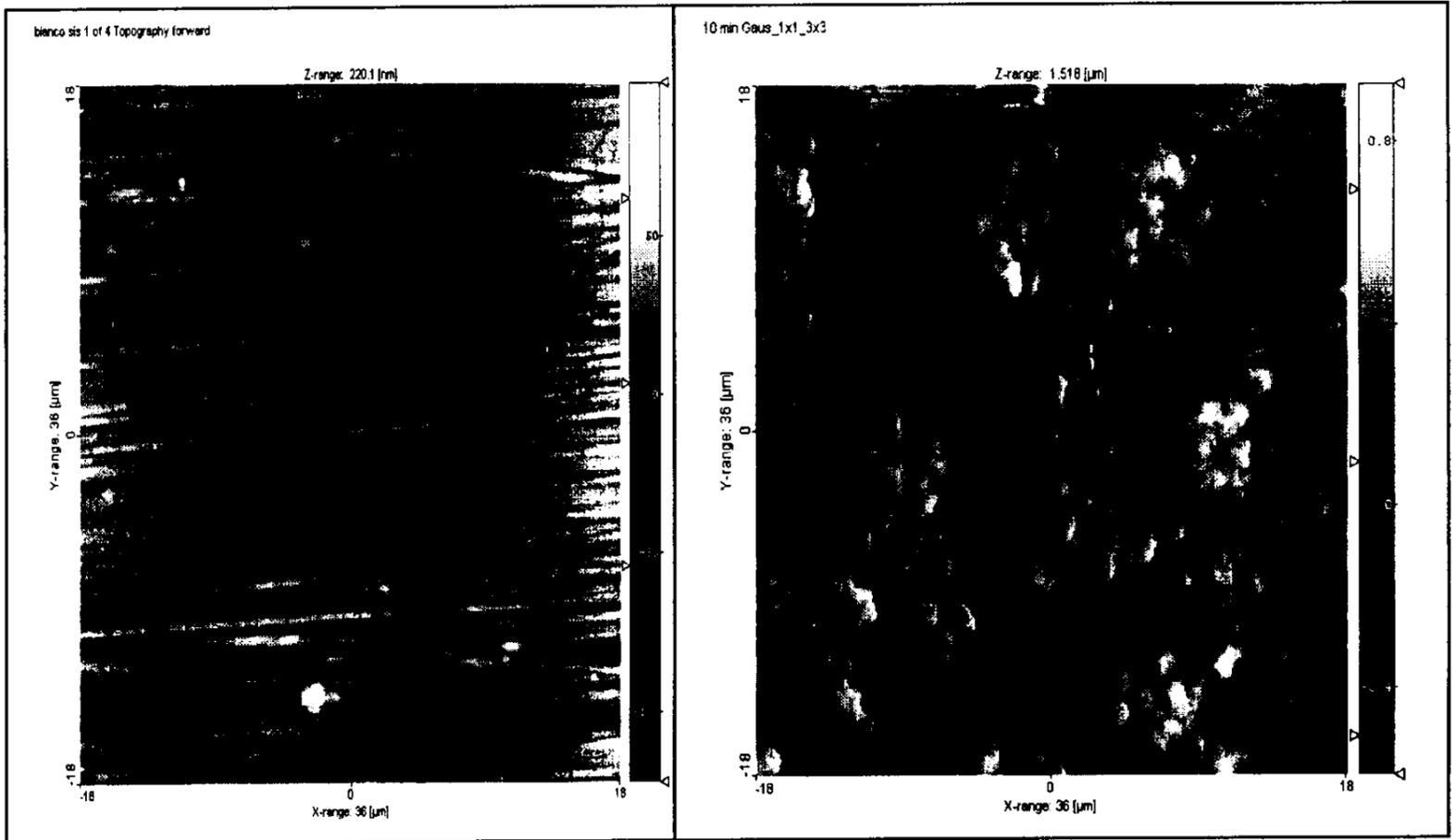


FIG. 2



FIG. 3

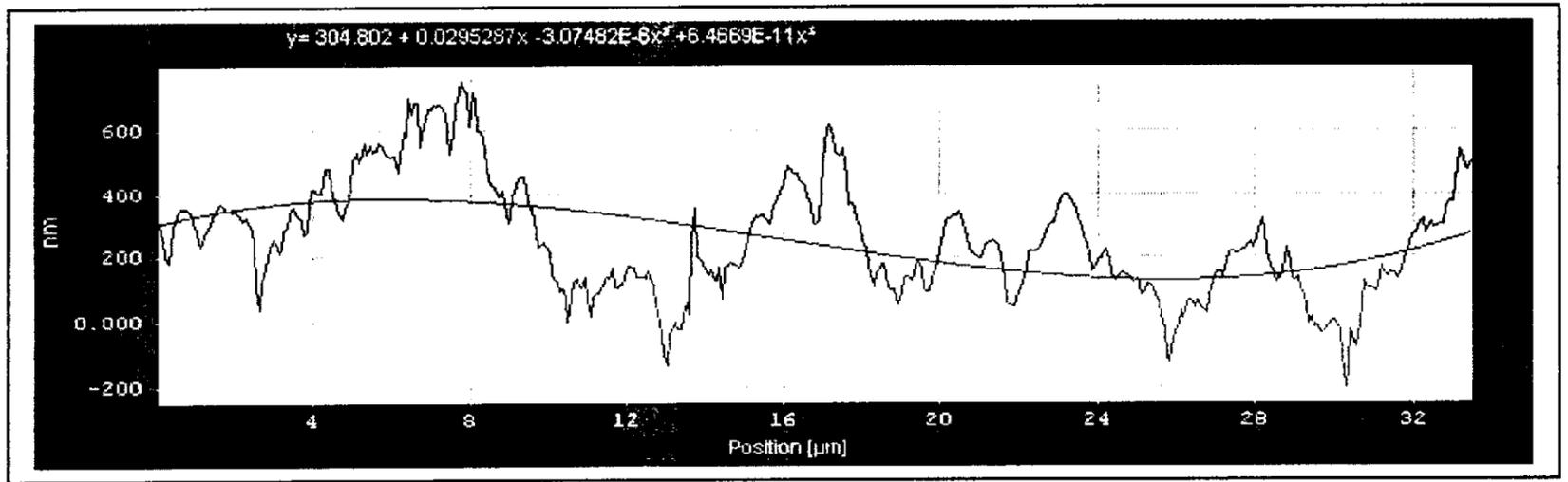


FIG. 4

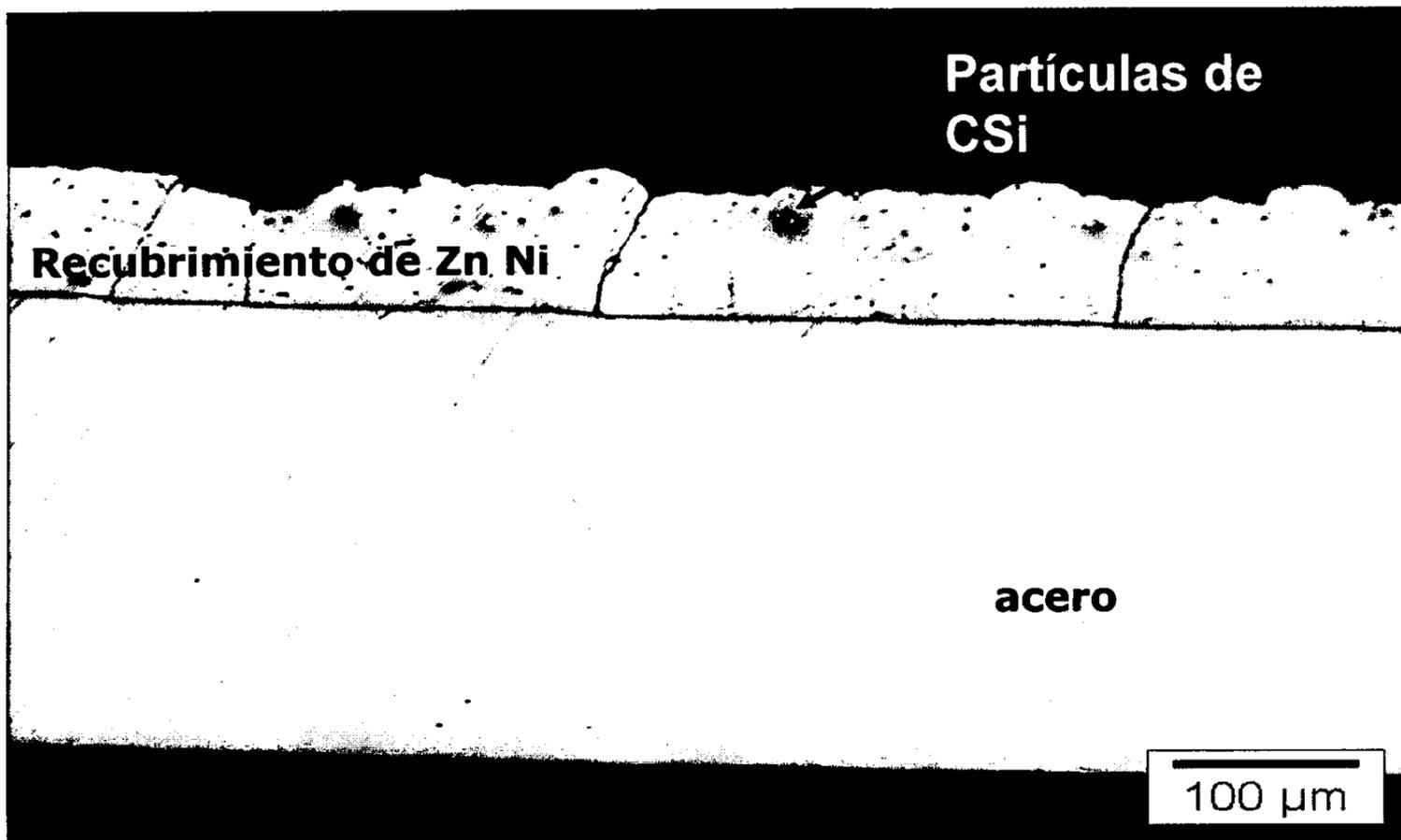


FIG. 5

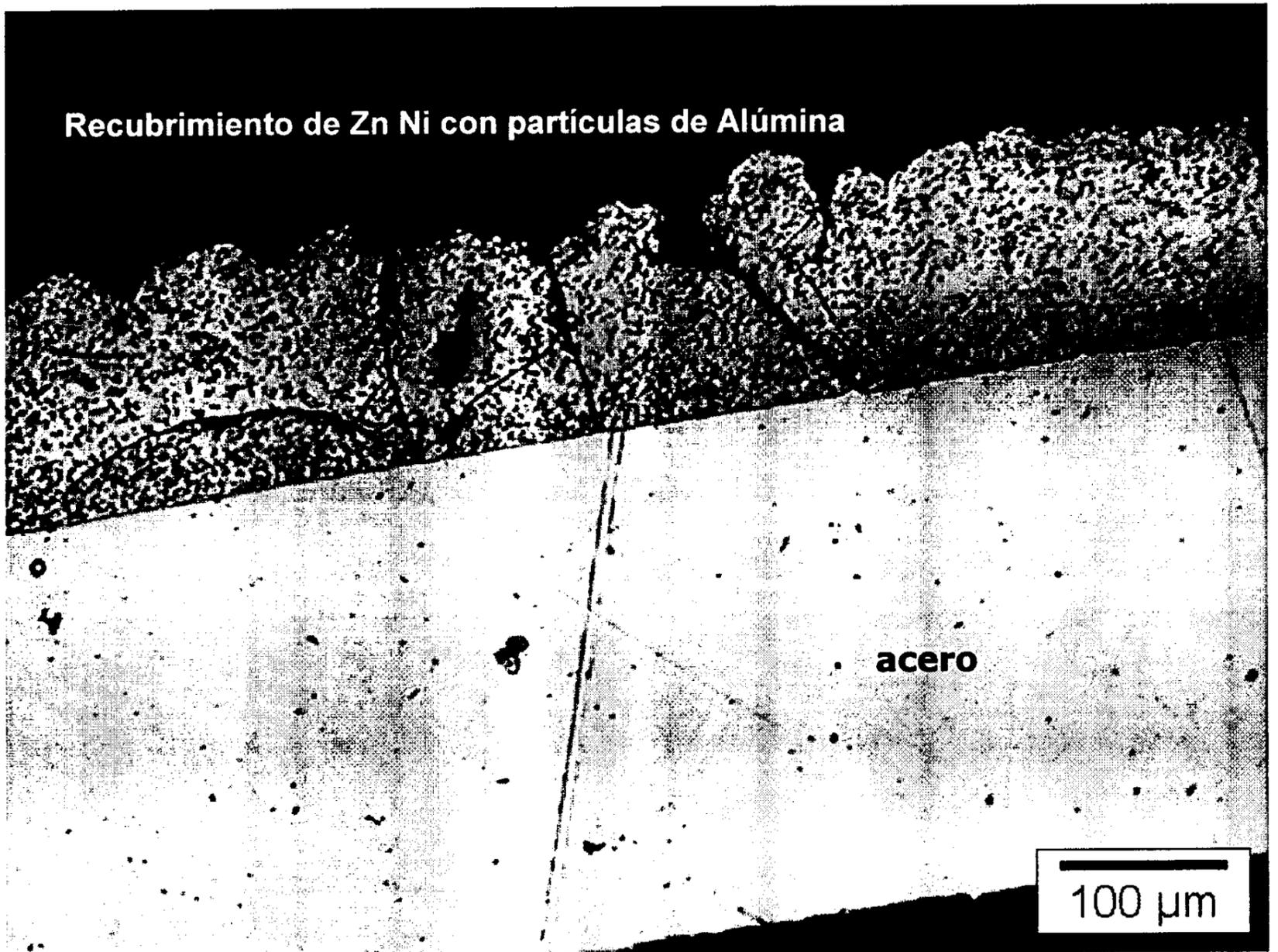


FIG. 6

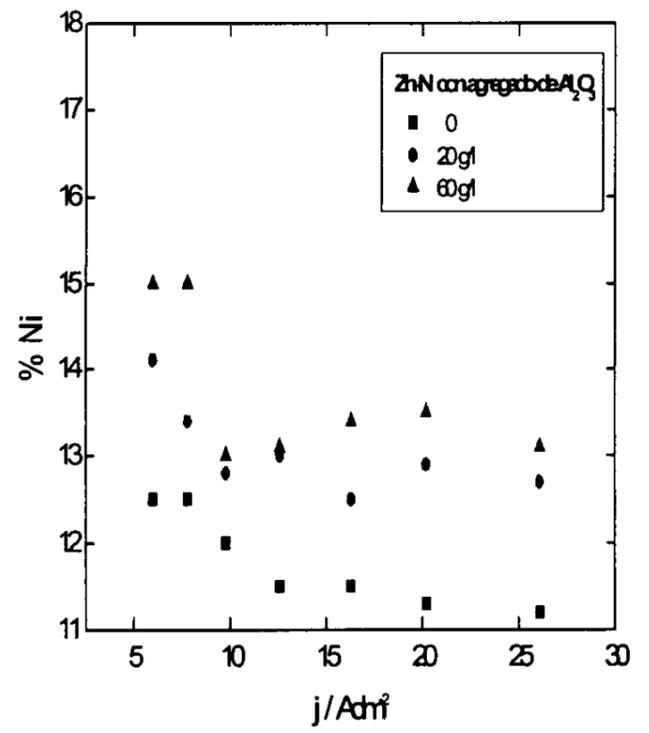
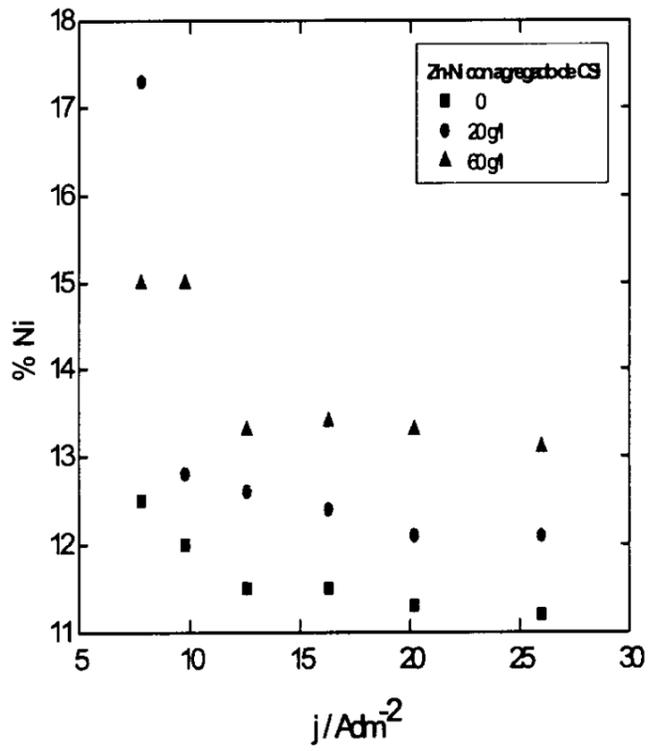


FIG. 7

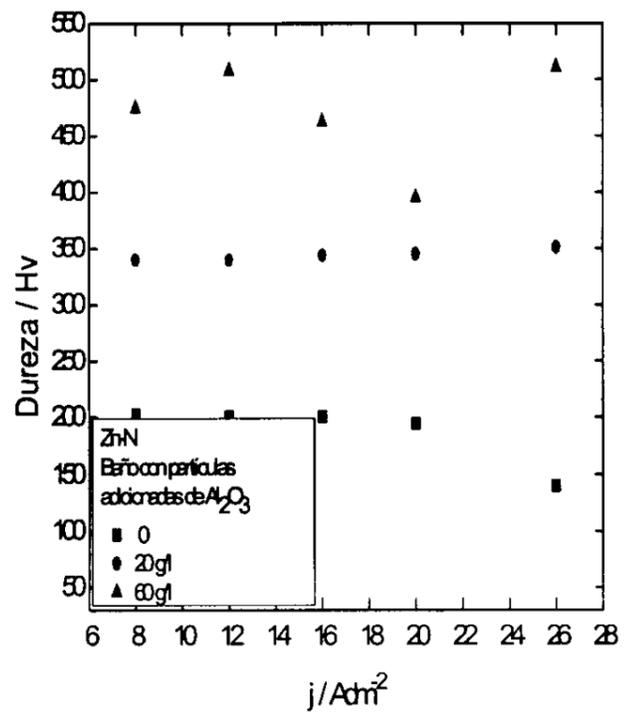
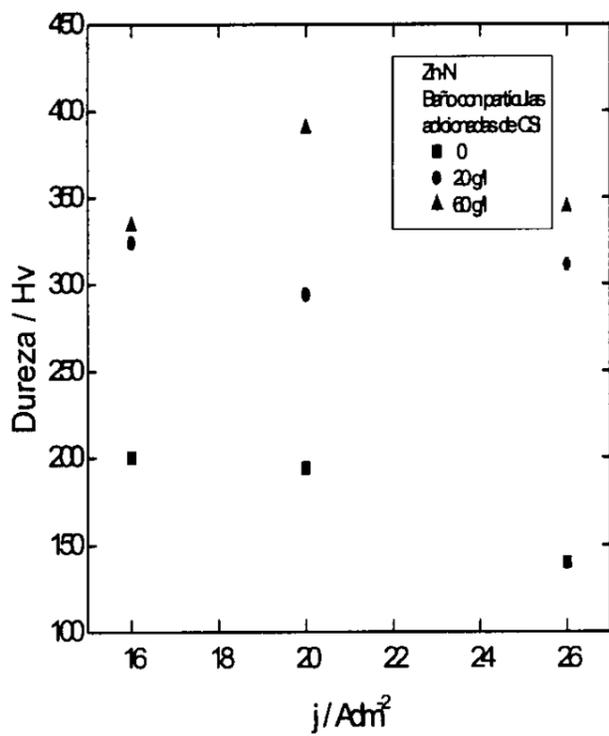


FIG. 8

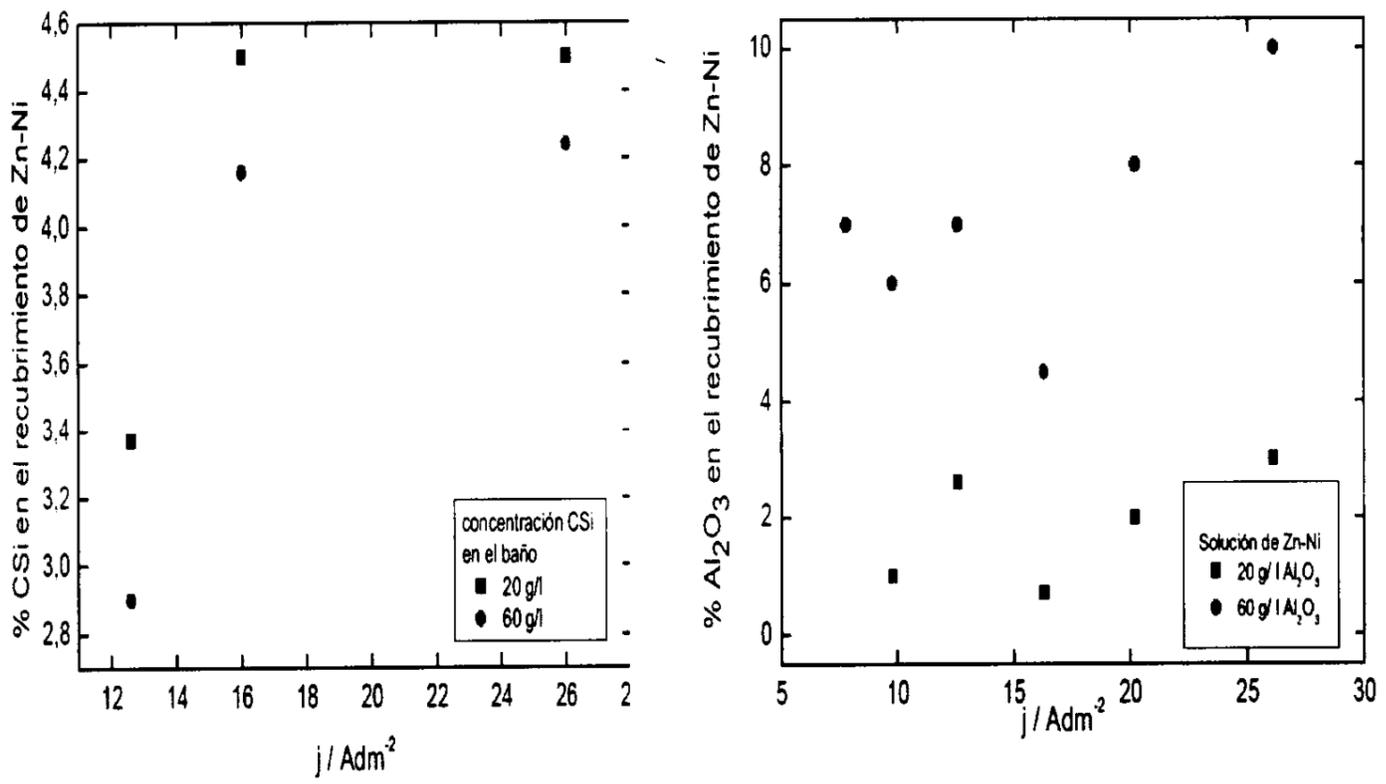


FIG. 9

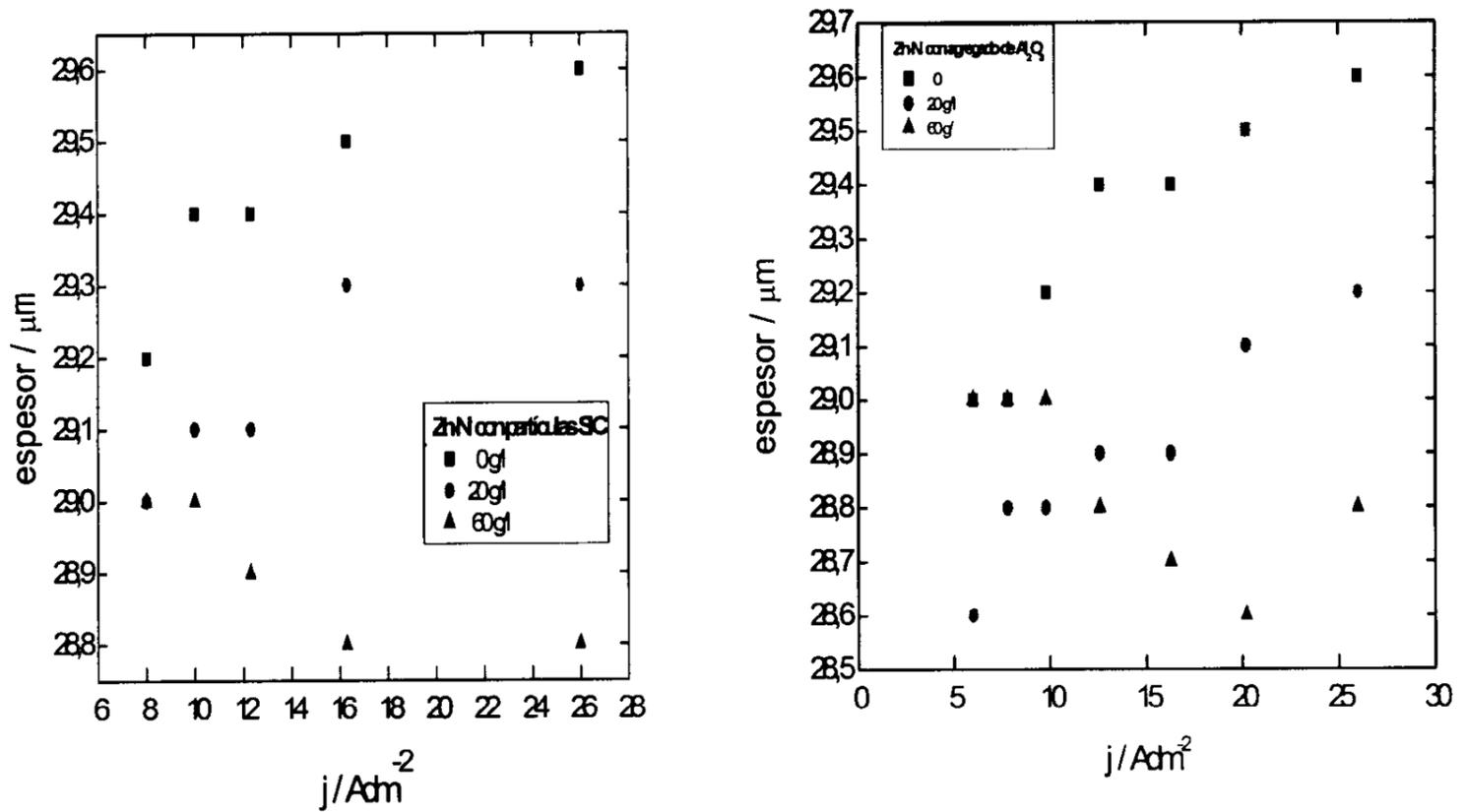


FIG. 10

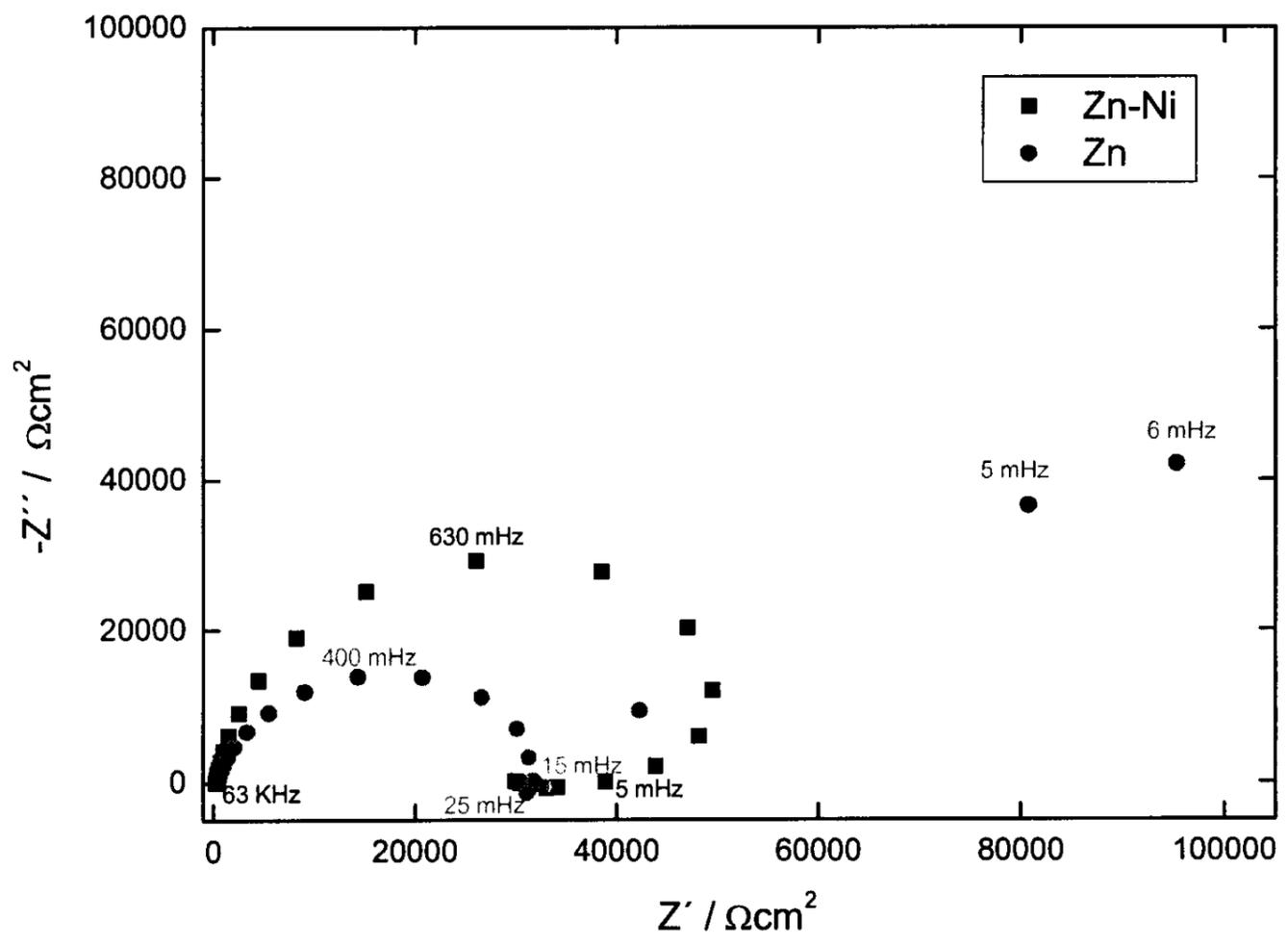


FIG. 11

Material	Espesores promedio en micrometros	Características	Probeta N°	Horas hasta la corrosión blanca
Zn-Ni	10	Recubrimiento con aditivo sacarina 3x10-5 M	1	455
	11		1'	406
	11.6		2	406
	11.4		2'	455
	9.7	Recubrimiento sin aditivo	3	336
	9.8		3'	264
	8.96		4	264
	8.63		4'	264
Zn	3.9(5')-4 (5)	Recubrimiento sin aditivo	5'	168
	2.8		6	264
	2.6		6'	264
Zn	10,3	Cromatizado	7	455
	10,5		7'	480
	10,2		8	No presentó

*El ensayo se hizo en cámara de humedad a T = 45 °C al 100 % de humedad

Tabla 1

E μm	RTC Ω	RTC Ω	RTC Ω	J ₀ μAcm ⁻²	J ₀ . μAcm ⁻²	J ₀ μAcm ⁻²
	Sin partículas	Con CSi	Con Al ₂ O ₃	Sin partículas	CSi	Al ₂ O ₃
5	4000	10000	7000	1,2	20	18
10	2000	13000	20000	1,9	1,5	1,0
20	5200	6300	7500	4,0	4,0	1,0

Tabla 2

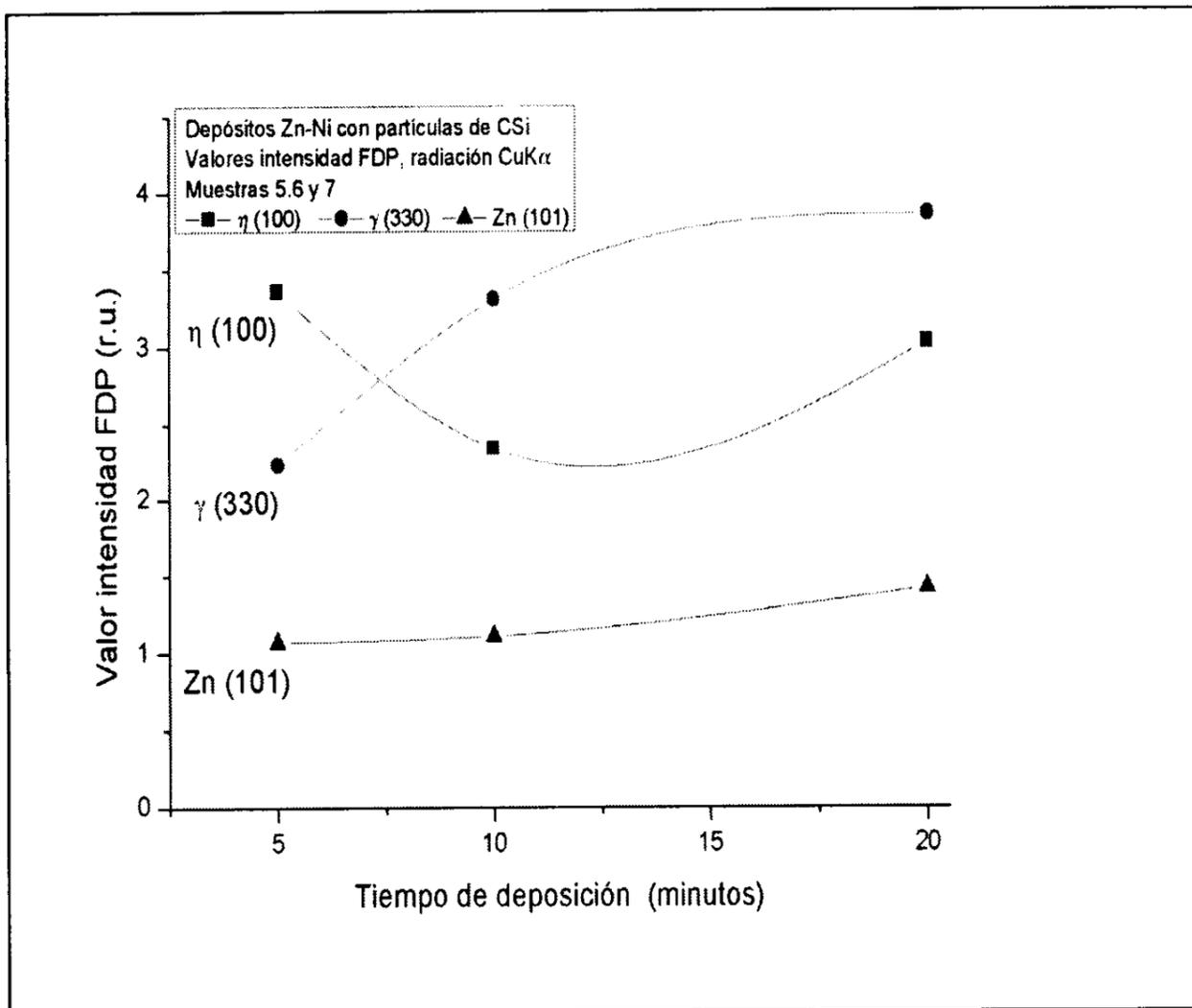


Fig. 13

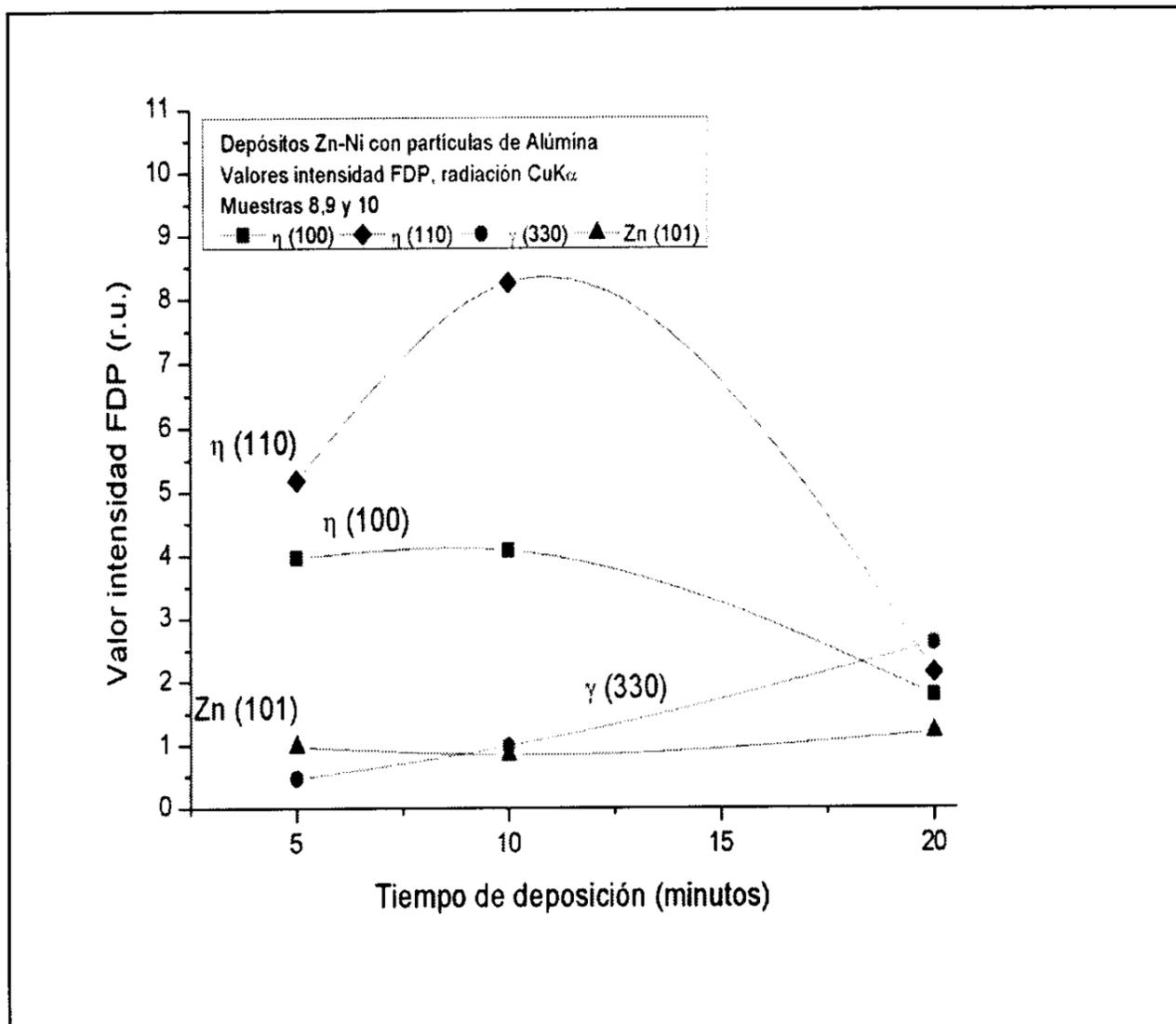


Fig. 14



REPÚBLICA ARGENTINA

(10) PATENTE DE INVENCION

(11) RESOLUCION NUMERO: AR087066B1

(--) DISPOSICION GDE NUMERO: DI-2022-189-APN-ANP#INPI

(24) FECHA DE RESOLUCION: 28/04/2022

(--) FECHA DE VENCIMIENTO: 05/07/2032

(21) ACTA NUMERO: P20120102435

(22) FECHA PRESENTACION:05/07/2012

(51) INT.CL.7 : C25C 1/00

(30) PRIORIDAD CONVENIO DE PARIS

(54) TITULO :MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE UNA ALEACIÓN DE ZN-NI CON PARTÍCULAS CERÁMICAS DE CARBURO DE SILICIO O ALÚMINA, APLICADO EN LA GENERACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO.

(71) TITULAR :

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL -INTI-.

---- CON RESIDENCIA EN :

LEANDRO N. ALEM 1067, PISO 7 CABA, Provincia de Buenos Aires (C1001AAF), País AR

(74) AGENTE :2013