

CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ZINC Y ZINC-NÍQUEL CON CROMATIZADO DE Cr^{3+} OBTENIDOS INDUSTRIALMENTE EN MEDIO ALCALINO NO CIANURADO

CHARACTERIZATION OF ZINC AND ZINC-NICKEL COATINGS WITH CHROMATIZED WITH Cr^{3+} OBTAINED IN NON-CYANIDE ALKALINE PLATING

Zulema Mahmud¹, Gabriel Gordillo², Cristóbal Valentini¹, Carlos Ferreyra³, Norma Míngolo⁴

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

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

(3) Ardám SA, Lomas del Mirador, Buenos Aires - Argentina

(4) Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA, Av. Gral. Paz y Constituyentes, San Martín, Pcia. de Buenos Aires - Argentina
(e-mail: zulema@inti.gob.ar)

Recibido: 21/09/2017 - Evaluado: 11/11/2017 - Aceptado: 10/01/2018

RESUMEN

Se estudió el efecto del cromatizado, por ser un recubrimiento de conversión utilizado para lograr mayor protección sobre infinidad de recubrimientos metálicos. Se hace por inmersión del recubrimiento de Zn o ZnNi en la solución acuosa de cromatizado que contiene sales de Cr^{3+} (cromatos de sodio y de potasio). Los estudios de caracterización se han realizado por SEM, EIS, Curvas de Polarización, Espesores y Contenidos de Ni que se midieron por Fluorescencia (FRX). Los resultados y conclusiones relevantes con cromatizado Cr^{3+} indican que los contenidos de Ni aumentan a ~16%, los potenciales se desplazan a valores más positivos o nobles (100 mV) y las corrientes de corrosión son menores. Los porcentajes de Ni son mayores con Cr^{3+} , porque se produce disolución del metal de base y ocurre luego la formación de una película barrera con cromo, más protectora. La fase γ , que es típica del ZnNi, se intensifica con cromatizado.

ABSTRACT

The effect of chromatization as it is a conversion coating used to achieve greater protection over an infinity of metallic coatings, was studied. It is made by immersing the Zn or ZnNi coating in the aqueous chromatized solution containing Cr^{3+} salts (sodium and potassium chromates). The characterization studies were carried out by SEM, EIS, polarization curves, thicknesses and Ni content that were measured by Fluorescence (FRX). The relevant results and conclusions with chromatized Cr^{3+} indicate that the contents of Ni increase to ~16%, the potentials move to more positive or noble values (100 mV) and the corrosion currents are lower. The coatings were characterized by XRD in Zn and ZnNi. The peaks obtained in the presence of Chromatized corresponds to the formation of Cr compounds and γ phase typical of ZnNi is intensify.

Palabras clave: recubrimientos, cromatizado, DRX, corrosión

Keywords: coatings, chromate, XRD, corrosion

INTRODUCCIÓN

La película denominada CCCs (*Chromate Conversion Coatings*) permite lograr una mayor protección contra la corrosión del recubrimiento metálico (cincado, aleaciones de Zn y otras). Kulinich *et al.* (2007), estudiaron el mecanismo de "nucleación y crecimiento del CCCs" de cromatizado amarillo sobre aleaciones de aluminio, para ello, se hicieron estudios por SEM (Auger y Raman), donde planteaban que al inicio se forman halos en los que se deposita el Cr, en zonas, donde por una diferencia de potencial se establece una reacción electroquímica. La deposición del Cr^{3+} según explicaban comienza luego, con el recubrimiento de conversión (cromatizado) observando por la técnica Auger, que el Cr se deposita con una distribución constante a lo largo de toda la superficie y no en zonas localizadas, y que lo hace en una relación constante de Cr/Al. Por ejemplo, en cromatizado amarillo sobre Al, observaban dos capas, la primera de Cr, próxima a la superficie de aleación de Al, donde la relación de Cr^{3+}/Al es 0,5 y luego, otra capa de Cr, que crece y lo hace en una relación Cr/Al igual a 2.

Beltowska-Lehman *et al.* (2002), han investigado al ZnNi en medio de sulfatos citratos explicando la resistencia a la corrosión y su relación con el % de Ni en la aleación. Indicaban que prácticamente cuando el porcentaje de Ni aumenta, disminuyen las corrientes de corrosión. Sin embargo, para contenidos de Ni menores, encontraron que el material era igualmente resistente a la corrosión y relacionaron el hecho entre % Ni, con la composición de las fases presentes en la superficie (en este caso una única fase η hexagonal que depende del medio de electrodeposición (por la presencia de citratos).

Gigandet *et al.* (1997), investigaron cromatizados de color negro, por su importancia en el campo de la industria automotriz, y otras industrias. Estudiaron el mecanismo de formación del color negro en los recubrimientos de conversión.

Sohi y Jalali (2003), han investigado el comportamiento contra la corrosión en aleaciones de ZnNi electrodepositadas sobre chapas de acero usando niebla salina neutral. Estudiaron el desempeño de muestras de ZnNi con composiciones de Ni variando hasta 28%, registrando horas hasta la corrosión blanca vs %Ni y horas hasta la corrosión roja vs %Ni (para muestras de ZnNi, ZnNi con cromatizado amarillo, y ZnNi con cromatizado verde) encontrando que dan mayor protección las de ZnNi con cromatizado verde con 13 % de Ni, y que la protección del ZnNi con cromatizado amarillo (Ni 13%) es mayor que la del ZnNi sin cromatizado. Los resultados que han obtenido con cromatizado de ZnNi con 13 % de Ni tenían protección mayor y del orden de 3 ó 4 veces que para el caso del recubrimiento sin cromatizado. Los estudios fueron hechos comparando ZnNi con ZnNi cromatizado: cromatizado azul y cromatizado verde y analizaron las microestructuras por SEM. Describieron las microestructuras en el ZnNi con altos contenidos de Ni en la aleación, con granos pequeños y redondeados, que según el diagrama de fases, está constituido por una única fase γ , lo que es favorable, en el sentido de la protección (no se forman celdas locales, entre las distintas fases). Compararon microestructuras por SEM del ZnNi con cromatizado amarillo y verde, explicando que en cromatizado verde, es menor el tamaño de grano y son menores los tamaños de los "micromicrocracks", respecto de los micromicrocracks en cromatizados amarillos. Indicaban que los micromicrocracks son por el "stress" que generan los cromatos después del proceso de secado. Sin embargo, estos pequeños microcracks corresponden a muestras con altos contenidos de Ni. En las aleaciones de ZnNi siempre se busca un alto contenido de Ni, pues se sabe que se forman capas barrera que ofrecen mayor protección.

Zhang (1996), presenta el circuito posible que ajusta al comportamiento del recubrimiento de Zn aplicado sobre distintos substratos en varios medios de disolución, dando ejemplo de varios medios, cual es el mecanismo de reacción posible y el diagrama de Nyquist tentativo. Según este autor, cada sistema con su diagrama de Nyquist, puede ajustarse por dos circuitos eléctricos RC en serie, que pueden representarse de la siguiente manera: $R1[(R2C1)(R3C2)]$, donde R1 es la resistencia de la solución en ohm, R2 es la resistencia del Zn o del ZnNi y R3 es la resistencia del cromatizado.

Mahmud *et al.* (2016), midieron la impedancia, utilizando dos circuitos RC como postula Zhang (1996), utilizando 2 circuitos, uno para el recubrimiento y otro para el sustrato. Usando el modelo de Bouckamp, para el ZnNi con cromatizado en medio bórico borato pH 9,2. La capacidad medida era de $20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ para el comportamiento del ZnNi solo, expuesto al bórico borato pH 9,2. El valor de la capacidad C2, en el circuito de ajuste para ZnNi + Cr^{3+} en bórico borato obtenido fue de $90 \mu\text{Fcm}^{-2}$, valor elevado porque el área expuesta es muy alta, aumenta de $20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ a $90 \mu\text{Fcm}^{-2}$ con cromatizado a muy bajas frecuencias o altos tiempos de exposición.

Mahmud (2016) y Mahmud *et al.* (2015), analizaron el ZnNi con partículas y aditivos, obtenidos galvanostáticamente en medio ácido. Estudiaron la disolución, en varios medios, para determinar la resistencia a la corrosión. En éste sentido, hallaron por EIS, que en el ZnNi con partículas de CSi, aumenta de 900Ω (sin partículas) a 25000Ω (con CSi). El ZnNi con CSi, tenía valores de porcentaje de Ni altos en la aleación (17 y 19 %), que como se sabe el material con alto Ni es noble. En estas condiciones, de alto Ni, para las mismas muestras, aumentaba 30 veces la resistencia de transferencia de carga del material. En muestras producidas a 8Adm^{-2} 10 min a 30°C con CSi, la fase γ (3,3,0) está presente y se intensifican las texturas con CSi. Los valores medidos en unidades arbitrarias, pasan de 1300 (sin partículas) a 1800 (con CSi) cuando la composición es la fase γ , típica del ZnNi que se intensifica por DRX. Han atribuido la mayor intensidad de texturas, a una mayor resistencia del material, por estudios complementarios por otras técnicas. Mahmud (2014), demostraron en una patente, mayores características de protección y dureza del ZnNi desarrollado a partir de una solución de sulfatos en medio ácido pH 4.

Mahmud (2010), en la tesis sobre aditivos en cincado en medio ácido se encontró por DRX, la intensificación de texturas versus espesores (en espesores de 10 micrones), condiciones en las que se demostró por EIS, que el material poseía mayor calidad y que había reportado por Mahmud *et al.* (2010).

Ivanova *et al.* (1996), investigaron la acción de varios cromatizados (Cr^{6+} + Boratos, sulfatos, fosfatos y nitratos como activadores que influyen en el color y en la resistencia a la corrosión) con aleaciones de ZnSn de diferentes concentraciones de Sn, (15%) usando cámara de niebla salina. La mayor protección de los recubrimientos de conversión CCS se explicaban por la microestructura de los recubrimientos con pequeños microcracks, poco profundos y, pequeños granos con uniformidad en la estructura (cromatizado color amarillo oscuro "golden").

Jayakrishnan *et al.* (1997), estudiaron el comportamiento de cincados con infinidad de cromatizados (se diferencian, por la composición del baño). Los recubrimientos y las horas hasta la corrosión blanca o las horas hasta la corrosión blanca, que ensayaban en cámaras de niebla salina. Adicionaban a los cromatizados soluciones de nitrato de plata, sulfato de cobre para lograr cromatizados negros. Adiciones de aniones como formiatos, bromuros o acetatos también regulan el color. Reportaban "pérdidas de peso en el tiempo" en los recubrimientos de Zn ensayados en niebla salina.

Mahmud y Alanis (2009), investigaron recubrimientos con y sin cromatizados, obtenidos galvanostáticamente en medio ácido de sulfatos: Zn, Zn + sacarina, Zn + cromatizado amarillo y ZnNi, encontrando en estudios de cámara de humedad que el ZnNi tardaba el doble de horas (400 h) hasta la corrosión blanca, que el Zn (dura 200 h). Además, que el ZnNi (400 h) tenía el mismo desempeño en horas hasta la corrosión blanca, que el Zn + Cromatizado amarillo (400 h), luego era conveniente la aleación de ZnNi sólo, porque se evitaba el uso de cromatizado amarillo, que es malo para el ambiente. En la aleación de ZnNi, por fluorescencia de rayos X, los valores crecientes de % Ni se dan con concentraciones crecientes de sacarina en solución, mas allá de cierta concentración de sacarina, el valor del contenido de Ni disminuía en el recubrimiento. Sin embargo, el mejor desempeño fue en el material con altos contenidos de Ni.

Holland (2003), publicó sobre la adhesión del cromatizado en el cincado en medio ácido. El cromatizado puede tener pobre adhesión tanto si es amarillo, como si es azul o verde. Indicó no recuperar el baño de cromatizado tratándolo (como usualmente se hace), porque cuando el baño tiene problemas de funcionamiento porque está envejecido, debe usarse uno nuevo. Explicaba sobre la importancia del "cuidado de baños" durante la

electrodeposición. Hablaba de las "buenas prácticas que se deben hacer, limpieza en el proceso, tratamientos correctos en la superficie", y de cómo se debe evitar el "arrastre de un baño a otro", el arrastre por ejemplo, del baño de electrodeposición más aditivos, a los baños de cromatizado y su consiguiente contaminación, por aditivos. El arrastre de los líquidos de una etapa a otra, pueden provocar que se deposite el aditivo provocando una pobre adhesión en el cromatizado. Además resaltaron la importancia de hacer un tratamiento correcto de limpieza de la superficie antes y después del cromatizado.

Dini (1993), Holland (2003) entre otros autores, insistieron en la importancia de hacer correctamente cada una de las etapas de la electrodeposición. Dini (1993), en el primer capítulo destaca la importancia del conocimiento de "Ciencia de los Materiales" (propiedades en estado sólido) y etapas de los procesos de electrodeposición (estado líquido).

Ramanauskas *et al.* (2001), estudiaron el comportamiento del Zn y las aleaciones de ZnNi ZnCo y ZnFe con cromatizado. Han encontrando una alta resistencia a la resistencia a la corrosión en materiales aleados después del tratamiento con Cr(VI) en cámara de niebla salina neutral y en cámara de SO₂. Los depósitos de Zn y aleaciones de Zn, a pesar de tener bajos espesores, en presencia de los cromatizados con Cr(VI), tienen una alta protección contra la corrosión respecto del metal o aleación con pasivado de Cr³⁺. Aseguran una mayor protección cuando se usan soluciones concentradas de cromatizado de Cr⁶⁺. Aunque no son recomendables para el ambiente.

El cromatizado azul y verde en cincados, aplicables a ZnNi fueron utilizados por Martyak *et al.* (1996), quienes refieren a la presencia de tensiones internas en los recubrimientos. Las tensiones se producen por "stress", luego del secado del material cincado. De esta manera, se originan "micromicrocracks", que se miden por escaneo en la superficie por la técnica SPM "scanning micro probe" y por SEM. Las tensiones internas se incrementan en ancho y en profundidad en los cromatizados. Aunque, la resistencia a las tensiones es mayor a medida que aumentan los espesores del cromatizado.

La principal contribución de este trabajo es el estudio de la protección del cromatizado azul en cincado y cinc níquel y su relación con las características estructurales del material. Para ello, se hicieron estudios de caracterización por fluorescencia (espesor y contenido de Ni), técnicas electroquímicas (EIS y curvas de polarización) análisis en el microscopio electrónico de barrido (microestructuras) y la caracterización estructural por difracción por rayos X.

MATERIALES Y MÉTODOS

Equipamiento utilizado

Las experiencias se realizaron con un potencióstato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A. Las mediciones de Impedancia por EIS se hicieron con un potencióstato Parc 273 y un Analizador de Respuesta en frecuencia Lock in Amplifier. Las técnicas de Impedancia, por EIS se realizaron al potencial de circuito abierto, Eoc, aplicando una onda sinusoidal de $0.005 \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ KHz}$ con una amplitud ΔV de 5 mV pico a pico. Se aplica también la técnica de determinación de las curvas de polarización para obtener corriente vs potencial y obtener la corriente y el potencial de corrosión que son indicativos de la resistencia del material ensayado. Las mediciones de Fluorescencia de Rayos X se hicieron en muestras en las condiciones indicadas en cada caso en Zn y ZnNi en presencia y ausencia de cromatizado según los lineamientos de la norma ASTM B 568-98 (2014), siendo el error en la medición de 10 %. Se realizaron las fotomicrografías por SEM y las mediciones de los diagramas de difracción por XRD correspondientes a las muestras de los depósitos de Zn-Ni utilizando radiación de Cu ($\lambda K_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) en un equipo modelo Panalytical EMPYREAN en un barrido desde 2 θ 30° a 95°. Para el sistema de focalización se utilizaron ranuras de dispersión de 1/2 θ , ranura tipo Soller y ranura programable de 0.2mm con el tubo de Cu operando en 40kV, 40mA y monocromador.

En las medidas de las figuras de polos realizadas en un equipo modelo Panalytical EMPYREAN, se utilizó para la geometría del haz incidente un sistema de ranuras cross slit de 1mmx1mm y para la geometría del haz

difractado ranura Soller de 0.34° y ranura programable de 2.0 mm con monocromador. El tubo de rayos X de Cu fue operado en 40kV y 40mA. La medida de la figura de polos fue realizada mediante el registro de las intensidades difractadas en distintas posiciones angulares del ángulo ψ de inclinación desde 0° hasta 90° y del ángulo de rotación Φ alrededor de la normal al plano de la muestra desde 0° hasta 360° , con un paso de 5° en los ángulos ψ y Φ en un tiempo de 1 segundo por paso de medida angular.

Las Curvas de polarización obtenidas se hacen a una velocidad de 1 mV/s polarizando desde un potencial 150 mV más catódico, que el potencial de circuito abierto hasta un potencial 150 mV más anódico que el Potencial de Circuito abierto, ECA o Eoc, la solución empleada es de cloruro de sodio 5%. Las muestras analizadas sin y con cromatizado son de Zn (b) ZnNi; y con cromatizado de Zn y ZnNi.

Celda: su limpieza y preparación

El recubrimiento de Zn y ZnNi en presencia y ausencia de cromatizado, fue realizado en la industria. Para los estudios de corrosión se usó una celda electroquímica tipo "copa de acrílico con brida y mariposas". La brida es la base de la celda y está pegada con un tubo cilíndrico (que constituye la celda). Las dos partes de la brida están unidas con mariposas, entre las mismas se coloca la muestra con el recubrimiento. Dentro de la brida se coloca un o´ring para tener un cierre con sellado en la celda. Dicho o´ring debe ser inerte químicamente con la solución de estudio. El área en contacto con la solución es de 1 cm^2 de superficie. La celda está constituida por un arreglo de tres electrodos: el electrodo de trabajo de acero con el recubrimiento, el contraelectrodo CE, que es una chapa de platino y el electrodo de referencia ER, que es de calomel saturado.

Electrodos

El electrodo de trabajo, ET, con recubrimiento de Zn o ZnNi: Se utilizó el electrodo provisto por la industria con el recubrimiento de Zn y ZnNi con el cromatizado y en su ausencia sobre acero 1010, de bajo contenido de carbono (0,10 %). La superficie expuesta del electrodo de trabajo con Zn o ZnNi es de 1 cm^2 . Antes de cada una de las experiencias, y en todos los casos se lavó cuidadosamente el electrodo con acetona, agua corriente y destilada, se secó con papel tissue antes de introducirlo en la celda para los estudios de caracterización. Inmediatamente se sumergió en la solución de estudio. Se preparó en la industria, el electrodo de cinc o de cinc níquel sobre acero, de acuerdo a la técnica galvanostática aplicando una densidad de corriente 2Adm^{-2} (6V) agitando por eductores (agitación) el tiempo necesario para obtener el espesor buscado.

Contraelectrodo, CE: El electrodo consistió en una chapa de platino de $2 \times 1 \times 0,1\text{ cm}^3$.

Electrodo de referencia, ER: El electrodo de referencia tiene muy alta impedancia de entrada a los efectos de que no se polarice durante cada medición. Se ha usado un electrodo de calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ saturado como electrodo de referencia, que se eligió porque tiene alta impedancia y es "idealmente no polarizable" para mantener el potencial en un valor fijo.

Solución utilizada

En este trabajo se caracterizan los recubrimientos por EIS y Curvas de Polarización en solución de NaCl 5 %.

Composición del cromatizado azul usado por la industria a base de Cr^{3+} : La composición es de Cloruro Crómico 5% más Nitrato Crómico 5 %, pH 1-2, $50\text{-}55^\circ$. La inmersión debe ser durante 60-120s. Luego, el baño de Cr^{3+} se alcaliniza a pH 8-9, antes de descartarlo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la industria, para la obtención del recubrimiento por electrodeposición en medio alcalino a pH 12, se aplica una densidad de corriente constante de 2Adm^{-2} durante un cierto tiempo, para alcanzar el espesor requerido. La

caída de potencial en la solución medida es de $\sim 6V$. Se usa agitación de la solución, que es de fundamental importancia para obtener homogeneidad en la solución. Además de una buena distribución de los elementos en la celda asegura una buena distribución de corriente, lo que permite un espesor uniforme en el recubrimiento. Las muestras fueron provistas por la industria, con el recubrimiento con y sin cromatizado. Para caracterizar los cincados y aleaciones de cinc a partir de baños alcalinos se hicieron estudios por EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) y curvas de polarización, en medio de cloruro de sodio 5%. Los valores de resistencia del material con recubrimiento de conversión de cromatizado a base de Cr^{3+} son mayores y se evidencian en el caso del cincado, Zn. En los espectros de impedancia del Zn con cromatizado el valor de la RTC (Resistencia de Transferencia de Carga), es mayor al doble para Zn con cromatizado (Figuras 1a, 1b y 1c).

Zn sin y con cromatizado

En el estudio de caracterización por Impedancia EIS, en el Diagrama de Nyquist, controla la disolución, es un sólo proceso el que ocurre (es un semicírculo). Los vectores que quedan determinados a cada frecuencia en el Nyquist (Figura 1a) se corresponden con los Diagramas de Bode en las (Figuras 1b y 1c). Por ejemplo, a una frecuencia de 0,01 Hz los valores de IZI con cromatizado (curva roja) son de $\sim 14000 \Omega$ (Figura 1c), mientras que el IZI es de unos 4000Ω sin cromatizado. A cada frecuencia, el valor del ángulo es mayor para el ZnNi con cromatizado, ver Bode Ángulo (Figura 1b). Los datos de la Figura 1, muestran que el material con cromatizado tiene mayor resistencia a la corrosión (ohm) para todas las frecuencias.

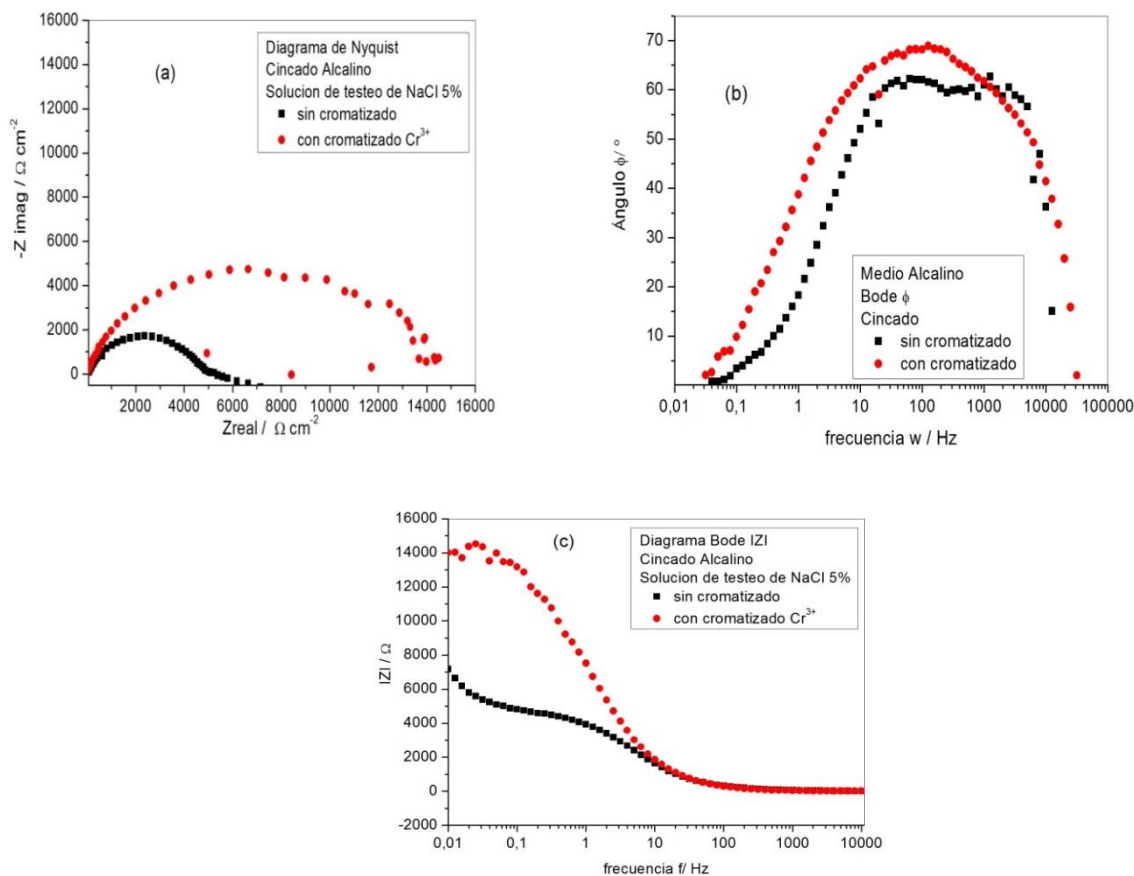


Fig. 1: Diagramas de Impedancia por EIS potenciostaticando al potencial de circuito abierto en cincado alcalino sin y con cromatizado (a) Nyquist (b) Bode ángulo ϕ (c) Bode IZI. Solución de cloruro de sodio 5%.

ZnNi sin y con cromatizado

En el ZnNi con cromatizado, espectro de Nyquist, el mecanismo es controlado por disolución, se identifica un solo círculo (Figura 2a). La impedancia medida del material muestra valores mayores de las impedancias a casi todas las frecuencias comparadas con las del ZnNi solo, sin cromatizado (curva azul). Los espectros de Nyquist de impedancia en el ZnNi sin cromatizado, muestran que controla la disolución con difusión (es como si hubiera dos semicírculos uno de mayor diámetro y otro más pequeño a muy bajas frecuencias) que puede explicarse por la disolución a través de una película a medida que transcurre el tiempo (Figura 2a).

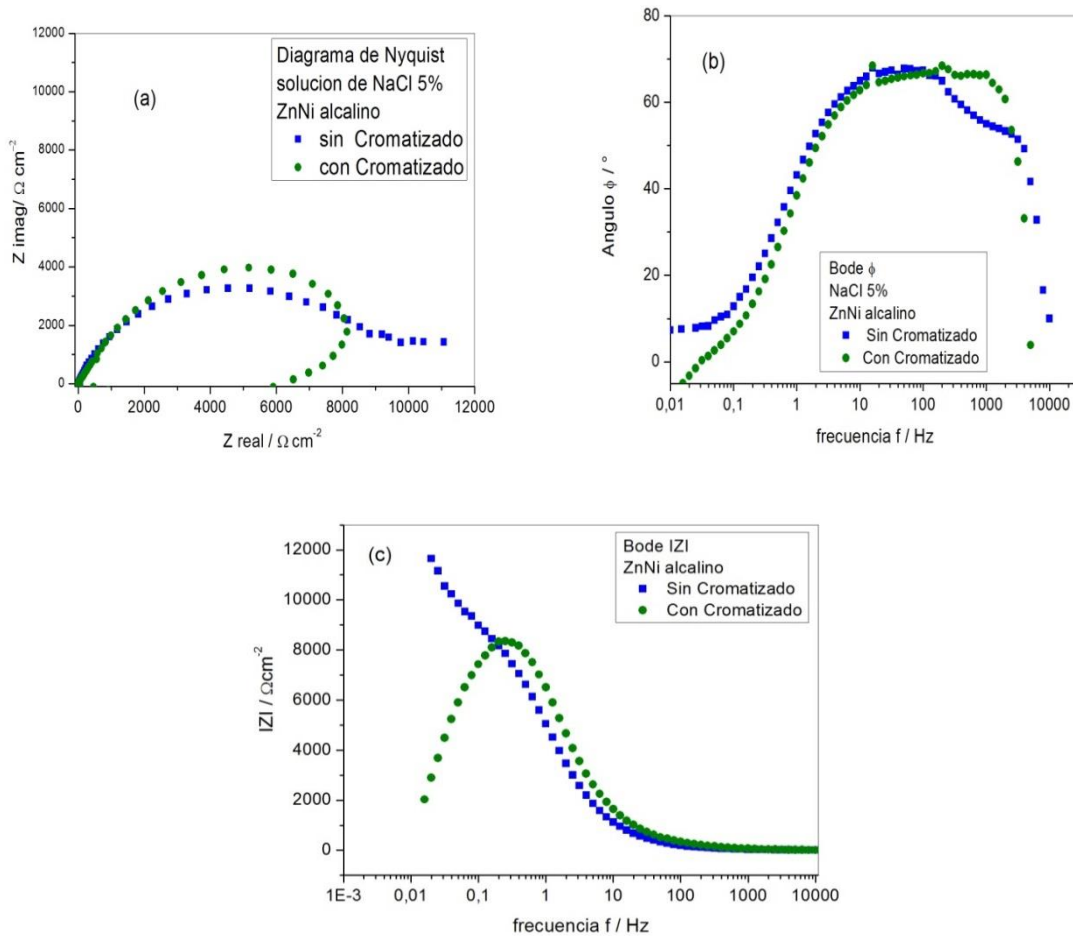


Fig. 2: Diagramas de Impedancia por EIS potenciostaticando al potencial de circuito abierto en cinc níquel sin y con cromatizado (a) Nyquist (b) Bode ángulo ϕ (c) Bode IZI. Solución de cloruro de sodio 5%.

En la Figura 2b y 2c, puede verse que en el ZnNi sin y con cromatizado a altas frecuencias, al inicio del proceso de disolución, no muestran mucha diferencia. A muy altas frecuencias, a la derecha del gráfico. Sin embargo, en el proceso a muy bajas frecuencias, luego de tiempos largos de disolución (Figuras 2a, 2b y 2c) es bien distinto el comportamiento del recubrimiento de ZnNi sin y con cromatizado. En la (Figura 2c) en el ZnNi sin cromatizado (curva azul) el valor del IZI a bajas frecuencias aumenta y en el Zn Ni a bajas frecuencias con cromatizado el valor de IZI disminuye abruptamente (curva oliva). Aunque es importante tener en cuenta las características de resistencia a la corrosión, las otras variables que pueden incidir en la calidad del material son la caracterización estructural, el espesor, el contenido de Ni, la microestructura por SEM y otros estudios. A continuación, se comparan el Zn y el ZnNi.

Zn y ZnNi sin cromatizado

Los valores de Impedancias son mayores en el ZnNi comparados con el Zn (ver las Figuras 3a, 3b, y 3c).

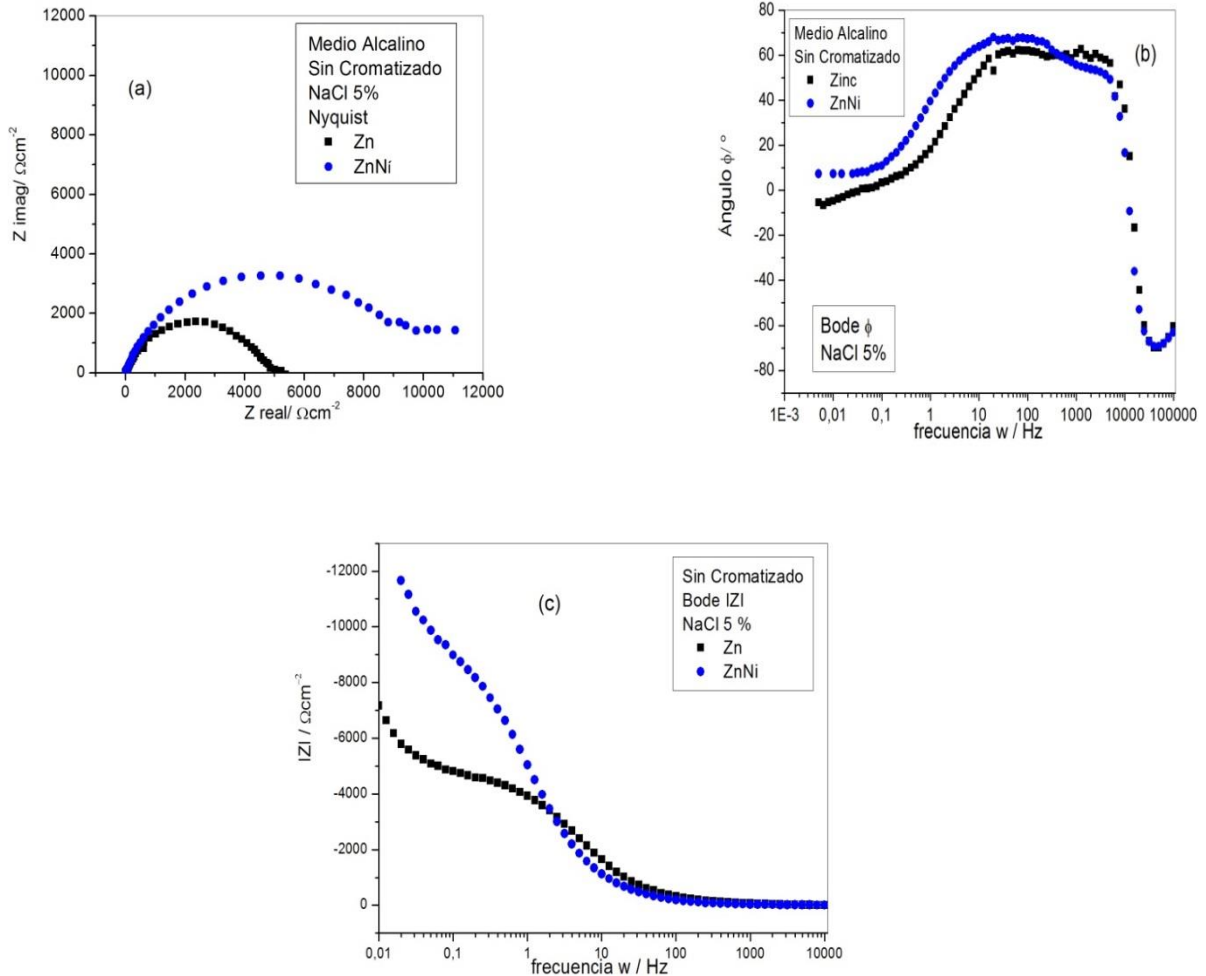


Fig. 3: Diagramas de Impedancia por EIS potenciostaticando al potencial de circuito abierto en cinc y cinc níquel sin cromatizado (a) Nyquist (b) Bode ángulo ϕ (c) Bode IZI. Solución de cloruro de sodio 5%.

Los valores de Impedancias son mucho mayores en ZnNi respecto de los valores obtenidos en el Zn. Este efecto se observa en todas las figuras (Figura 3a, Figura 3b, Figura 3c). En el Diagrama de Nyquist son mayores los valores de Impedancia para todas las frecuencias (curva azul). En los diagramas Bode IZI (Figura 3c), es mayor la protección del recubrimiento de ZnNi respecto de la protección del Zn, porque el valor de la impedancia del módulo de Z, IZI aumenta al doble en varias frecuencias y particularmente a una frecuencia de 0,1 Hz. En el diagrama de Bode ángulo (Figura 3b), son mayores los valores ángulo para el ZnNi a partir de frecuencias de 5000 Hz y hasta valores de 0,01Hz. Al inicio de la disolución (Figura 3b) a muy altas frecuencias en los dos materiales metálicos de Zn y ZnNi una recta que se superpone en muy altas frecuencias. A medida que transcurre el proceso de disolución (Figura 3b) se ve que para un mismo ángulo, por ejemplo 20°, en el ZnNi (curva azul) tarda más el proceso, porque a 20° la frecuencia es menor para el ZnNi respecto del valor para el Zn (curva negra).

Circuito que ajusta al Diagrama de Nyquist

El ajuste corresponde al ZnNi en dos circuitos (Figura 4). El primer circuito corresponde al ZnNi sólo. El segundo corresponde al recubrimiento de cromatizado. El sistema de ZnNi con cromatizado (en el segundo RC) tiene una capacidad muy alta C de $80 \mu\text{Fcm}^{-2}$ da idea que el material al final de los experimentos de disolución tiene una alta área en contacto con la solución de NaCl %, lo cual favorece al material, teniendo en cuenta, que un óxido tiene un valor de capacidad C de $100 \mu\text{Fcm}^{-2}$.

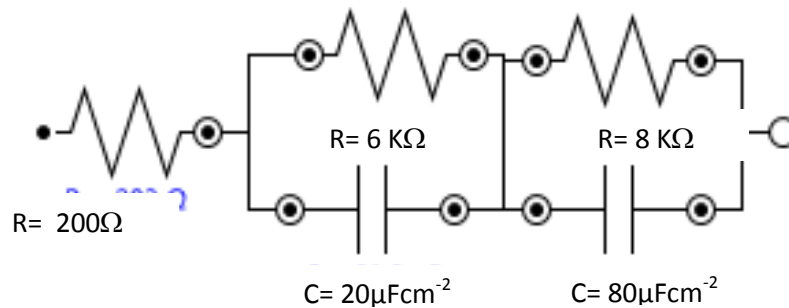


Fig. 4: Circuito eléctrico que ajusta al Diagrama de Nyquist del sistema ZnNi en solución de NaCl 5%: Primer circuito RC: $6\text{K}\Omega$ $20\mu\text{Fcm}^{-2}$ corresponde al ZnNi. Segundo circuito RC: $8\text{K}\Omega$ $80\mu\text{Fcm}^{-2}$ corresponde al ZnNi con cromatizado.

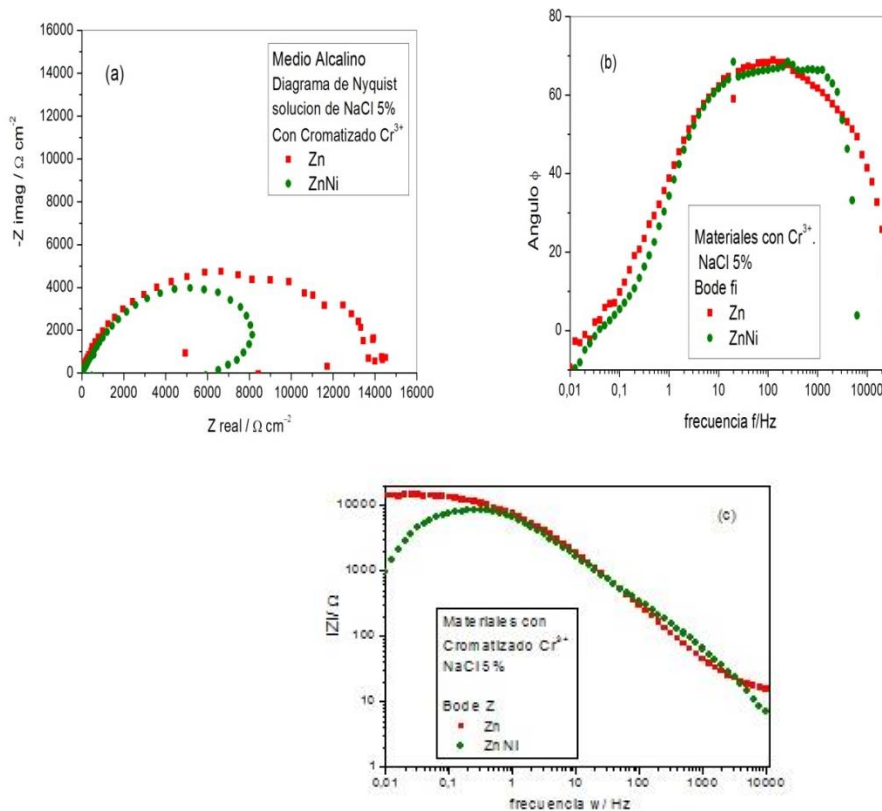


Fig. 5: Diagramas de Impedancia por EIS potenciostaticando al potencial de circuito abierto en cinc y cinc níquel con cromatizado (a) Nyquist (b) Bode ángulo ϕ (c) Bode IZI. Solución de cloruro de sodio 5%.

Zn y ZnNi con cromatizado

Se analizan los Diagramas de Impedancia obtenidos del Zn y del ZnNi con cromatizado azul obtenidos en base a sales de Cr^{3+} . El medio alcalino que se indica en las figuras, corresponde al proceso de electrodeposición de Zn o de ZnNi.

Con cromatizado el ZnNi presenta menores valores de impedancia que los que se obtienen para el Zn cromatizado (Figuras 5a, 5b, 5c).

En el Zn y el ZnNi con cromatizado se puede apreciar que el comportamiento es similar hasta una frecuencia de 0,5 Hz, en ambos materiales (Figuras 5a, 5c), y corresponden al Nyquist y el Bode IZI.

En el diagrama de Nyquist (Figura 5a) la Resistencia de Transferencia de Carga (RTC), el diámetro del semicírculo es mucho mayor para el Zn comparado con el ZnNi.

En el diagrama de Bode Ángulo (Figura 5b) Ángulo versus frecuencia puede observarse, considerando como referencia el mismo ángulo, por ejemplo 20° , que con cromatizado, al inicio del proceso de disolución, se disuelve antes el Zn (curva roja) y luego a muy bajas frecuencias el ZnNi (curva oliva).

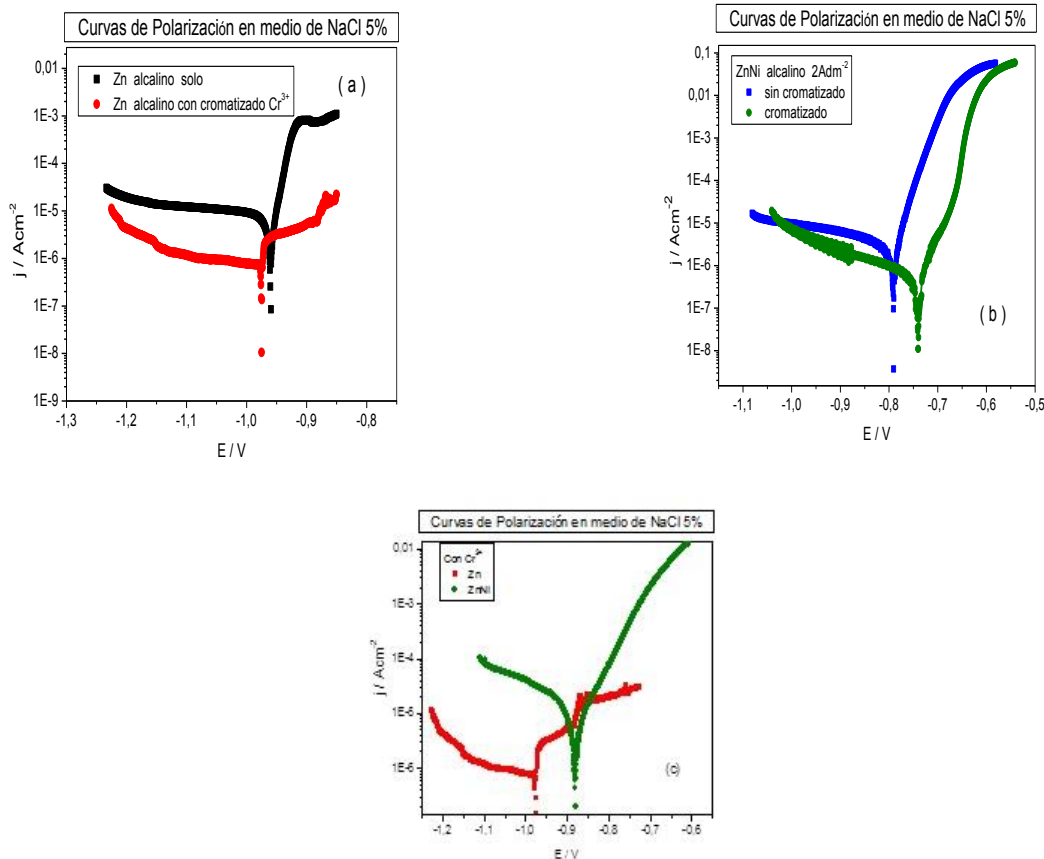


Fig. 6: Curvas de polarización obtenidas con una velocidad de 1 mV/s desde un potencial 150 mV más catódico, que el potencial de circuito abierto ECA, en muestras sin y con cromatizado (a) para Zn (b) para ZnNi; y con cromatizado (c) Zn y ZnNi. Solución de cloruro de sodio 5%.

5-Curvas de Polarización

En las curvas de polarización, anódica y catódica en el recubrimiento con cromatizado se miden menores corrientes de corrosión y menores corrientes anódicas y catódicas en Zn y en ZnNi Figuras 6a y 6b.

Para el Zn no hay desplazamiento de potencial con cromatizado. Para el ZnNi con cromatizado, se desplaza el potencial en el sentido positivo o noble unos 100 mV, lo que demuestra, que el material es más resistente con cromatizado Figura 6b. Comparando el Zn y el ZnNi con cromatizado, el ZnNi se desplaza 100 mV en el sentido noble respecto del Zn Figura 6c. De las curvas de polarización obtenidas (Figuras 6a, 6b y 6c), el orden de la protección es de mayor a menor es ZnNi con cromatizado > Zn cromatizado (Figura 6c); ZnNi con cromatizado > ZnNi sin cromatizado (Figura 6b); Zn cromatizado > Zn sin cromatizado (Figura 6a).

Los resultados de las Curvas de Polarización y otros resultados que hacen a la calidad de los materiales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Proceso de producción de Zn y ZnNi en Medio alcalino a $2Adm^{-2}6V$.

Muestras con recubrimiento de Zn y ZnNi	Espesores medidos por Fluorescencia μm	% Ni Medido por Fluorescencia error $\pm 10\%$	Impedancias medidas (Ω)			C. de Polarización Corrientes medidas* $Acm^{-2}a Ecorr.$	
			RTC	IZI**	60° ***		
Zn solo	7,8 \pm 0,1	-	6000	5000	60 $^\circ$ ***	10×10^{-6}	-0,96V
Zn cromatizado	11,5 \pm 0,2	-	14000	10500	65 $^\circ$ ***	$0,7 \times 10^{-6}$	-0.98V
ZnNi	4,4 \pm 0,2	12,95 \pm 1,0	10000	9000	57 $^\circ$ ***	5×10^{-6}	-0,78V
ZnNi cromatizado	4,9 \pm 0,1	15,74 \pm 1,0	8000	8000	60 $^\circ$ ***	$0,5 \times 10^{-6}$	-0,73V

*Densidades de corriente obtenidas de las curvas de polarización. ** módulo de Z IZI medido a 0,1 Hz. *** X° máximo del ángulo obtenido del Bode en un ancho de frecuencias entre 10000 Hz y 10 Hz. Impedancias y curvas de polarización en medio de NaCl 5%.

De los resultados anteriores, de los análisis por Fluorescencia de rayos X y los estudios de corrosión, pueden desprenderse las siguientes ideas:

- El espesor medido por fluorescencia aumenta cuando se usan cromatizados en Zn y en ZnNi. Éste aumento está relacionado con los tiempos usados para Zn y ZnNi en la etapa del cromatizado y las características de los dos materiales. Es así, porque como es conocido, durante el cromatizado ocurre disolución del metal de base y la formación del cromato en la superficie.
- El contenido o porcentaje de Ni en la aleación, medido por fluorescencia, es mayor en el ZnNi con cromatizado (~16%) que en el Zn Ni sin cromatizado (~13%). El mayor valor del porcentaje de Ni que se suele buscar para éste material, indica que el material de ZnNi + cromatizado es más protector.
- De las curvas de polarización (Figuras 6a, 6b, y 6c) puede decirse que:
 - Las corrientes de corrosión del ZnNi con cromatizado ($0,5 \times 10^{-6}$ A) son menores que en ZnNi sin cromatizado (5×10^{-6} A) y el potencial es próximo para ambos materiales. El ZnNi cromatizado es más protector.
 - Las corrientes de corrosión del ZnNi con cromatizado ($0,5 \times 10^{-6}$ A) son parecidas a la del Zn cromatizado ($0,7 \times 10^{-6}$ A) (hay una diferencia menor que un orden de magnitud y el potencial de -0,73V es más positivo o noble para el ZnNi cromatizado que para el Zn cromatizado (-0,98V). El ZnNi con cromatizado es el material más noble de los dos.
- De las mediciones por EIS presentadas en la Tabla 1, se determinó que el RTC mayor es en el cincado cromatizado > RTC en el ZnNi > RTC en el ZnNi cromatizado > RTC en el Zn solo.

- Sin embargo, el ZnNi cromatizado contiene más contenido de Ni que el ZnNi sólo. La corriente de corrosión del ZnNi cromatizado es parecida a la corriente del Zn cromatizado sin embargo, el ZnNi cromatizado tiene un valor de potencial mucho más noble.

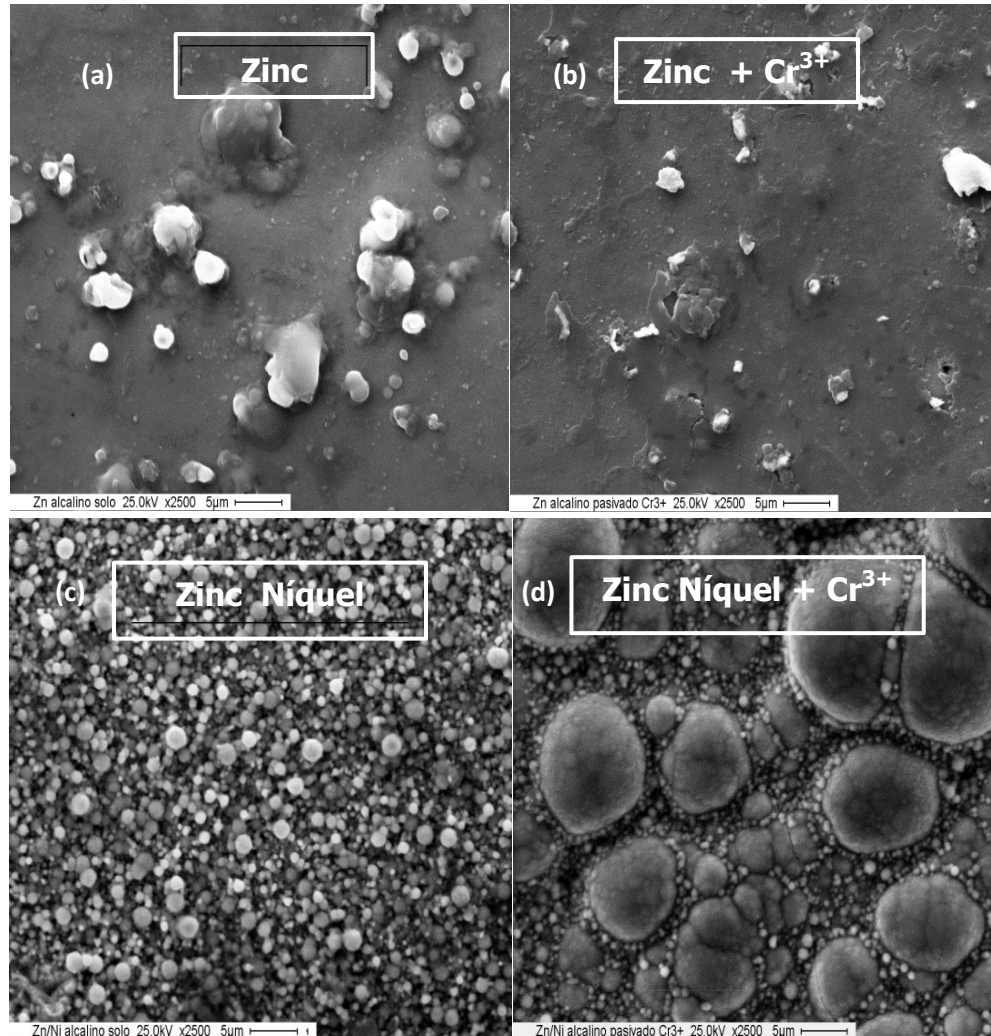


Fig. 7: Fotomicrografías por SEM de las microestructuras en muestras de Zn y ZnNi sobre acero obtenidas en la industria galvanostáticamente, a 2A 6V en solución de cincado alcalina no cianurada, Zn (a) sin y (b) con cromatizado, ZnNi (c) sin y (d) con cromatizado.

Microestructuras obtenidas en la industria, analizadas en Zn y ZnNi en presencia y ausencia de cromatizado

Se analiza la microestructura porque da idea del tipo de recubrimiento y sus propiedades de protección, según el tamaño de grano, uniformidad, defectos. Tanto en el Zn cromatizado como en el ZnNi cromatizado (Figura 7b y 7d), hay granos más pequeños que en las Figuras 7a y 7c, y no se observan micromicrocracks, como se observan en la literatura relativa al tema, con microestructuras de materiales electrodepositados de características similares (ZnNi con cromatizado azul, verde o amarillo). En estos recubrimientos, los granos más pequeños implican superficies con recubrimientos más lisos, lo que es deseable. Incluso en los trabajos que se han encontrado microcracks, siendo pequeños, se los toma como "normales", porque los materiales se comportan con buena resistencia contra la corrosión, más si tienen un espesor apreciable de 10 micrones o más.

El espesor, en general, depende de la aplicación que se le va a dar al recubrimiento. En las fotomicrografías (Figura 7), se ven pocos poros en la superficie de Zn y Zn cromatizado. Se observa una superficie porosa en el ZnNi y en el ZnNi con cromatizado azul. No aparecen "microcracks" que son como surcos, en el caso del ZnNi cromatizado. Sin embargo, Sohi y Jalali (2003) reportan superficies de ZnNi con cromatizado amarillo y verde, que han sido comparadas y analizadas por SEM con configuración que contiene "microcracks" a lo largo de toda la superficie y lo atribuyen al stress del material durante el secado. Encontraron que los microcracks son más pequeños en el caso de mayores contenidos de Ni en el ZnNi, en esos casos, la superficie es más protectora en el caso del cromatizado verde. Mientras que los microcracks en el caso de ZnNi con cromatizado amarillo son grandes y también disminuyen su tamaño con más contenido de Ni en la aleación de ZnNi igual que en el cromatizado verde a base de Cr^{3+} . Las soluciones de cromatizado que reportan Sohi *et al.* (2003), para cromatizado verde Cr^{3+} : Cromato de Potasio 50 (g/l) más Ácido Crómico 10 (g/l), Ácido Nítrico 7,5 (g/l), Ácido Fórmico (60g/l) pH 1-2. Para cromatizado amarillo de Cr^{6+} no indicado para el medio ambiente, los componentes son: Dicromato de Sodio 160 (g/l), Sulfato de Sodio 50 (g/l) Nitrato de Sodio 50 (g/l), Ácido Nítrico 4 (g/l), tiempo de inmersión 25 a 50 s, temperatura 30-40°C, pH 1-2.

En el ZnNi cromatizado la microestructura es uniforme en todos los recubrimientos o muestras analizadas, lo cual es bueno, más si los espesores son parejos o con buena distribución de corriente.

A continuación, como parte de la caracterización estructural se analizaron los mismos recubrimientos por Difracción de rayos X.

Análisis por difracción de rayos x de depósitos de Zn y Zn-Ni

Descripción del material

Se dispone de 4 muestras correspondientes a depósitos de Zn y Zn-Ni obtenidos por la técnica de electrodeposición sobre sustratos de acero SAE 1010. En la Tabla 2 se indican los procesos de las distintas muestras con y sin proceso de cromatizado.

Tabla 2: Condiciones del proceso en los depósitos de Zn y Zn-Ni.

Muestra	Proceso de producción	Espesores (μm)
1	Zn sin cromatizado	7.8±0.1
2	Zn con cromatizado	11.5±0.2
3	Zn-Ni sin cromatizado	4.4±0.2
4	Zn.Ni con cromatizado	4.9±0.2

Diagramas de difracción de rayos X

Se realizaron las medidas de los diagramas de difracción correspondientes a las 4 muestras de los depósitos de Zn y Zn-Ni. En la Figura 8, se muestran los diagramas obtenidos en las 4 muestras.

En las muestras 1 y 2 predomina la fase mayoritaria α -Zn de estructura hexagonal. En las muestras 3 y 4 otros picos de mayor intensidad son observados y corresponden a otros compuestos que se desarrollan durante el proceso de deposición de Zn-Ni, se pueden identificar las fases correspondientes a la fase γ (cúbica) intermedia de composición Ni_5Zn_{21} mayoritaria y la fase η (hexagonal) que consiste en una solución sólida de Niquel en Zinc con picos de muy baja intensidad

En algunos casos también se observan otros picos asociados al sustrato de acero SAE 4140 correspondiente a la fase Fe- α (bcc) los cuales presentan mayor intensidad en la muestra 3 dado que presenta el menor espesor de depósito.

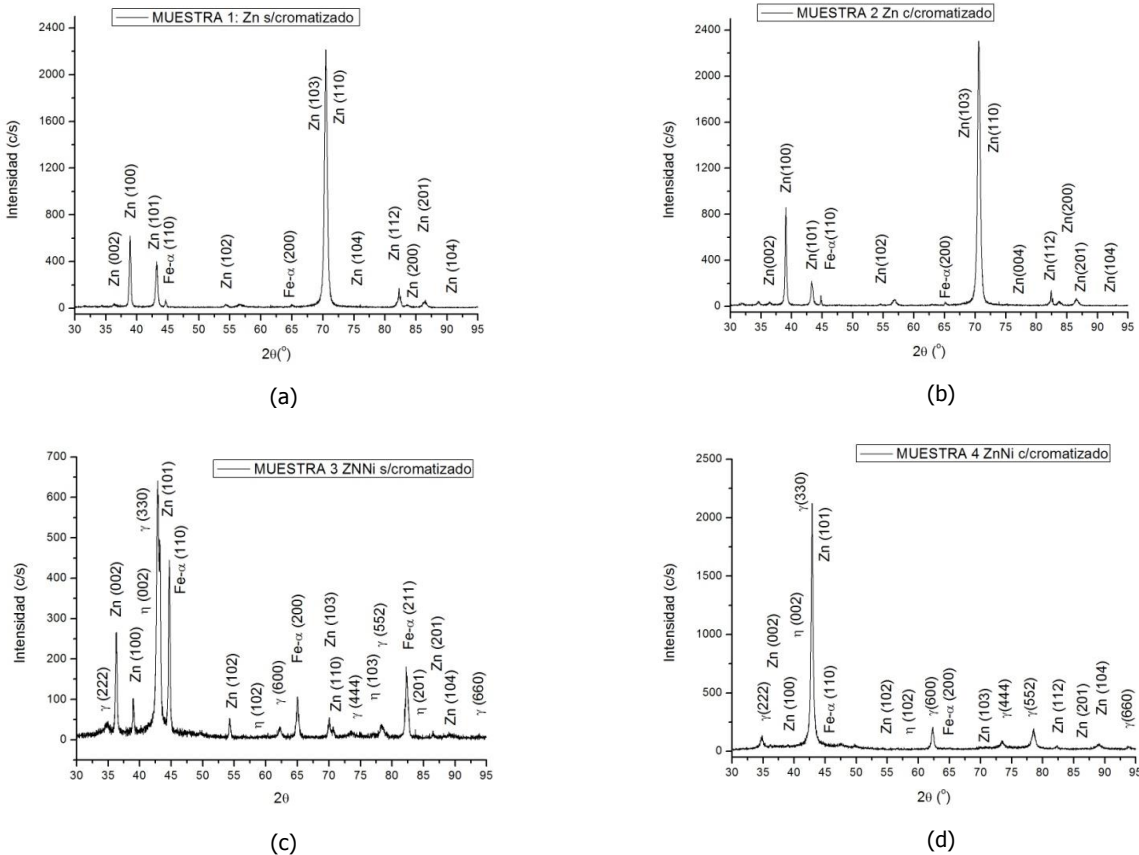


Fig. 8: Diagramas de DRX obtenidos para las muestras: (a) Zn, (b) Zn cromatizado, (c) ZnNi y (d) ZnNi cromatizado

En la Figura 9 se comparan regiones del diagrama de difracción correspondientes a las muestras 1 y 2, en los cuales se muestra la existencia de picos de muy baja intensidad ubicados en 2θ aproximadamente 32° y 35° que podrían identificarse como un tipo de óxidos o $ZnCrO_4$, (Sinha *et al.* (2011) que son observados únicamente en la muestra 2 de Zn con cromatizado. Otro pico no identificado en 2θ aproximadamente 57° es observado en las muestras 1 y 2, con mayor intensidad en la muestra 2, con cromatizado.

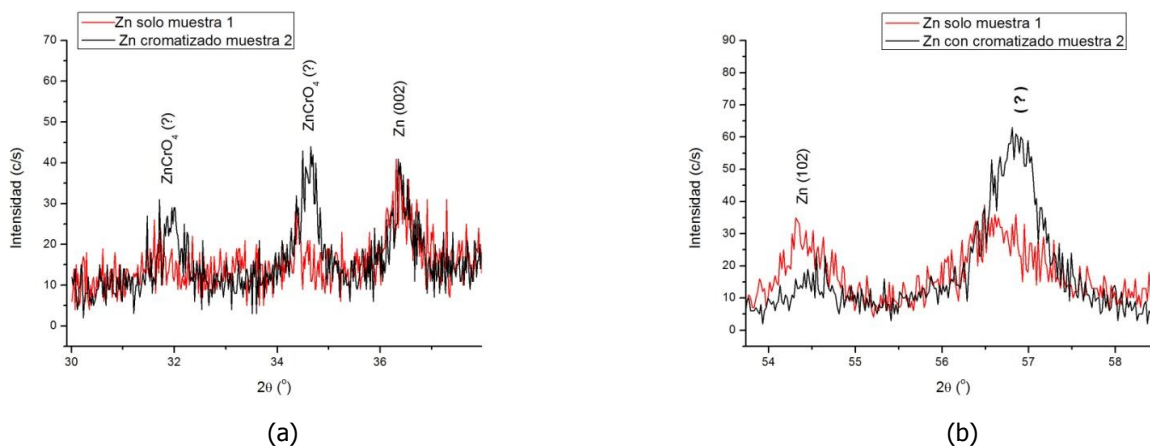


Fig. 9: Diagramas de Difracción en las muestras 1 Zn y 2 Zn cromatizado para 2θ a) bajos: entre 32° y 35° y b) 54° y 58° .

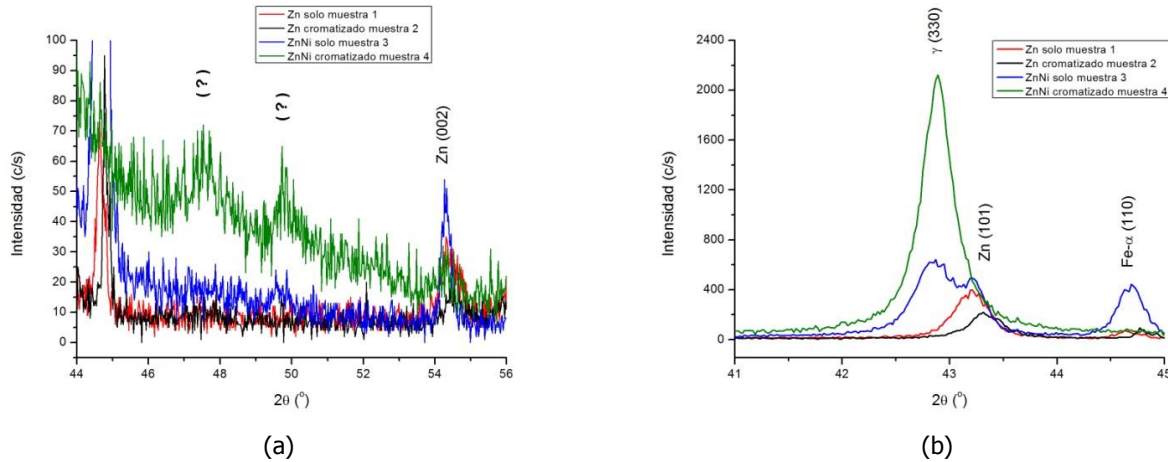


Fig. 10: Diagramas de Difracción en las muestras 1 Zn, 2 Zn cromatizado, 3 ZnNi y 4 ZnNi cromatizado para 2θ : a) entre 44° y 57° y b) 41° y 45° .

En la Figura 10a se observan otros picos de baja intensidad no identificados y que solamente aparecen en la muestra 4 de Zn-Ni con cromatizado en 2θ aproximadamente 48° y 50° . En la Figura 10b se observa la evolución de la fase γ , para la cual se incrementa significativamente la intensidad del pico γ (330) en el caso de la muestra 4 de Zn-Ni con cromatizado.

En la Tabla 3 se indican los valores de la posición 2θ de los picos y el ancho de pico a altura mitad (FWHM) correspondientes a los picos principales para las 4 muestras y fases presentes.

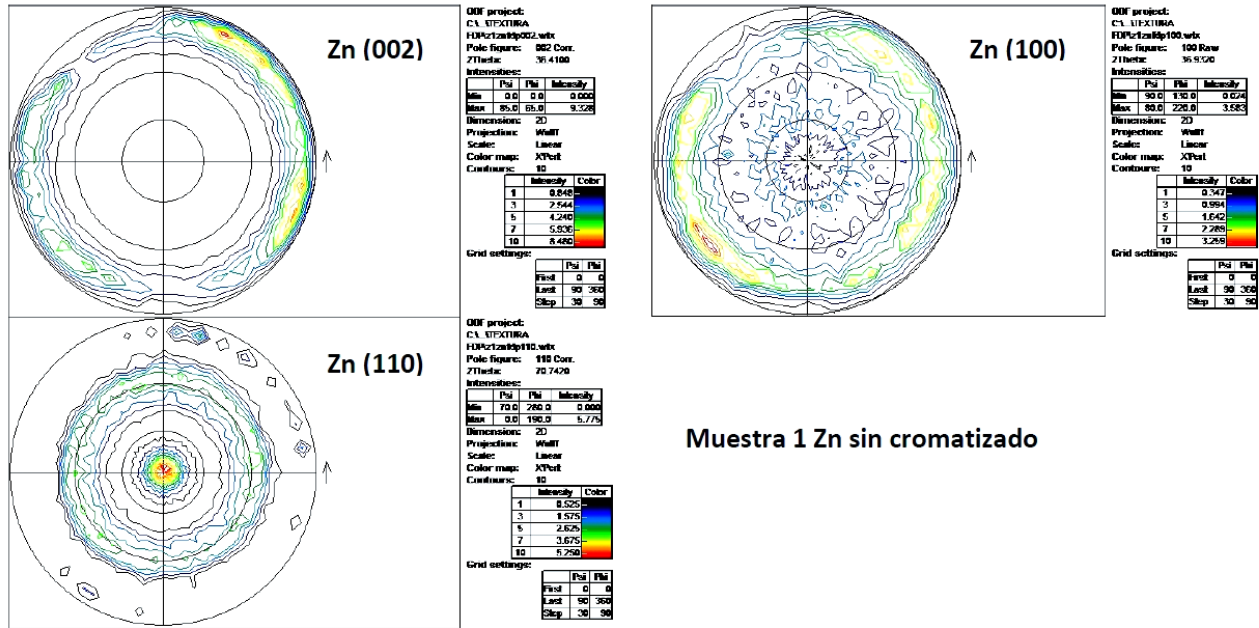
Tabla 3: Parámetros obtenidos de los diagramas DRX en los depósitos de Zn y Zn-Ni con y sin cromatizado

Muestra	Fases	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)
1	Zn (002)	36.410	0.328
	Zn (100)	36.932	0.283
	Zn (110)	70.742	0.396
2	Zn (002)	36.400	0.325
	Zn (100)	39.080	0.329
	Zn (110)	70.590	0.410
3	γ (330)	42.845	0.418
4	γ (330)	42.874	0.327

Determinación de la textura cristalográfica por DRX (Figura de polos FDP)

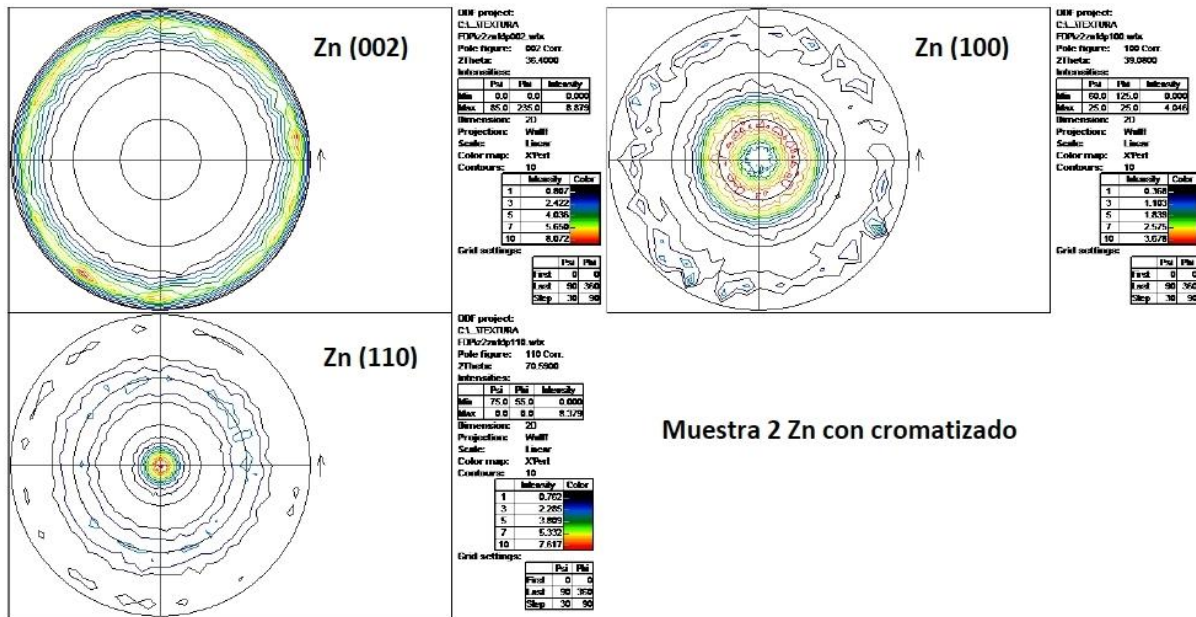
Para la medida de cada figura de polos FDP (hkl) se fija el valor del ángulo de difracción 2θ para cada fase asociado a un determinado plano cristalino (hkl), dicho valor se obtiene de los resultados de la Tabla 3 obtenidos del diagrama de difracción. El análisis y representación de las Figuras de Polos (FDP) es realizado con el programa X'PERT TEXTURE.

En las Figuras 11, 12, 13 y 14 se presentan las Figuras de Polos correspondientes a los planos (002) (100) y (110) de la fase Zn para las muestras de Zn y para el plano (330) de la fase γ en las muestras de Zn-Ni. En la Tabla 4 se resumen los resultados de los principales refuerzos de textura de las figuras de Polos.



Muestra 1 Zn sin cromatizado

Fig. 11: Figuras de Polos correspondientes a los planos (002) (100) y (110) de la fase Zn para las muestras de Zn



Muestra 2 Zn con cromatizado

Fig. 12: Figuras de Polos correspondientes a los planos (002) (100) y (110) de la fase Zn para las muestras de Zn con cromatizado

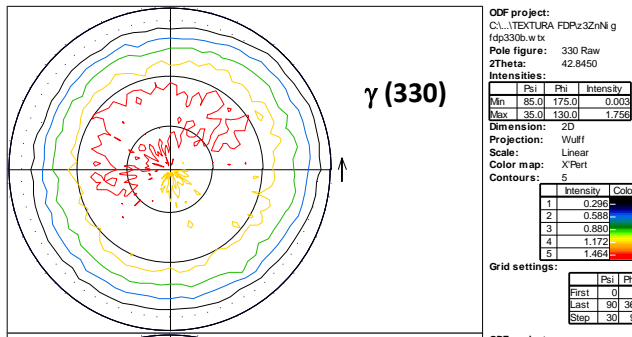


Fig. 13: FDP de la Muestra 3 Zn-Ni sin cromatizado

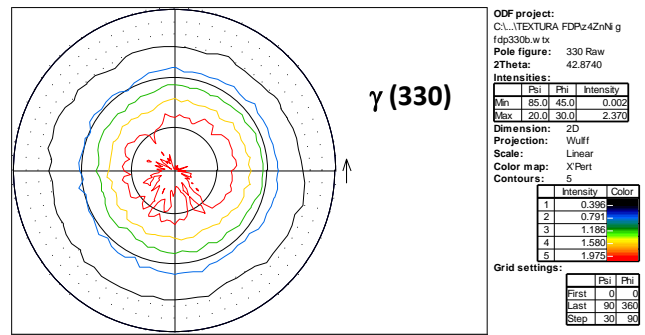


Fig. 14: FDP Muestra 4 Zn-Ni con cromatizado

Tabla 4: Principales refuerzos de textura en la FDP

Muestra	FDP	ψ_M (°)	I_M (u.r.)
1	Zn (002)	90	9.33
	Zn (100)	90 30	3.58 1.64
	Zn (110)	0 60	5.77 3.67
2	Zn (002)	90	8.87
	Zn (100)	90 30	2.58 4.05
	Zn (110)	0 60	8.38 5.33
3	γ (330)	35	1.75
4	γ (330)	0	2.4

ψ_M : ángulo de inclinación entre la normal a la muestra y la normal al plano (hkl)
 I_M : Intensidad máxima en unidades de muestra sin textura (unidade random u.r.)

En las muestras 1 y 2 correspondientes a los depósitos de Zn se observa una textura de fibra tipo Zn (110) con los planos cristalinicos (110) del Zn paralelos al plano de la superficie de la muestra y con un incremento de intensidad en el caso de depósito con cromatizado.

En la muestra 3 correspondiente al depósito de Zn-Ni sin cromatizado los principales refuerzos de la FDP de la fase γ (330) se ubican en un ángulo de inclinación $\psi=35^\circ$ de débil intensidad y podrían estar asociados a orientaciones de planos γ (222) paralelos a la superficie de la muestra. En cambio, la muestra 4 de Zn-Ni con cromatizado presenta débiles refuerzos en el centro de la FDP para $\psi=0^\circ$ correspondientes a orientaciones de la fase γ de tipo fibra (330) débil con los planos (330) paralelos a la superficie de la muestra.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados obtenidos en las muestras analizadas, se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Las propiedades barrera de los recubrimientos de Zn y ZnNi son altas y se han medido por las técnicas habituales en presencia y en ausencia de cromatizado y han surgido también de los estudios de Difracción de rayos X.
- Por Difracción de rayos X, aparecen picos que se refuerzan por la presencia de Cromatos, en Zn y en ZnNi. En éste último caso, la alta protección del material está conectada con la única fase, γ , presente que es típica del ZnNi que se intensifica en presencia de cromatos.
- Las microestructuras homogéneas de los recubrimientos de Zn y ZnNi sin y con cromatizados analizadas por SEM están relacionadas con una buena protección contra la corrosión. La distribución de los granos es uniforme, no se observaron microcracks, aunque estos pueden estar, y puede ser excelente el comportamiento a la corrosión.
- La mayor resistencia a la corrosión y las propiedades barrera son causadas por una alta concentración de Ni en la aleación, que aumenta en el ZnNi en presencia del Cromatizado.
- El ZnNi con cromatizado azul, presentó mejores características respecto a los otros materiales. Con cromatizado aumentó de 13 % a 16% el contenido de Ni en la aleación.
- Con cromatizado se midieron corrientes de corrosión menores que para los otros materiales. Por impedancia se obtuvieron altos valores de impedancia, las resistencias de transferencia de carga RTC son altas son del orden de unos 8000 Ω en ZnNi con cromatizado en NaCl 5%. En Zn con cromatizado la RTC es del orden de 14000 Ω , el material tiene bajas corrientes de corrosión.
- El ZnNi cromatizado contiene más contenido de Ni que el ZnNi sólo. La corriente de corrosión del ZnNi cromatizado es parecida a la corriente del Zn cromatizado sin embargo, el ZnNi cromatizado tiene un valor de potencial mucho más noble.
- El espesor medido por fluorescencia aumenta cuando se usan cromatizados en Zn y en ZnNi. Este aumento está relacionado con los tiempos usados para Zn y ZnNi en la etapa del cromatizado y las características de los dos materiales.

REFERENCIAS

1. Beltowska-Lehman, E., Ozga, P., Swiatek, Z. & Lupi, C. (2002). Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn–Ni coatings. *Crystal Engineering*, 5, 335–345. [http://doi.10.1016/S1463-0184\(02\)00045-X](http://doi.10.1016/S1463-0184(02)00045-X).
2. Dini, J.W. (1993). *Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrate*. ©William Andrew.
3. Gigandet, M.P, Faucheu, J. & Tachez, M. (1997). Formation of black coloured conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents. *Surf. Coat. Technol.*, 89 (3), 285-291.
4. Holland, R. (2003). How to Achieve Successful Yellow Chromate Adhesion Over Acid Chloride Zinc Plating. *Metal Finishing*, 101 (4), 54-57.
5. Ivanova, V., Raichevsky, G., Vitkova, St. & Nikolova, M. (1996). Protective ability of chromate passive films on electrodeposited zinc-tin alloys. *Surface and Coatings Technology*, 82 (3), 232-238.
6. Jayakrishnan, S., Elizabeth, P., Krishnan, R.M., Sriveeraraghavan, S. & Natarajan, S.R (1997). Zinc Electrodeposits from Sulfamate Solutions and Their Chromating Treatment. *Metal Finishing*, 95 (1), 20-25.
7. Kulinich, S.A., Akhtar, A.S., Susac, D., Wong, P.C., Wong, K.C. & Mitchell, K.A.R. (2007). On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy. *Applied Surface Science*, 253 (6), 3144–3153. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.004>.
8. Mahmud, Z., Amelotti, F., Serpi, C., Maskaric, O., Míngolo, N., Gassa, L. *et al.* (2016). *Estudio de la protección del Material de Aleación de Zinc-Níquel + Micropartículas de CSi, cuando se aplica el recubrimiento de conversión de cromatizado a base de Cr³⁺ producido a escala industrial*. Reporte Técnico, Facultad de Ciencias

Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd-282/cgin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00009.

9. Mahmud, Z.Á. (2016). Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf.
10. 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. <http://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.007>.
11. Mahmud, Z.A. (2014). Material de aleacion de zn con propiedades mas protectoras contra la corrosion. Patente INTI- Instituto Nacional de Tecnología Industrial. AR087066 (A1) - 2014-02-12. https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20140212&CC=AR&NR=087066A1&KC=A1
12. Mahmud, Z.A., Míngolo, N. & Gordillo, G. (2010). Efecto de la textura de electrodepositos de zinc en acero sobre su resistencia a la corrosión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 1 (3), 15-25. <http://www.exeedu.com/publishing.cl/inicio.php?lnk=ctnd&id=39>
13. Mahmud, Z.A. (2010). *Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf.
14. Mahmud, Z.A. & Alanis, I. (2009). Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc-Níquel. *Revista SAM*, 6 (1), 5-11. http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2_2009/Mahud%205-11.pdf.
15. Martyak, N.M., McCaskie, J.E. & Harrison, L. (1996). Corrosion Behavior of Zinc Chromate Coatings. *Metal Finishing*, 94 (2), 65-67.
16. Ramanauskas, R., Gudaviciute, L., Diaz-Ballote, L. Bartolo-Perez, P. & Quintana, P. (2001). Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 140 (2), 109-115. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01030-1](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01030-1)
17. Sinha B., Dan, A., Wongkamlue, A., Chanakul, A., Charinpanitkul, T., Moulik, S.P., et al. (2011). Synthesis and characterization of dispersions of ZnCrO₄ prepared in AOT stabilized water/heptane microemulsion. *Journal of Molecular Liquids*, 164 (3), 171-177.
18. Sohi, M.E. & Jalali, M. (2003). Study of the corrosion properties of zinc–nickel alloy electrodeposits before and after chromating. *Journal of Materials Processing Technology*, 138 (2003), 63–66.
19. Zhang, X.G. (1996). *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Springer. New York.

