



Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc-Níquel

Ing. Zulema Ángela Mahmud; Lic. Irene Alanis. Procesos Superficiales. INTI ¹

zulema@inti.gob.ar

Resumen

Las aleaciones de zinc-níquel como recubrimiento protector brindan muy buena protección del acero, mejor aún que el cincado sólo.

Estas aleaciones se usan fundamentalmente para la industria automotriz, de la construcción y de electrodomésticos.

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de zinc-níquel aumenta con el contenido de níquel, hasta un máximo que varía entre 8 % y 15 % según distintos autores. Los aditivos en el baño de electrodeposición mejoran el aspecto de la superficie, que pasa a ser más brillante, nivelada y con mejor desempeño. Asimismo, modifican el porcentaje de níquel en el depósito.

En este trabajo, se evalúa el efecto de diferentes aditivos en el contenido de níquel y en la microestructura de los depósitos de zinc-níquel y se compara la resistencia a la corrosión de recubrimientos de zinc, zinc-níquel y zinc cromatizado sobre acero.

Abstract

Coatings of zinc-nickel alloys provide a very good protection against the corrosion of steels, improving the one obtained by zinc coatings. These alloys are mainly used in the automotive, construction, and white line industries. The corrosion resistance of zinc-nickel alloys increases with increasing nickel content, up to a maximum between 8 and 15 %. The additives in the electrodeposition bath improve the surface appearance, which becomes brighter and smoother, improving its performance. Additionally, additives modify the nickel content in the coating. In this work, the effect of different additives on the nickel content and the microstructure of zinc-nickel coatings is studied, and the corrosion resistance of zinc, zinc-nickel and chromated zinc coatings on steel is compared.

In this work, the additive effect is evaluated different in the nickel content and in the microstructure of the zinc-nickel deposits and the resistance to the corrosion of coverings of zinc, zinc-nickel is compared and zinc chromating on steel.

¹ La mayor parte del presente trabajo fue elaborado en el marco del PICT 1997 "Electrodeposición de aleaciones industriales" bajo la dirección del Dr. Carlos Moína.



1- Introducción

Los recubrimientos de zinc-níquel se emplean por sus características, en el caso en que se requiera un material con propiedades particulares como buena soldabilidad, dureza o resistencia contra la corrosión, en general, para reemplazar los recubrimientos de cadmio (por su toxicidad) o los de zinc (para mejorar la resistencia a la corrosión). Según H. T. Kim and Y. S. Jin [1] la resistencia a la corrosión de las aleaciones de zinc-níquel aumenta cuatro o cinco veces respecto de la resistencia de las aleaciones de zinc solo, para espesores similares, particularmente cuando el contenido de níquel está entre 11% y 13 %.

El efecto de los aditivos contenidos en la solución de electrodeposición (baño), en las propiedades físicas y mecánicas de los recubrimientos metálicos, ha sido ampliamente estudiado [2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13].

J. Dini [12] indica que “bajas o altas concentraciones del aditivo” implican una modificación del comportamiento del recubrimiento metálico (por cambios en la microestructura, la dureza, la ductilidad o y la resistencia a la tracción) en las condiciones de servicio [12].

Las aleaciones de zinc – níquel tienen fundamental importancia tecnológica para la industria automotriz y de electrodomésticos. El primer problema con el que nos encontramos al iniciar el estudio de los recubrimientos de éstas aleaciones fué definir las condiciones del proceso para la obtención de un producto de calidad adecuada (brillante, nivelado, compacto) [1,3]. Por ello, es que se resolvió caracterizar los recubrimientos buscando que tuvieran una buena resistencia contra la corrosión. Se encontró en los estudios preliminares y durante la investigación que el contenido de níquel % era la variable más importante a estudiar porque estaba relacionada directamente tanto con la calidad del producto así como con el proceso de producción. Otro de los problemas importantes a resolver era qué solución se debía utilizar para la electrodeposición (en medio ácido o básico, con o sin aditivos). Teniendo en cuenta que la solución podía modificar el contenido de níquel % en la aleación, es que se eligió estudiar la electrodeposición a partir de una

solución de sulfato de níquel más sulfato de zinc, en medio ácido. Se empleó este medio porque tiene ventajas respecto del producto elaborado a partir de la solución en medio básico (se obtienen mayores contenidos de níquel % en la aleación y por lo tanto un mejor producto).

Se estudió cuál era el efecto en el contenido de níquel de las variables del proceso. Dichas variables de proceso son la densidad de corriente aplicada, la solución de electrodeposición, el aditivo o los aditivos en las concentraciones utilizadas, la agitación, la temperatura.

La caracterización visual se completó analizando las morfologías de los depósitos, las fotomicrografías obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido MEB y espesores además del contenido de níquel en la aleación de zinc-níquel por fluorescencia de rayos X, FRX.

Se consideró que para completar la caracterización del producto era esencial preparar muestras en diferentes condiciones de proceso y luego la exposición en cámara de humedad. El principal aporte de éste trabajo fue la utilización de la Celda de Hull como metodología que nos facilitara la obtención de los recubrimientos de la aleación en función de las variables de proceso en un rango amplio de densidades de corriente y caracterizarlos.

En el presente trabajo se estudia la influencia de distintos aditivos en las características y comportamiento de aleaciones de zinc-níquel.

2- Detalles experimentales

Se indican en la tabla N° 1, las condiciones en que han sido preparadas las muestras de zinc, zinc-níquel y de zinc cromatizadas.

Las muestras de zinc y de zinc-níquel se prepararon en Celda de Hull. La solución utilizada de sulfato de níquel (NiSO_4) 1,36 M y de sulfato de zinc (ZnSO_4) 0,84 M (drogas de calidad p.a) a pH 3,5, temperatura ambiente y utilizando agua deionizada. Las muestras con recubrimiento de zinc se prepararon con un electrolito de sulfato de zinc de 400 g/l, utilizando igual densidad de corriente de electrólisis e igual tiempo, pH y fuerza iónica

que la solución de zinc-níquel. Las muestras de zinc cromatizado se prepararon utilizando un baño de comercial que básicamente consiste en cromatos de sodio y potasio. Se eligió una densidad de corriente de electrólisis de 8 Adm^{-2} porque en ese valor, se obtenían mejores eficiencias de deposición. El depósito se prolongó durante 15 minutos. El espesor de recubrimiento fue medido con un el equipo de fluorescencia de rayos X.

Las chapas con zinc cromatizado y zinc-níquel fueron ensayadas en cámara de humedad a 40° C para comparar su resistencia a la aparición de corrosión blanca. Se seleccionó la cámara de humedad para los ensayos de desempeño, con vistas a la utilización de acero protegido con estos recubrimientos para la elaboración de electrodomésticos. Todos los ensayos fueron hechos por duplicado.

3- Resultados

Se encontró que los valores del contenido de níquel (Ni), varían cuando se utilizan aditivos o mezclas como la tiourea, el butinodiol, la tiourea más el butinodiol o la sacarina. El proceso de electrodeposición se lleva a cabo en la Celda de Hull.

La celda electroquímica tiene sus electrodos en ángulo. Se aplica durante la electrodeposición, una corriente que se mide en Ampere que se elige previamente, realizando en el laboratorio una deposición voltamétrica (que no se presenta aquí) y determinando la corriente en la que ocurre la deposición. Según los valores indicados por F. J. Fabri Miranda, I.C.P Margarit [3] el rango de trabajo debía ser entre 7 y 10 Adm^{-2} . Se escogió una densidad de corriente de 8 Adm^{-2} en el centro de la chapa y efectivamente se obtuvieron depósitos de distintas calidades a lo largo de la chapa. En la chapa que es el cátodo de acero 1010, se obtiene desde el extremo izquierdo hacia el derecho una distribución de densidades de corriente. La densidad de corriente queda determinada en cada punto de la chapa por la corriente aplicada desde una fuente externa durante la electrodeposición y, la distancia al extremo izquierdo en cm.

La densidad de corriente modifica el contenido de Ni % para el caso de la solución, sin aditivo, o con aditivo en la concentración utilizada, ver las figuras. De esta manera, se puede determinar en una sola chapa obtenida en una cierta condición de trabajo (el baño utilizado, la temperatura y la agitación) el tipo de depósito de la aleación. Así, se determinan los valores de densidades de corriente j , entre los que se debe trabajar porque los depósitos son mejores (mayor cobertura, parejos y brillantes) y luego se analizan sus características morfológicas por MEB; el espesor del recubrimiento y el contenido de níquel % en la aleación.

3.1 Influencia de los aditivos en el contenido de níquel en la aleación de Zn-Ni depositada

Se efectuó la electrólisis en una celda de Hull. Se observa en todo el estudio que pequeños agregados del aditivo en cada electrólisis, modifica el contenido de níquel en el depósito, figura 1, figura 2 y figura 3. Asimismo, hay un valor óptimo de concentración del aditivo adicionado al baño, más allá del cual disminuye el porcentaje de níquel en la aleación. El valor óptimo de concentración de aditivo en cada caso es aquel en el cual es mayor el contenido de níquel en el depósito.

Esto es así, porque el contenido de níquel es proporcional a la calidad del recubrimiento en cuanto a su desempeño contra la corrosión.

En cuanto a la determinación del contenido de níquel %. Se utilizó un equipo de fluorescencia de rayos X marca FISCHERSCOPE, modelo XUVM, operado con software FTM Fischer versión 5.5E, según norma ASTM B568-98(2004). Previo a las determinaciones de espesor y contenido de níquel %, el equipo se verificó contra patrones de zinc-níquel sobre acero. La incertidumbre en la medición del espesor de recubrimiento y de contenido de níquel %, con el procedimiento empleado, en el rango de espesor medido es de 10%.

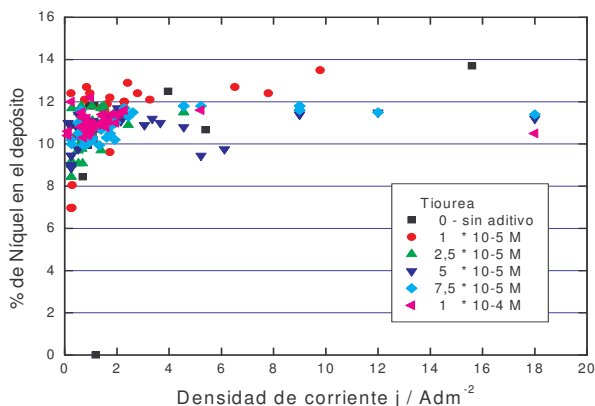


Figura 1. Influencia del aditivo tiourea agregado al baño de NiSO₄ + ZnSO₄

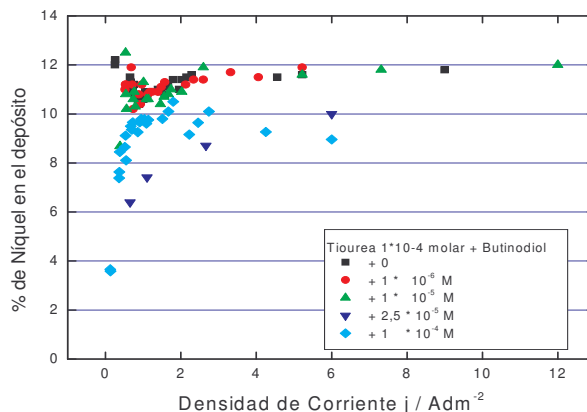


Figura 4. Influencia de la adición de aditivos tiourea+butinodiol al baño de NiSO₄ + ZnSO₄.

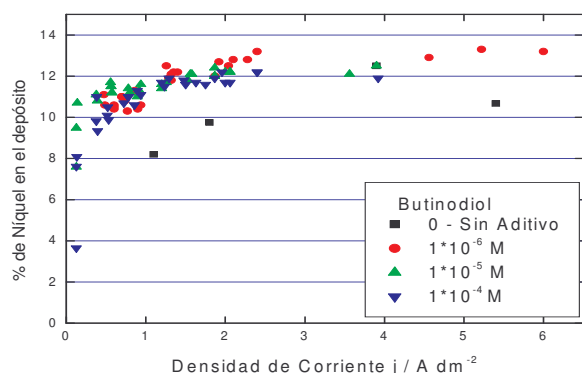


Figura 2. Influencia del aditivo Butinodiol agregado al baño de NiSO₄+ ZnSO₄

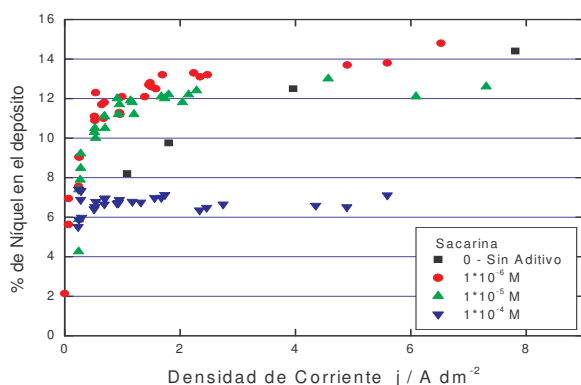


Figura 3. Influencia del agregado de aditivo sacarina al baño de NiSO₄ + ZnSO₄

3.2 Influencia de los aditivos en la morfología del depósito

En la figura N° 5a – 5d, se muestra la microestructura de los depósitos de aleación zinc / níquel obtenidos a 8 Adm⁻² durante 15 minutos. Se puede observar un depósito muy compacto con refinamiento del grano con la adición de los tres aditivos. Se analizaron las morfologías para relacionarlas al aspecto de depósitos obtenidos en soluciones en presencia y ausencia de aditivos, por Microscopía Electrónica de Barrido, MEB.

Ahora nos centraremos en las diferencias morfológicas obtenidas para depósitos a partir de la solución de electrodeposición, sin aditivo, con tiourea, con sacarina y con butinodiol (todos en igual concentración con 1*10⁻⁴ M). Una de las principales funciones de los aditivos es la de producir un refinamiento de grano. Lo deseable es que los granos sean del menor tamaño posible, lo que hace que el electrodepósito sea más brillante [2]. En la figura 5a) se observa un grano más grande para el caso de la electrodeposición en solución sin aditivo. Para los casos de morfologías obtenidas en solución con el agregado de la tiourea 1*10⁻⁴ M figura 5b) y de la sacarina 1*10⁻⁴ M figura 5c), se observan recubrimientos más compactos y con granos más finos que para el caso con la adición de

butinodiol $1 \cdot 10^{-4}$ M figura 5d). Se muestran en la literatura morfologías similares a las obtenidas en éste trabajo [1], para una solución en medio de cloruros. La morfología de los depósitos en solución sin aditivo es parecida a la de la figura 5a), en el caso de la morfología de los depósitos como los de la figura 5b) lo enuncian como “mixed additive” pero no aclaran nada, la figura 5d) es parecida a la presentada por ellos “con tensioactivo”. La sacarina incide principalmente en el aspecto en cuanto al brillo de los depósitos. El desempeño contra la corrosión es mejor para el caso en que los depósitos son de grano más fino.

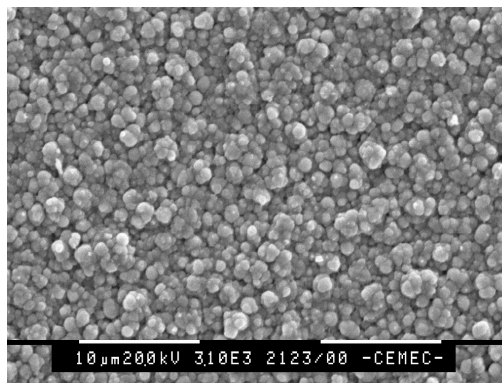
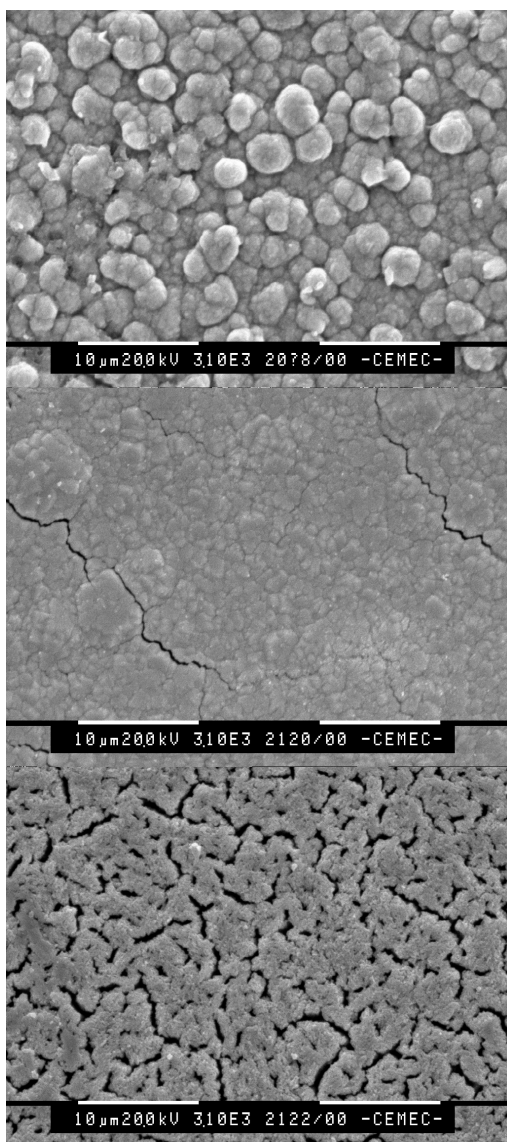


Figura 5. a) Sin aditivo. b) Con tiourea $1 \cdot 10^{-4}$ M. c) Con Sacarina $1 \cdot 10^{-4}$ M. d) Butinodiol $1 \cdot 10^{-4}$ M



3.3 Desempeño de las muestras en Cámara de Humedad

Para determinar el desempeño de las muestras de acero con electrodepositos de zinc-níquel, se llevaron a cabo ensayos en la cámara de humedad. Las muestras fueron preparadas en solución con o sin aditivo. Se estudia el comportamiento frente a la corrosión blanca, de recubrimientos sólo en el caso en que la electrodeposición se realiza en presencia de aditivo sacarina.

En la Tabla N° 1 se indican las características de las muestras ensayadas y el tiempo de exposición hasta la aparición de corrosión blanca.

Las muestras de zinc - níquel con aditivo han resistido casi el doble de tiempo en cámara de humedad que las de zinc.

Las muestras con zinc - níquel con aditivo (muestras 1 y 2) duraron por lo menos 100 hs más hasta la corrosión blanca, que las muestras en ausencia de aditivo (muestras 3 y 4).

Se han preparado muestras cincadas cromatizadas que fueron ensayadas en iguales condiciones y se ha encontrado que tienen un desempeño similar a las de zinc-níquel. En ese caso, debe tenerse en cuenta la ventaja que tiene este recubrimiento que dura igual y no tiene Cr(VI) que no debe utilizarse porque daña al ambiente.

Tabla N° 1

	Espesores promedio en micrómetros	Características	Probeta N°	Horas hasta corrosión blanca
Zn-Ni	10	Recubrimiento con aditivo sacarina 3×10^{-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

4. Conclusiones

- ❖ Las muestras de zinc - níquel con aditivo han resistido casi el doble de tiempo en cámara de humedad que las de zinc.
- ❖ Las muestras con zinc - níquel con aditivo duraron por lo menos 100 hs más hasta la corrosión blanca, que las muestras en ausencia de aditivo.
- ❖ En el caso del recubrimiento de zinc-níquel debe tenerse en cuenta la ventaja que tiene este recubrimiento que dura igual y no tiene Cr(VI) que no debe utilizarse porque daña al ambiente.
- ❖ Los aditivos influyen en el contenido de níquel en los depósitos. Además cambian la

microestructura y la morfología de los mismos, promoviendo el refinamiento de grano, y la obtención de recubrimientos más brillantes. Se detectan modificaciones en la microestructura de los depósitos por la utilización de cada aditivo.

- ❖ Por supuesto que aunque el contenido de níquel % sea mayor o igual para el caso sin aditivo en la solución siempre conviene realizar la electrodeposición con aditivo, porque se modifica la morfología del depósito.

Referencias

- [1] H. T. Kim and Y. S. Jin. Metal Finishing Soc. Japan, Kyoto. Dec. 1981. 912.
- [2] L. Oniciu and L. Muresan, "Some Fundamentals Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition", Journal of Applied Electrochemistry 21, 565 (1991).
- [3] F. J. Fabri Miranda, I.C.P Margarit, O. R. Mattos and R. Wiert. Corrosion-August 1999 Vol 55. N° 8.



- [4] D'Alkaine C V, Tulio P C, Mahmud Z Proceedings X Brazilian Meeting and Exposition on Surface Treatments (X EBRATS), São Paulo - Brazil. (2000).
- [5] Paulo C. Tulio and Ivani A. Carlos. The effects of SiC and Al₂O₃ particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo. I. Electrodeposition in the absence of SiC and Al₂O₃. Surface & Coating Technology 202 (2007)91-99.
- [6] C. E. Lehmborg, D. B. Lewis, G. W. Marshall. Surface and Coatings Technology 192 (2005) 269-277.
- [7] M. S. Pereira, L.L. Barbosa, C. A. Souza, A.C. M de Moraes and Ivani A. Carlos. Journal of Applied Electrochemistry 36(2006)727-732.
- [8] Rudy, Stephen. Plating and Surface Finishing. 47. February 2001.
- [9] K. R. Baldwin, M. J. Robinson and C. J. E Smith. The corrosion resistance of electrodeposited zinc- nickel alloy coatings. Corrosion Science Vol 35. N° 5-8 . 1267. 1993.
- [10] Anand Durairajan, Bala S. Haran, Ralph E. White, and Branco N. Popov. Journal of Electrochemical Society 147 (85) 1781-1786 (2000).
- [11] J. Macheras, D. Vouros C. Kollia and Spyrellis. "Nickel Electrocrystallization: Influence of Unsaturated Organic Additives on the Mechanism of oriented cristal growth. Trans. Inst. Metal Finishing. 1996, 74, 2 , 55".
- [12] Jack W. Dini. Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates. 1993.
- [13] Zulema A. Mahmud, Irene Alanis y Carlos Moina. "Efeito sinérgico de distintos aditivos na electrodeposição de ligas de Zn- Ni". INTI. Oct 2000.