

MATERIAL DE ALEACIÓN de Zn Ni CON PARTÍCULAS CERÁMICAS Y ADITIVOS: ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN

Mahmud, Z.⁽ⁱ⁾; Pina, J.⁽ⁱⁱ⁾; Mingolo, N.⁽ⁱⁱⁱ⁾; Gassa, L.^(iv); Gordillo, G.^(v); Tulio, P.^(vi)

-(i) INTI-Procesos Superficiales,

-(ii) INTI-Mecánica,

-(iii) CNEA, Comisión Nacional de Energía Atómica,

-(iv) INIFTA, Universidad Nacional de la Plata, UNLP

-(v) FCEN-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

-(vi) UTFPR-Universidad Tecnológica Federal do Paraná en Brasil

zulema@inti.gov.ar

OBJETIVO

Analizar el comportamiento del material obtenido por electrodeposición, en el laboratorio de INTI Procesos Superficiales y en la industria de Zn-Ni con partículas y aditivos, por medio de técnicas de Microscopía electrónica, de difracción de rayos X, químicas, fluorescencia de rayos X, electroquímicas y ensayos en cámara de niebla salina.

DESCRIPCIÓN

El recubrimiento metálico de zinc aleado con otros metales como el níquel, tiene muy buena resistencia contra la corrosión. Se encontró que el tipo, la cantidad de partículas y la densidad de corriente, aumentan la dureza y el contenido de níquel en la aleación Zn-Ni que mejora sus propiedades de resistencia a la corrosión (Jornadas de Primavera 2010, 2011). Otras variables del proceso como son las partículas cerámicas de CSi o Al_2O_3 más aditivo sacarina contenidos en la solución modifican la microestructura del recubrimiento y por lo tanto sus propiedades de resistencia a la corrosión y mecánicas. Como se sabe el espesor del recubrimiento afecta a la resistencia a la corrosión. En ésta aleación se encontró por estudios de difracción de rayos X que hay un espesor óptimo de 10 micrones, en el que en presencia de CSi se refuerzan las texturas γ 3,3,0 y que en presencia de Al_2O_3 las texturas de 3,3,0 cambian a η 1,1,0 con fuerzas compresivas del material en presencia de alúmina (no se presentan aquí los resultados). Para comprobar que a 10 micrones el material es más resistente se hicieron mediciones de Impedancia electroquímica EIS y de Tafel, a varios espesores. Se obtuvieron mayores valores de resistencia de transferencia de carga, RTC y menores corrientes de corrosión j_0 . Éstos resultados, muestran que en espesores de 10 micrones y con partículas, el material de aleación de Zn, es mejor por ser más compacto y resistente a la corrosión. En los ensayos de Niebla salina en muestras de 20 micrones, se encontró que el porcentaje del área con corrosión blanca al cabo de la experiencia, para el Zn-Ni con partículas de alúmina, respecto de ZnNi sólo o con partículas

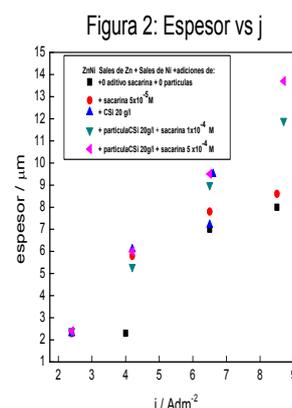
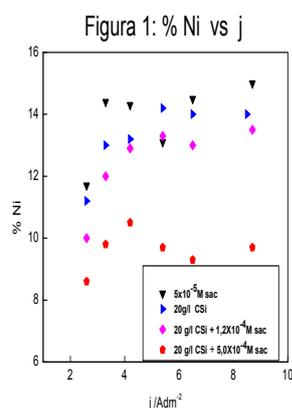
de CSi. Las muestras se obtuvieron por electrólisis a corriente constante como se hace en la industria, se utilizó una solución a pH ácido, agitando para lograr mayor eficiencia de la reacción. El contenido de níquel y el espesor se midieron con un equipo de Fluorescencia de rayos X. Los estudios de caracterización se realizaron en el INTI, Procesos Superficiales; INTI-Mecánica; en CNEA; en los laboratorios de la FCEN-UBA, en INIFTA-UNLP y en la Universidad Tecnológica Federal do Paraná en Brasil. Éste trabajo fue distinguido con el Primer Premio a la Innovación Tecnológica en la Primavera 2010. En ésta etapa, se está haciendo el cambio a escala industrial. Consideramos muy importante entender el efecto de la agitación en el proceso, Durante éste año, se pretende estudiar el efecto de la agitación por aire y la agitación a lo largo del cátodo en el producto industrial obtenido. Se transferirán los resultados a fines de 2013. (Patente en trámite INPI Exp. 20120102435)

RESULTADOS

1- Estudios de fluorescencia de rayos X en el caso de la utilización de partículas y aditivo en la electrodeposición

En la figura 1, se muestra que hay un contenido máximo de aditivo sacarina de $1,2 \times 10^{-4} M$, porque a mayores concentraciones, disminuye el contenido de Níquel y por lo tanto, la resistencia a la corrosión.

En la figura 2, se ve que a densidades de corriente j bajas, la presencia de partículas de CSi más aditivo sacarina, no influyen considerablemente en el valor del espesor.



Aunque la figura 1, muestra que el contenido de Ni es mayor con aditivo sacarina y sin partículas o con partículas y sin aditivo, el producto es mejor con aditivo sacarina por su microestructura y con partículas por su mayor dureza. Mientras que los espesores del recubrimiento en μm , aumentan con partículas y sacarina (ver la figura 2), se debe usar el contenido de sacarina que hace que el %Ni sea alto ($1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$).

2- Influencia del contenido de sacarina en la microestructura de los electrodepositos.

En las fotomicrografías 3a y 3b, se observa el efecto del aumento de las densidades de corriente j , en el tamaño de grano.

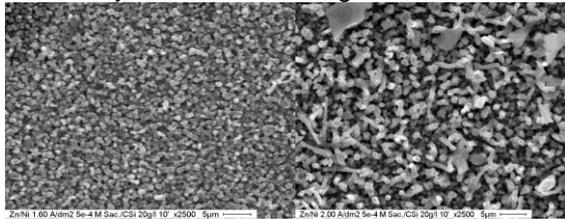


Figura 3: Efecto del contenido de sacarina en las microestructuras de los depósitos obtenidos galvanostáticamente a distintas j , durante 10 minutos : 3a) $1,6 \text{ Adm}^{-2}$, 3b) $2,0 \text{ Adm}^{-2}$

Lo deseable es el refinamiento de grano, a bajas j , pero se eligió una densidad de corriente más alta que las mostradas y de 8 Adm^{-2} porque se depositaba 1 micrón / min, y las microestructuras y las texturas son adecuadas, lo cual es bueno en producción (mayor velocidad de deposición y un producto mejor).

3- Estudios de Difracción de Rayos X (texturas) y de la Microestructura de los recubrimientos:

Se depositó ZnNi usando 8 Adm^{-2} y se realizaron las Fotomicrografías en muestras de igual espesor y en iguales condiciones de electrodeposición. Se ven muy distintas las morfologías de los recubrimientos (ver figura 4).

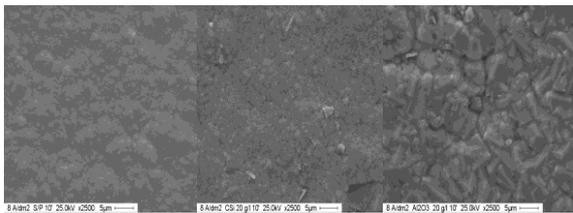


Figura 4: Fotomicrografías de recubrimientos a igual espesor: 4a) sin partículas, 4b) con CSI, 4c) con Al_2O_3 .

Se encontró que a 8 Adm^{-2} , en las muestras de espesores crecientes, hay un espesor de 10 micrones en el que las texturas cambian y el material con partículas mejora su calidad (éstos estudios se presentaron en las Jornadas de Primavera 2011).

4- Aplicación de Técnicas electroquímicas:

Espectroscopia de Impedancia electroquímica

EIS: Se aplica para obtener la relación entre la resistencia de transferencia de carga RTC para muestras de distintos espesores.

a) *Curvas de Polarización:* Se aplica para la evaluación de la densidad de corriente de corrosión en recubrimientos (en éste caso en muestras de distintos espesores).

En la tabla 1, se vuelcan los valores de RTC (diámetros en ohm) obtenidos de los diagramas por EIS y los valores de J_0 (Curvas de polarización) en las muestras de Zn Ni (ver la tabla 1).

Tabla 1: valores de RTC (obtenidos por EIS) y de las Corrientes de corrosión J_0 en muestras con espesores e, crecientes de 5, 10 y 20 μm .

e μm	RTC Ω	RTC Ω	RTC Ω	J_0 $\mu\text{Ac m}^{-2}$	J_0 $\mu\text{Ac m}^{-2}$	J_0 $\mu\text{Ac m}^{-2}$
	s / p*	CSI	Al_2O_3	s/p	CSI	Al_2O_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

*s/p (sin partículas). Se señalan en negrita, los valores de RTC mayores y los valores de J_0 menores (porque son menores las corrientes de corrosión del ZnNi con partículas).

Para muestras con espesores de 10 μm , en el caso de muestras de ZnNi con CSI o Zn Ni con Al_2O_3 , se obtuvieron valores sorprendentemente mayores de RTC, y valores menores de J_0 , lo que indica que el material es mejor en ésta condición: ZnNi más Alúmina o ZnNi más CSI y en ambos casos la muestra con un espesor de recubrimiento de 10 micrones.

5- Estudios en cámara de niebla salina.

Se verifica que el área afectada es menor en el caso del recubrimiento con alúmina que en los otros casos (tabla 2).

Tabla 2: Niebla salina. Las muestras se ensayaron por duplicado

Muestras	Área total de la muestra afectada por la corrosión blanca		
	Tiempo en la cámara a 36°C		
	24 hs	48 hs	72 hs
Zn Ni sólo	5	10	70
Zn Ni + CSI	5	8	20
Zn Ni + Al_2O_3	2	4	10

CONCLUSIONES

El espesor encontrado de 10 micrones es tecnológicamente muy importante, por una cuestión de costos (espesores mayores implican mayores costos) y en ese espesor óptimo, es mejor el material según los resultados de Difracción de rayos X, de EIS (Impedancia), de J_0 (Curvas de polarización) y de Niebla Salina.

2- El porcentaje de Ni en la aleación es mayor con la concentración de sacarina, valor que no debe sobrepasar de $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$, porque baja el % de Ni en la aleación.

3- Se encontró que el espesor se modifica con la densidad de corriente j a 8 Adm^{-2} . A ese valor alto de j , aumenta el espesor con el contenido de partículas y aditivo. La sacarina le cambia la microestructura al recubrimiento se origina refinamiento de grano que es deseable.