

Informe Técnico

Recubrimiento de aleaciones de Zinc: influencia de las variables de operación en la resistencia contra la corrosión

Mahmud, Z., Pina, J., Gagliardi, J., Amelotti, F., Gassa, L.,
Míngolo, N., Gordillo, G.,

2012-10

Este documento forma parte de la colección de Reportes Técnicos de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Technical Report collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mahmud, Z.; Pina, J.; Gagliardi, J.; Amelotti, F.; Gassa, L.; Míngolo, N.; Gordillo, G.; . (2012-10). Recubrimiento de aleaciones de Zinc: influencia de las variables de operación en la resistencia contra la corrosión. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00019.pdf

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; Pina, J.; Gagliardi, J.; Amelotti, F.; Gassa, L.; Míngolo, N.; Gordillo, G.; . "Recubrimiento de aleaciones de Zinc: influencia de las variables de operación en la resistencia contra la corrosión". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012-10.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00019.pdf

RECUBRIMIENTO DE ALEACIONES DE ZINC: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA RESISTENCIA CONTRA LA CORROSIÓN

Z. A. Mahmud^{1*}, J. Pina¹, J. Gagliardi¹, F. Amelotti¹, L. Gassa², N. Míngolo³, G. Gordillo⁴

(1) INTI, INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA INDUSTRIAL,

Avda Gral Paz 5445-Bs As, Bs As, Argentina

(2) INIFTA, Universidad Nacional de l Plata-UNLP, Diagonal 113 e 63 y 64-Bs As, Argentina

(3) CNEA, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda Gral Paz 1499, Bs As, Argentina

(4) FCEN-UBA, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Pab. 2. Bs As, Argentina

*e-mail de autor de correspondencia: zulema@inti.gob.ar

ABSTRACT

Summary: the metallic coating of zinc alloyed with other metals such as nickel, has very good corrosion resistance. It was found that the type and quantity of particles, increases the hardness and the nickel content in the alloy. Photomicrographs were made in electronic and optical microscope (in samples with particle sectional views). We measured by Impedance the resistance of the material in ohm, being $RTC_{ZnNi + Al_2O_3} > RTC_{ZnNi + CSi} > RTC_{ZnNi}$.

The RTC value is according to the thickness coatings and we found that there is an optimum thickness of 10 microns in which increases the value of RTC and decrease de corrosion current density. In salt spray tests on samples with the same thickness, it was found that the area with white rust is lower for Zn Ni with Al_2O_3 on the affected area in other cases.

Keywords: Zn Ni electrodeposition, coating alloys, corrosion resistance, ceramic particles.

RESUMEN

Resumen: el recubrimiento metálico de zinc aleado con otros metales como el níquel, tiene muy buena resistencia contra la corrosión. Se encontró que el tipo y la cantidad de partículas, aumentan la dureza y el contenido de níquel en la aleación. Se hicieron fotomicrografías en microscopio electrónico y óptico (en muestras vistas en corte con partículas). Se midió la resistencia del material RTC en ohm por Impedancia en muestras de igual espesor, siendo $RTC_{ZnNi + Al_2O_3} > RTC_{ZnNi + CSi} > RTC_{ZnNi}$ sólo. Se midió RTC en función del espesor y se encontró que hay un espesor óptimo de 10 micrones a partir del cual aumenta el valor de RTC y disminuye la densidad de corriente de corrosión.

En los ensayos de Niebla salina en muestras de igual espesor, se encontró que el porcentaje del área con corrosión blanca es menor para el Zn Ni con Al_2O_3 respecto del área afectada en los otros casos.

Palabras claves: Recubrimientos, electrodeposición de aleaciones, resistencia contra la corrosión, partículas cerámicas.

1 INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos metálicos de aleaciones de zinc están constituidos de una matriz metálica más partículas cerámicas duras y son obtenidos por electrodeposición. Consisten de una matriz metálica dúctil en la cual hay una segunda fase insoluble dispersa que son las partículas duras carburos, nitratos, óxidos, etc.

Esta fase insoluble puede mejorar muchas propiedades de la matriz metálica como son las tribológicas [1] y anticorrosivas [2].

Los recubrimientos electroquímicos de zinc-níquel (ZnNi) se emplean en la industria automotriz, de la construcción (en piezas pequeñas que se producen en tambor o en rack) [3], y también de electrodomésticos [4], por sus características, en el caso en que se requiera un material con propiedades como son buena soldabilidad, dureza o resistencia contra la corrosión. Se usan en general, para reemplazar los recubrimientos de cadmio (por su toxicidad) o los de zinc. Según René Winand [5] la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Zn-Ni aumenta hasta cuatro veces la resistencia del depósito de Zn sólo, para espesores similares, particularmente cuando el contenido de níquel está alrededor del 13 %. Con relación a los materiales compuestos, dada su buena resistencia contra la corrosión, la matriz ZnNi, con la incorporación de partículas duras de CSi mejora notablemente sus propiedades mecánicas. En este trabajo se investigaron principalmente las posibilidades de obtención de electro-compuestos ZnNi. CSi o ZnNi.Al₂O₃.

Como se sabe, como fue reportado por Clegg [6] “a mayores espesores es mayor la protección” y por lo tanto, la resistencia contra la corrosión. Por eso, se buscó la relación si la hubiera, entre los espesores y la resistencia contra la corrosión como fue reportado en trabajos anteriores, donde se midieron texturas en Zn y en ZnNi con partículas en muestras con espesores crecientes Mahmud y Míngolo [7,8]. H. Park and J. A. Szpunar [9] también estudiaron la relación entre texturas y resistencia a la corrosión.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la obtención de éste material es muy importante la preparación superficial previa de la superficie del acero 1010, que se utiliza como metal de base. Luego, la electrodeposición que se lleva a cabo en solución concentrada 1M de ambos iones Zn y Ni a pH ácido. La agitación que se ha realizado a lo largo del cátodo, influye de manera decisiva en el proceso de transferencia de materia de las partículas, y los componentes de la solución a la superficie del electrodo. Durante éste proceso las partículas se incorporan al recubrimiento. La celda utilizada para los experimentos es de electrodos enfrentados. Para cada caso se aplica una corriente por unidad de área, dentro de un rango de estudio comprendido entre 8 y 25 Adm⁻², durante 30 minutos (ver las microestructuras en las fig.1 y fig. 2; el porcentaje de níquel en el recubrimiento, fig.3; y las microdurezas en la fig. 4). En éste caso se obtuvo la microdureza utilizando una herramienta en el Microdurómetro con una pesa de 25 g. Se elige éste valor de tablas porque el Ni es el más duro de los dos aleantes.

El tratamiento del material una vez terminada la electrodeposición es otro detalle fundamental: el lavado de las muestras, el tratamiento con ultrasonido, para evitar que queden pegadas partículas que no se hayan incorporado al recubrimiento. Finalmente, la operación de secado del recubrimiento de Zn Ni sobre acero es esencial, y luego la protección de las muestras en desecador hasta su utilización o la realización de los estudios posteriores. Se prepararon las muestras con

recubrimiento de un espesor de 20 μm para los estudios de niebla salina (ver la tabla 1) y de resistencia contra la corrosión por impedancia faradaica (fig. 5).

En la tabla 2, se usaron muestras de distintos espesores de recubrimiento de 5 μm , 10 μm , y de 20 μm para estudiar la resistencia del material que es proporcional a la RTC (diámetro del círculo) obtenida de los gráficos de impedancia. Para éste estudio se prepararon muestras de acero 1010 y en ellas se hizo electrodeposición de la aleación a una densidad de corriente j igual a 8 Adm^{-2} considerando que para la solución y la densidad de corriente utilizada, se deposita $1 \mu\text{m min}^{-1}$.

En la misma tabla, se presentan los resultados de caracterización en muestras preparadas con distintos espesores, para comprobar si el espesor del recubrimiento influye en la resistencia del material, medida por RTC, o en las corrientes de corrosión J_0 (ver la tabla 2).

La solución utilizada para la medición de impedancia y de las corrientes de corrosión es alcalina y con una composición de NaOH 0,1N en medio bórico-borato a pH 9. Se usa ésta solución porque permite hacer el estudio correctamente ya que no ataca al recubrimiento cuando el metal se pone en contacto con la solución. Se usan en la solución de electrodeposición: 20 g/l de partículas salvo que se especifique otro valor de concentración.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Morfología de los depósitos

En la figura 1, se observa la microestructura y la incorporación de partículas para el caso de la presencia de las mismas en la solución.

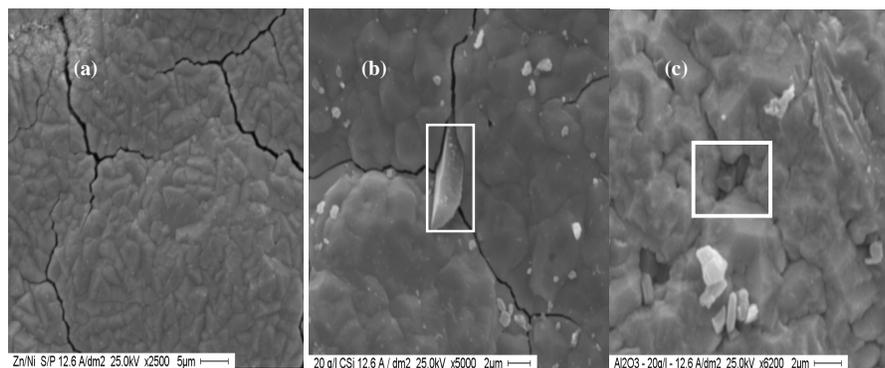


Figura 1 - Fotomicrografías por Microscopía Electrónica de barrido en muestras obtenidas mediante la deposición galvanostática a $12,6 \text{ Adm}^{-2}$ durante 30 minutos. Recubrimiento de Zn-Ni sobre acero: (a) sin partículas, (b) + 20g/l de partículas de CSi o (c) + 20g/l de partículas de Al_2O_3 . Recuadro blanco: muestra la partícula dentro del recubrimiento.

Las fotos (b) y (c) muestran la incorporación de las partículas en el recubrimiento.

3.2 Microestructura observada en el Microscopio Óptico

En la figura 2, se ve el metal de base de acero con el recubrimiento de Zn-Ni con partículas de CSi en corte. Se incluyó el material en resina epoxi y luego de curada, se pulió y se observó la muestra en corte en el Microscopio.

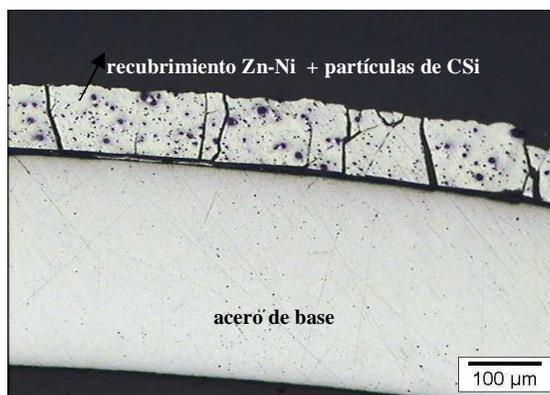


Figura 2 - Fotografía obtenida en el Microscopio Óptico. Corte transversal del acero con recubrimiento de Zn-Ni + CSi incorporado.

Las grietas que se observan son normales de éste tipo de recubrimiento. Se observa una buena distribución de las partículas en el recubrimiento.

3.3 Contenido de níquel en función de la densidad de corriente aplicada

A modo de ejemplo, se presenta la figura 3, que muestra el contenido de níquel obtenido por fluorescencia de rayos X en el recubrimiento con partículas. La medición se hizo para las muestras previamente obtenidas por electrodeposición, galvanostáticamente, en función de j y de la concentración de las partículas de CSi contenidas en la solución, que se especifican en la figura.

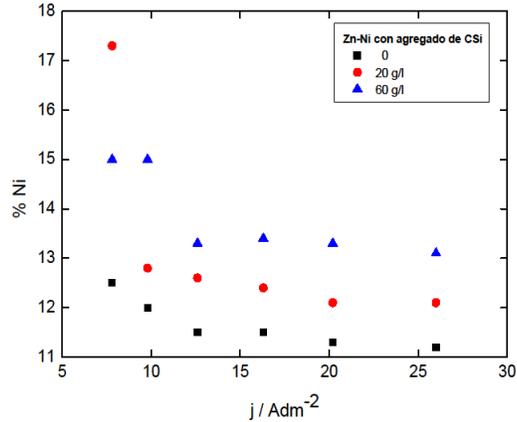


Figura 3. Contenido de Níquel, en los recubrimientos de aleación de Zn-Ni, medido en % Ni vs j y C_{CSi} .

La figura 3, muestra resultados análogos a la obtenida para el caso de la adición de Al_2O_3 a la solución y al recubrimiento. El contenido de Ni en el recubrimiento, se mantiene aproximadamente constante, para cada concentración de partículas en la solución, en un rango amplio de las densidades de corriente, fenómeno que se atribuye a que llega la misma cantidad de partículas cargadas al recubrimiento (estudios de adsorción de iones Zn a las partículas, que no se presentan aquí). Se obtiene una figura similar a la fig. 3, cuando se usa Alúmina que se incorpora al recubrimiento, (no se presenta aquí).

3.4 Microdureza del recubrimiento

En la figura 4, se observan las microdurezas medidas en una sección transversal del recubrimiento.

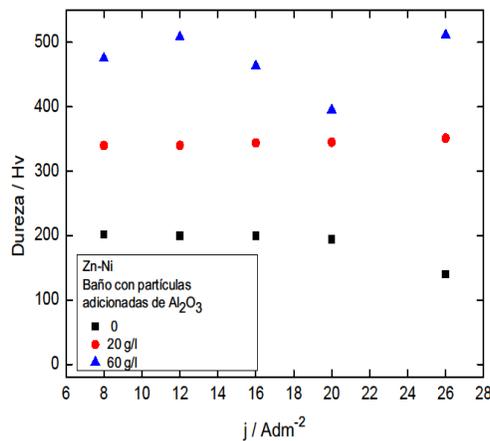


Figura 4 - Microdureza de los recubrimientos de aleación de Zn-Ni para soluciones con partículas de Al_2O_3 en la solución.

Se encuentra que más partículas en solución hacen que en el recubrimiento sea mayor el contenido de níquel y las durezas. Los resultados son similares tanto para Alúmina como para CSi.

3.5 Resistencia contra la corrosión por Impedancia Faradaica

En el diagrama de la figura 5, se observa que realizando el barrido de frecuencias potenciostatizando en el potencial de circuito abierto, en solución a pH 9 (ver el Procedimiento experimental).

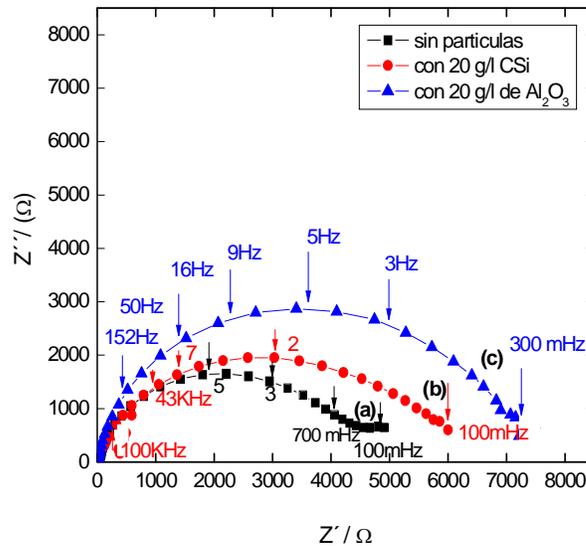


Figura 5. Diagrama de Impedancia realizado en el rango de frecuencias que se muestran después de la electrodeposición durante 20 minutos.

En el rango de frecuencias usado, cuanto mayor sea el diámetro del círculo, mayor será la resistencia contra la corrosión. Por lo tanto, un mayor diámetro corresponde a un material de mayor resistencia contra la corrosión.

3.6 Tiempo hasta la corrosión blanca en la Cámara de Niebla salina para recubrimientos sin y con partículas

Se prepararon muestras con un espesor de 20 micrones usando una corriente por unidad de área de $8Adm^{-2}$ por 20 minutos y luego una vez acabada la electrodeposición, las muestras se trataron como se indicó en el procedimiento experimental. En la tabla 1, se muestran los resultados obtenidos en muestras expuestas en la cámara de niebla salina.

Tabla I – Niebla salina a 36°C. Porcentaje del área total de la muestra afectada hasta la corrosión blanca

Muestras	Tiempo en la cámara		
	24 hs	48hs	120hs
Zn Ni sólo	5 %	10%	70 %
Zn Ni + CSi	5 %	8%	20 %
Zn Ni + Al ₂ O ₃	2 %	4%	10%

Las muestras 20 micrones se ensayaron por duplicado en niebla salina.

Se observa que el área afectada es menor en el caso del recubrimiento con alúmina que en los otros casos. Asimismo, se encontró que la resistencia del material es mayor para el caso de la adición de partículas de alúmina para la figura 5 y en ésta tabla, para muestras de igual espesor.

3.7 Relación entre los espesores del recubrimiento con la resistencia de transferencia de carga RTC y la densidad de corriente de corrosión

En la tabla 2, se colocan los valores de resistencia RTC en ohm, que están dadas por los diámetros de los diagramas de impedancia, no se presentan aquí. Los valores de las densidades de corriente de corrosión de la aleación se obtienen a partir de las curvas de polarización y no se presentan aquí.

Tabla 2 – Valores de RTC y de la Corriente de corrosión J₀ obtenidos en muestras con diferentes espesores e μm.

e μm	RTC Ω	RTC Ω	RTC Ω	J ₀ μAcm ⁻²	J ₀ μAcm ⁻²	J ₀ μAcm ⁻²
	s / p	CSi	Al ₂ O ₃	s/p	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

La medición de la impedancia para todo el rango de frecuencias, mostrado en la figura, se hace potenciostatizando al potencial de circuito abierto en solución de NaOH 0,1N a pH 9. Las densidades de corriente de corrosión, J_o , medidas que figuran en la Tabla 2, se hicieron en la misma solución que las medidas de Impedancia. Las curvas de polarización se obtienen polarizando la muestra con el recubrimiento desde el potencial a circuito abierto 150 mV en el sentido catódico y luego una muestra igual desde el potencial de circuito abierto 150 mV en el sentido anódico. Los valores de J_o se calculan a partir de los valores de las tangentes a las curvas a altos sobrepotenciales y considerando los cocientes de los valores de las pendientes de potencial y de corriente alrededor del potencial a circuito abierto, a sobrepotenciales bajos (zona lineal considerando 10 mV. Los valores de J_o calculados de acuerdo a la ecuación de Stern y Geary y los medidos trazando las tangentes a altos E, del gráfico no tienen que tener una diferencia mayor a 10 %, porque el resultado indica, en ese caso, que hay error entre el valor medido y el calculado. Se observa que los valores de Resistencia de Transferencia de Carga RTC, medidos en ohm, Ω , en general, aumentan en la presencia de partículas para todos los espesores. Con partículas de CSi y de Al_2O_3 en el recubrimiento, los valores de RTC aumentan notablemente en espesores de 10 micrones. Por otra parte, las corrientes de corrosión J_o , disminuyen a partir de valores de espesores de 10 micrones, respecto de los valores de J_o en espesores menores.

4 CONCLUSIONES

- Las partículas se incorporan al recubrimiento de modo que quedan uniformemente distribuidas.
- Las concentraciones de níquel en el recubrimiento aumentan cuando se utilizan partículas. Aumentan los contenidos de Ni en la aleación con la concentración de uno u otro tipo de partículas incorporadas al recubrimiento, esto ocurre a cada densidad de corriente aplicada, J , y a todas las densidades de corriente.
- De igual modo, las durezas aumentan en el recubrimiento, con uno u otro tipo de partículas incorporadas al recubrimiento, en cada densidad de corriente J y a todas las densidades de corriente (J se fija en cada electrodeposición).
- Se encontró que para espesores de 20 μm , los valores de la resistencia de transferencia de carga (diámetro del círculo) son mayores, cuando se usan partículas de alúmina, lo que indica que el material es mejor.
- Se ha encontrado en los ensayos de niebla salina, para espesores del recubrimiento de 20 μm , que las muestras de Zn Ni con Al_2O_3 tienen una menor zona afectada respecto de las muestras de Zn Ni con CSi o de las muestras de Zn Ni sólo.
- Según las experiencias, en espesores en aumento de aleación de Zn Ni, se modifica la resistencia contra la corrosión en presencia de partículas. Se evidencia que en un espesor de alrededor de los 10 micrones, la RTC aumenta notablemente en la presencia de Al_2O_3 y de CSi. A la vez se comprobó experimentalmente que para éstos espesores de 10 micrones, del Zn Ni con uno u otro tipo de partículas, disminuyen las corrientes de corrosión, lo que implica que el material mejora.
- Por último, en la calidad del material influyen variables como son la solución, el tipo de partículas y la concentración de las partículas, la agitación, la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis (que es proporcional al espesor).

Todas estas variables de proceso a la vez inciden en el porcentaje de níquel y la dureza obtenida en la aleación, la resistencia del material que se evidencia en las resistencias de transferencia de carga y las corrientes de corrosión medidas.

5 REFERENCIAS

- [1] G. Wu, N. Li, D. Zhou and K. Mitsuo, Electrodeposited Co–Ni–Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 176 (2004) 157-164.
- [2] A. Takahashi, Y. Miyoshi and T. Hada, “Effect of SiO₂ colloid on the electrodeposition of Zinc-Iron group metal alloy composites”. *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 954-957.
- [3]”Modern Electroplating. Fourth Edition, Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic. ISBN 0-471-16824-6. 2000 John Wiley & Sons, Inc. R. Winand, “Zinc and Zinc Alloys. p 433.
- [4] Z. A. Mahmud. I. Alanis. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc Níquel. *Revista SAM de CNEA. Asociación Argentina de Materiales. Registro ISSN 1668-4788 Vol 6, N° 1. (2009) p. 5-11.*
- [5] R Winand,. *Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Edited by Lubomyr T. Romankiw. 1987. Zinc and Zinc Alloys Plating, p. 207-232.*
- [6]E. Clegg and Fielding Odeurn. *Electroplating Engineering Handbook. Fourth Edition. Plating Standards and specifications. Ch 7. p.263-284. Edited by Lawrence J. Durney. 1984.*
- [7] Z. Mahmud. Norma Míngolo. G. Gordillo. "Texturas en cincados y su efecto sobre la corrosión". "Avances en Ciencias e Ingeniería de Chile" Volumen 1 número 3 (Julio-Septiembre) de 2010. ISSN:0718-8706.
- [8] Zulema A. Mahmud, Paulo Tulio, Pablo Areas, Norma Míngolo. Caracterización estructural del recubrimiento de aleación de Zn-Ni con partículas de CSi o de Al₂O₃ obtenidos por electrodeposición. Rosario, Argentina. 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. SAM / CONAMET 2011.
- [9] H. Park and J. A. Szpunar. the microstructural characterization of electrogalvanized zinc-iron and zinc- nickel coatings. *Textures and Microstructures, Vol. 34. 2000. pp. 119-146. Printed in Malaysia.*