

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE PARTÍCULAS DE CSi AL BAÑO DE ZnNi SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS DEPÓSITOS

Z. A. Mahmud ⁽¹⁾, D. Stoklosa ⁽¹⁾, G. Montiel ⁽¹⁾, J. Pina ⁽¹⁾, G. Gordillo ⁽²⁾, P. C. Tulio ⁽³⁾

(1) INTI, Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires.

(2) DQIAQF, Fac. de Cs. Exactas y Naturales. UBA. C. Universitaria.
Pabellón 2, Buenos Aires. Argentina

(3) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. UTFPR. Dois Vizinhos – Paraná, Brasil.

E mail (Z. A. Mahmud): zulema@inti.gob.ar

RESUMEN

En éste trabajo se obtuvieron electrocompuestos matriz metálica-partículas cerámicas por electrodeposición a densidad de corriente constante en una celda de Hull. La matriz metálica consistió de recubrimientos de ZnNi y las partículas cerámicas de carburo de silicio (CSi). La solución de electrodeposición es ácida y sin aditivos. Se presentan los datos referentes a las propiedades de los recubrimientos electrocompuestos y su análisis. La presencia de las partículas de CSi en la solución de electrodeposición hace que se incorporen las partículas al depósito. Además dichas partículas modifican la morfología superficial del recubrimiento que se vuelve más rugoso. Por otro lado, a medida que aumenta la cantidad de partículas en la solución, aumenta el porcentaje de Ni en la matriz metálica. Este porcentaje de Ni es mayor para mayores relaciones de la masa de CSi / volumen de solución de electrodeposición (C_{CSi} , en gramos por litro). Un mayor contenido de Ni en los depósitos hace que sea mayor la resistencia contra la corrosión. Se analizó el porcentaje en peso de CSi incorporado a la matriz de ZnNi y se observó una dependencia de dicha con la densidad de corriente utilizada.

La microdureza aumenta desde aproximadamente 1,7 hasta 2,3 X para los electrocompuestos ZnNi-CSi comparativamente al ZnNi. Esto es principalmente debido a la incorporación de las partículas de CSi a los depósitos.

La microdureza es función de la C_{SiC} en el baño, de la densidad de corriente (j) y del porcentaje en peso de CSi incorporado a la matriz de ZnNi. Según las experiencias, es posible obtener recubrimientos de ZnNi-CSi con mejores propiedades anticorrosivas debido al mayor porcentaje de Ni y también mayor microdureza (por el CSi) posibilitando su aplicación en situaciones en donde se requieran estas propiedades.

Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras-clave: ZnNi-CSi; material compuesto; electrodeposición; propiedades.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición es uno de los procesos electroquímicos más antiguos y de enorme empleo industrial hasta la actualidad. A parte de los metales simples, aleaciones metálicas amorfas [1] (p. ej., NiP) y cristalinas [2], materiales compuestos matriz metálica con partículas cerámicas duras [3,4] (CSi, Al_2O_3 , WC, CrC, BN, etc.) o elementos auto lubricantes [4] (PTFE, C, MoS_2 y aceites encapsulados), polvos metálicos [5] y óxidos [6] que son los materiales actualmente obtenibles por esta técnica. Las ventajas de la electrodeposición sobre otros métodos de revestimiento son: la uniformidad de deposición para formas complejas, la reducción de los desperdicios normalmente encontrados en las técnicas de inmersión o *spray*, los bajos niveles de contaminación y la habilidad para procesar partes simultáneamente y el espesor pudiendo éste variar desde algunos micrones a pocos mm.

Los electrocompuestos matriz metálica-partículas cerámicas duras son obtenidos por electrodeposición y consisten de una matriz metálica dúctil en la cual hay una segunda fase insoluble dispersa de, por ejemplo, partículas duras como carburos, nitratos, óxidos, etc. Esta fase insoluble puede mejorar muchas propiedades de la matriz metálica como tribológicas [7] y anticorrosión [8].

Los recubrimientos electroquímicos de zinc-níquel (ZnNi) se emplean en la industria automotriz o de la construcción (en piezas pequeñas que se producen en tambor o en rack) [9], y también de electrodomésticos [10], 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 René Winand [11] la resistencia a la corrosión de las aleaciones de zinc-níquel aumenta cuatro veces respecto de la resistencia del depósito de Zn sólo, para espesores similares, particularmente cuando el contenido de níquel está alrededor del 13 %. Con relación a los electrocompuestos cuya matriz metálica está constituida por ZnNi son pocos los trabajos que han investigado sus propiedades para posibles aplicaciones. Dada la buena resistencia contra la corrosión de la matriz ZnNi, la incorporación de partículas duras de CSi a ella mejora sus propiedades mecánicas, como la microdureza. En este trabajo se investigaron principalmente las posibilidades de obtención de electrocompuestos ZnNi-CSi y sus propiedades como la morfología superficial, la variación en la composición de la matriz metálica de ZnNi y la microdureza.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó una Celda de Hull, CH, de 500 ml con electrodos en ángulo, para lograr trabajar en un rango amplio de densidades de corriente aplicando una corriente fija desde una fuente externa. Los electrodos utilizados fueron un ánodo de níquel puro de unos 25 cm² y un cátodo de acero 1010 con un área de 50 cm², sobre el que se realizó la electrodeposición. El cátodo previamente a la deposición en la CH, tenía una superficie cincada, se trató con ácido clorhídrico 10 % hasta eliminar totalmente el recubrimiento de protección, luego estaba en condiciones para ser usado.

La solución de trabajo contenía sulfato de níquel NiSO₄ 1,36 M y sulfato de zinc ZnSO₄ 0.84 M sin aditivos a pH=3 y se preparó con drogas p.a. marca Merck. Se agregaron partículas de CSi (diámetro promedio de 9 µm) en relaciones de masa de CSi / volumen de solución de electrodeposición (C_{CSi}, en gramos por litro) en la celda de Hull de 20 g/l y 60 g/l. La electrólisis fue a temperatura ambiente y se usó una corriente de 6A durante 30 minutos. Se empleó para obtener los depósitos una fuente de corriente en la que se fijó el valor de la corriente y la diferencia de potencial entre los electrodos era de 10 a 12 V. Durante la electrodeposición se agitó la solución con una varilla de la altura del cátodo que se movía a lo largo del cátodo y a una distancia aproximada de 1 cm, que se usó para mejorar la transferencia de materia de la solución a la superficie del electrodo. Al final de la electrodeposición, el cátodo se lavó con agua destilada, se utilizó un baño de ultrasonido en el que se colocaron las muestras, para eliminar las partículas que pudieran quedar en la superficie, se secó con calor y se guardó en desecador hasta el análisis. Las observaciones de las muestras se llevaron a cabo en el Microscopio electrónico de barrido Philips 505. El análisis se llevó a cabo con la Microsonda dispersiva en energías EDX. El área analizada fue de aproximadamente 20 mm².

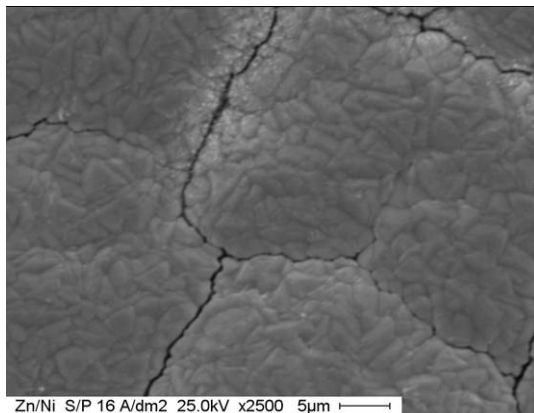
Para el análisis de una sección transversal del recubrimiento se prepararon las muestras embutiéndolas en una resina epoxi. Luego se pulió con lija 600 al agua y finalmente con alúmina de 1 µm para eliminar las rayas de pulido, posteriormente se realizaron las fotografías en el microscopio óptico marca Karl Zeiss y el análisis cuantitativo se realizó en una zona de aproximadamente 6 mm², mediante la microsonda dispersiva en energías EDX. Para las mediciones de microdurezas se utilizó un equipo marca Leitz Miniload 2, se usaron las mismas muestras embutidas en epoxi y se midieron las durezas en una sección transversal del recubrimiento. Se eligió para la determinación de la dureza del recubrimiento de Zn-Ni, una carga adecuada (de 25 g), que se obtiene de tablas según el metal del recubrimiento (en éste caso se consideró Ni porque es el

más duro) y además teniendo en cuenta las durezas esperadas para éste material, se comprobó que la medición era correcta mediante un patrón de referencia. Del mismo modo se midieron en cada muestra los espesores y los contenidos % de Ni de Zn – Ni en 5 puntos (5 determinaciones en cada punto) mediante un equipo marca FISCHERSCOPE, modelo XUVM, operado con software FTM Fischer versión 5.5E, según la norma ASTM B568-98(2004). Previo a las determinaciones de espesor, el equipo se verificó contra patrones de zinc-níquel sobre acero. Como resultado de cinco mediciones de dicha referencia, se obtuvo un valor promedio de $10,5 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$. La incertidumbre en la medición del espesor de recubrimiento, con el procedimiento empleado, en el rango de espesor medido es de $\pm 1,0 \mu\text{m}$. La incertidumbre en la medición del porcentaje de Ní en el rango medido de $6,4 \pm 0,9$ fue de un 15 %.

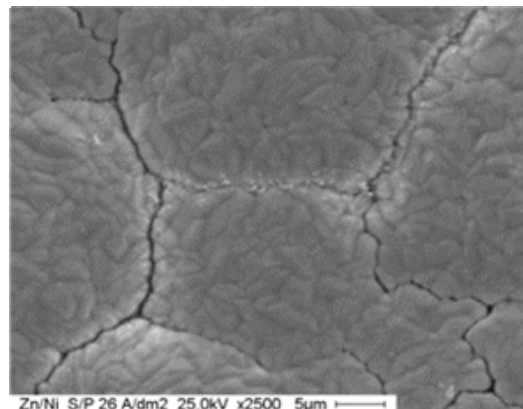
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1) Morfología superficial

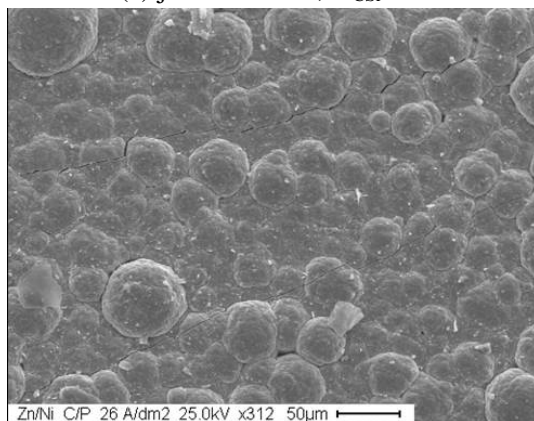
En la Figura 1 se muestran las fotografías de la superficie de los depósitos.



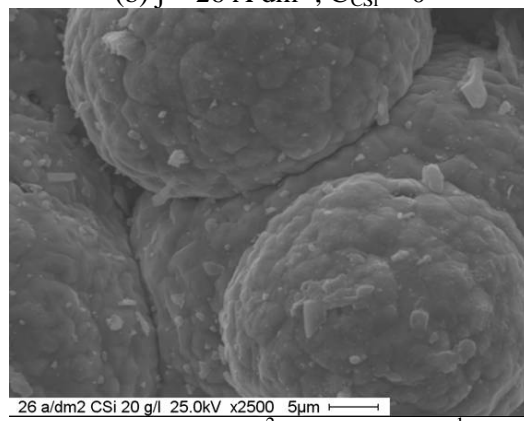
(a) $j = 16 \text{ A dm}^{-2}$; $C_{\text{CSi}} = 0$



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



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



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

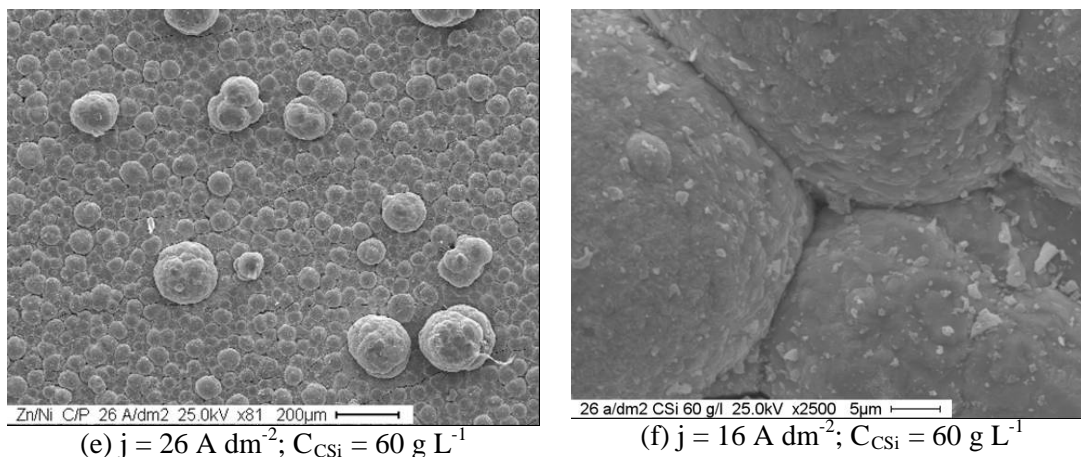


Figura 1: Fotos obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las superficies de depósitos ZnNi (a y b) y de ZnNi-CSi (c – f). Se indican las distintas C_{CSi} y las densidades de corriente (j).

Puede observarse que los depósitos de ZnNi obtenidos sin la presencia de CSi (Figura 1.a y b) son menos rugosos que los obtenidos cuando hay CSi en la solución (Figura 1.c- f). La mayor rugosidad muestra claramente que las partículas de CSi están modificando las condiciones de nucleación y crecimiento del depósito de ZnNi. No se ha avanzado en esta investigación pero la hipótesis es que la presencia de partículas de CSi en la superficie, o incorporadas al depósito, podrían modificar la cinética de nucleación y crecimiento. Esta hipótesis deberá ser comprobada con las técnicas electroquímicas clásicas de nucleación y crecimiento [12].

En términos de resistencia a la corrosión no son deseables los depósitos rugosos pero el aumento en el porcentaje de Ni puede compensar esta deficiencia.

3.2) Contenido de carburo de silicio en la matriz metálica

La incorporación de las partículas de CSi fue obtenida bajo las condiciones de electrodeposición. Los electrocompuestos ZnNi-CSi fueron obtenidos así en estas condiciones. El porcentaje de CSi fue relacionada con el porcentaje de Si por el análisis con EDX. En la Figura 2 se muestra una foto de la superficie del depósito con una partícula de CSi parcialmente ocluida y el espectro EDX en la región para confirmar que si trata de una partícula de CSi por el alto contenido de Si.

En la Figura 3 se muestra una foto de una sección transversal de un electrocompuesto ZnNi-CSi donde es posible identificar partículas de CSi ocluidas y distribuidas en distintas alturas adentro del material electrocompuesto.

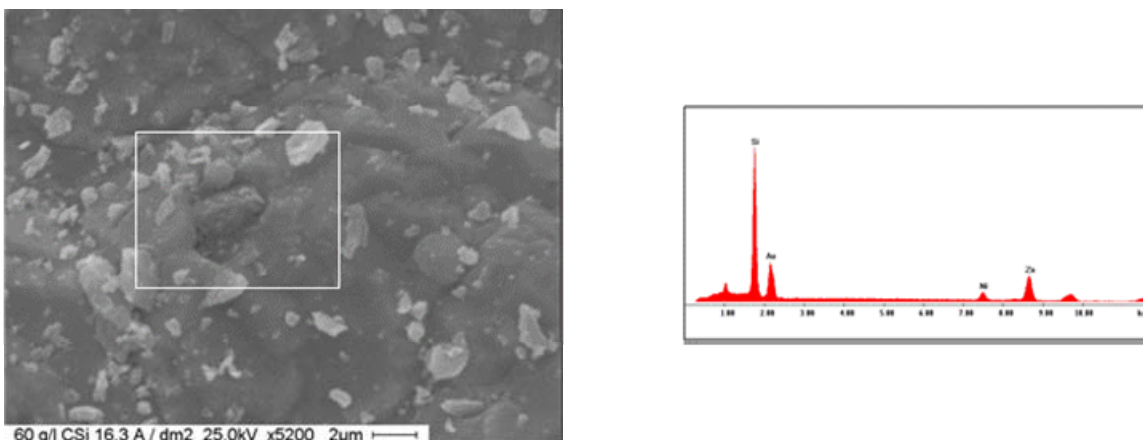


Figura 2: Izquierda: Foto obtenida por microscopia electrónica de barrido de una superficie típica de un material electrocompuesto de ZnNi-CSi indicándose una partícula de CSi parcialmente ocluida.

En la figura de la derecha se muestra el espectro de EDX para la región señalada en la foto de la izquierda.

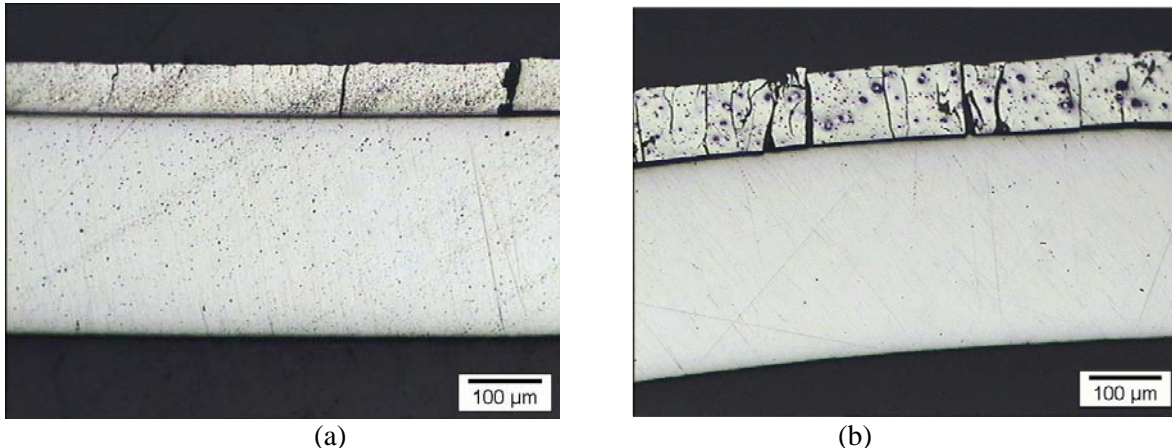


Figura 3: Fotos obtenidas con microscopio óptico para secciones transversales de acero con: (a) depósito de ZnNi (b) electrocompuesto de ZnNi-CSi donde se ven partículas de CSi ocluidas.

Es conocido que el contenido de CSi dentro de la matriz metálica es dependiente de la densidad de corriente, de la C_{CSi} y de las condiciones hidrodinámicas, entre otras variables [4]. En este trabajo se ha analizado la dependencia del porcentaje en masa de CSi ocluida en la matriz de ZnNi en función de j y de C_{CSi} . Esta dependencia esta mostrada en la Figura 4. Se observa que en el intervalo de j analizado, la cantidad de CSi alcanza un valor límite para las dos C_{CSi} analizadas. El aumento del porcentaje de CSi con la densidad de corriente se debe al balance entre la velocidad de crecimiento del depósito y la velocidad de llegada de las partículas desde la solución hasta la superficie del depósito. En la obtención de electrocompuestos es normal que se encuentre curvas % CSi vs. j con un máximo [4]. En este trabajo se demuestra que es posible se trabajar con las C_{CSi} utilizadas hasta altas j sin disminuir el % CSi en el intervalo de j definido por la celda de Hull. La dependencia del porcentaje de CSi con la C_{CSi} (Figura 4) muestra una disminución de la cantidad ocluida con mayor C_{CSi} para la misma j . Este resultado es importante porque muestra que no se necesitan grandes cantidades de CSi en solución para obtener mayores cantidades de CSi ocluidas que impliquen mejores propiedades, como en la microdureza de los depósitos, que se analizará adelante. Para mayores C_{CSi} hay posibilidad de una mayor sedimentación de las mismas y también mayor aglomeración de las mismas en solución, lo que dificulta más su incorporación a la matriz metálica.

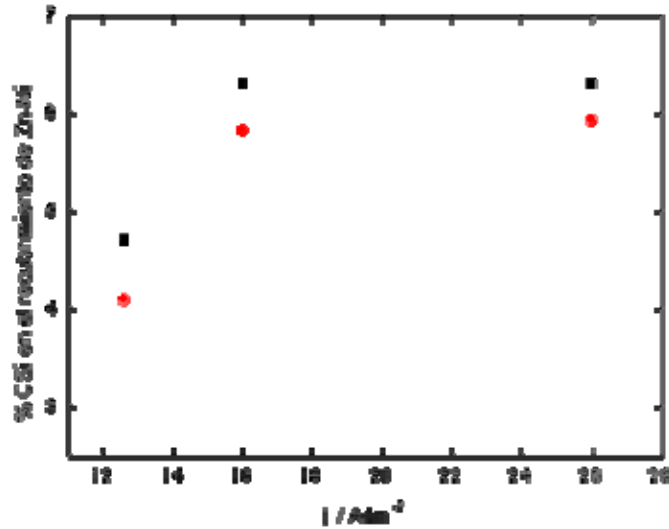


Figura 4: Dependencia del porcentaje en masa de CSi en la matriz metálica de ZnNi de electrocompuestos de ZnNi-CSi en función de j y de la C_{CSi} en solución: 1- negro 20 g/l de CSi 2- rojo 60 g/l.

3.3) Variación del porcentaje de Ni en la matriz metálica de los depósitos

Una de las características que hay llamado la atención en los trabajos de literatura es que partículas cerámicas inertes agregadas en las soluciones de electrodeposición de matrices polimetálicas hacen cambiar la composición porcentual de los elementos en estas [7,13,14]. Esto es importante en términos de propiedades de las matrices, principalmente en la resistencia a la corrosión.

En este trabajo fue analizado el efecto de las partículas inertes en la composición de la matriz ZnNi. Los resultados se muestran en la Figura 5. En todo el rango de densidades de corriente estudiado hay un incremento en el porcentaje másico de Ni en la matriz metálica de ZnNi-CSi comparado al ZnNi sólo. Como consecuencia, hay una disminución en el porcentaje de Zn. Está claro que este fenómeno es dependiente de la cantidad de partículas de CSi en la solución.

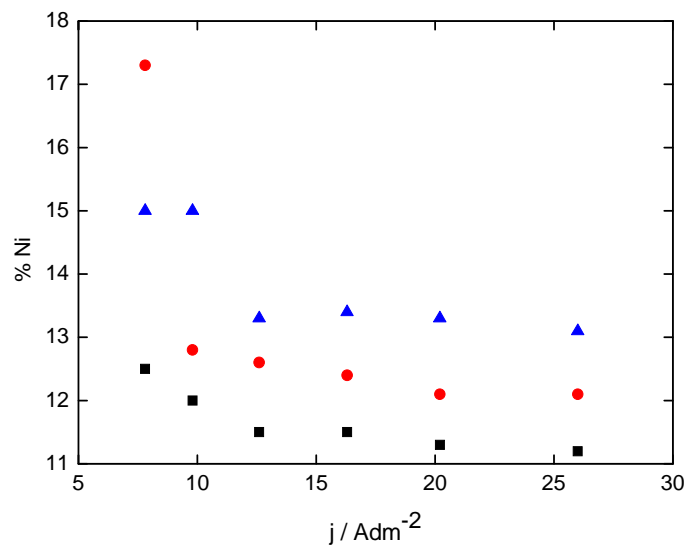


Figura 5: Dependencia del porcentaje en masa de Ni en la matriz metálica de ZnNi para depósitos de ZnNi y electrocompuestos de ZnNi-CSi con la densidad de corriente y la C_{CSi} . negro 0 g/l, rojo 20 g/l, azul 60 g/l.

Este mayor porcentaje de Ni tiene consecuencias en la resistencia a la corrosión, pues el Ni es un metal con potencial de oxidación más bajo que el del Zn [15]. Un mayor porcentaje de Ni aumenta el carácter noble de la matriz de ZnNi. Los resultados de la Figura 5 muestran por primera vez un incremento en la cantidad de Ni en la matriz metálica de ZnNi-CSi. Tulio et al. [14] habían encontrado disminución en el contenido de Ni empleando soluciones con ácido bórico y citrato de sodio indicando una posible dependencia del fenómeno con la composición de la solución.

La electrodeposición de ZnNi es anómala en el sentido de que la relación en masa de Ni/Zn en la matriz metálica es menor que la esperada relación Ni^{2+}/Zn^{2+} en la solución. La electrodeposición anómala de matrices ZnNi, ZnCo y ZnFe es bien conocida de la literatura [16]. Las partículas de CSi, de acuerdo a la Figura 5, atenúan en cierta medida la electrodeposición anómala, pero sin eliminarla.

Hay algunas propuestas en la literatura para intentar explicar los efectos de partículas cerámicas inertes en la composición de las matrices metálicas. La adsorción preferencial del cátion del metal sobre la superficie de las partículas cerámicas en solución hace que el mismo se incremente en el depósito [7,8]. Además según las condiciones de la superficie y la solución ocurre una mayor velocidad de la reacción paralela de evolución de hidrógeno que es promovida por las partículas en la solución. Esta última reacción favorece más la formación de $Zn(OH)_2$ insoluble en la superficie del electrodo [14], el que podría dificultar más la electrodeposición del Ni.

Además de las interpretaciones lo importante del análisis es que en las condiciones de este trabajo se produce un incremento en el porcentaje de Ni en la matriz ZnNi, y que una mayor protección contra la corrosión puede ser derivado de esto.

3.4) Microdureza

Uno de los fines para tener partículas cerámicas duras inertes ocluidas en matrices metálicas es conferir una mayor dureza al material. Para el sistema ZnNi-CSi analizado, las medidas de microdureza en función de la densidad de corriente y de C_{CSi} están mostradas en la Figura 6. Es de observar, como esperado, que hay un aumento en la microdureza de los electrocompuestos ZnNi-CSi comparativamente a ZnNi.

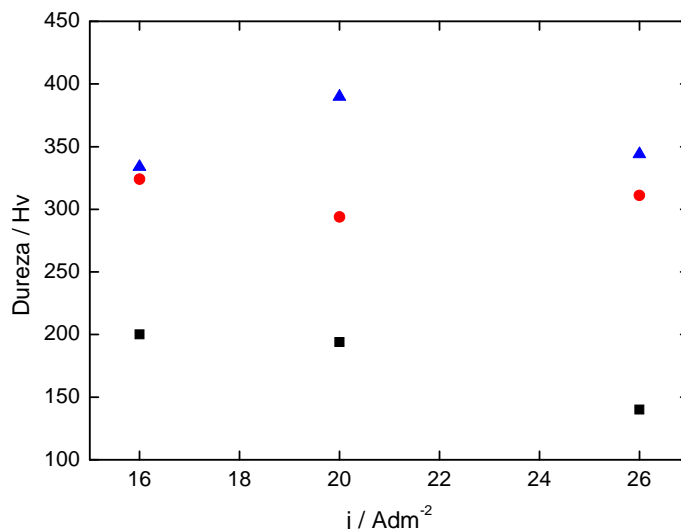


Figura 6: Dependencia de la microdureza de ZnNi-CSi en función de la densidad de corriente y de la C_{CSi} . negro 0 g/l, rojo 20 g/l, azul 60 g/l. Se muestran también los datos para ZnNi.

Es interesante analizar que los valores de microdureza no siguen el patrón del contenido de CSi adentro de la matriz, como se muestreó en la Figura 4. Esto puede ser debido a la contribución del mayor contenido de Ni, puesto que el Ni tiene una dureza mayor que el Zn.

4. CONCLUSIONES

- Los electrocompuestos de ZnNi-CSi se obtuvieron a partir de una solución ácida y en una celda de Hull.
- La morfología superficial de los electrocompuestos obtenidos fue más rugosa que las de los depósitos de ZnNi sólo.
- El contenido de CSi ocluido en la matriz metálica fue dependiente de la densidad de corriente y de la cantidad de CSi en la solución de electrodeposición.
- La relación másica Ni/Zn en los depósitos ZnNi-CSi fue aumentada comparativamente a ZnNi. Las partículas de CSi en la solución de electrodeposición hacen aumentar el contenido del metal más noble (el Ni) en la matriz ZnNi. Esto puede hacer que el material tenga mejores propiedades anticorrosivas.
- Las partículas de CSi ocluidas en la matriz ZnNi hacen que la microdureza de ésta aumente comparada a ZnNi sólo.
- Las ventajas de los electrocompósitos ZnNi-CSi obtenidos bajo las condiciones de este trabajo fueran un mayor contenido de Ni y una mayor microdureza. La mayor microdureza hace con que estos electrocompuestos puedan ser empleados cuando se requiera resistencia al desgaste por abrasión.

REFERENCIAS

- 1 S. S. Djovic, "Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals"; Journal of the Electrochemical Society, Vol.146 (1999), p. 1824-1828.
- 2 D. E. Hall, "Electrodeposited Zinc-Nickel alloy coatings – a review"; Plating and Surface Finishing, Vol. 70 (1983), p. 59-65.
- 3 M. Musiani, "Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science"; Electrochimica Acta, Vol. 45 (2000), p. 3397-3402.
- 4 A. Hovestad and L. J. J. Janssen, "Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix"; Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 25 (1995), p. 519-527.
- 5 K. I. Popov, M. D. Maksimovic, J. D. Trnjancev and M. G. Pavlovic, "Dendritic electrocrystallization and the mechanism of powder formation in the potentiostatic electrodeposition of metals"; Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 11 (1981) p. 239-246.
- 6 S. Peulon and D. Lincot, "Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films"; Advanced Materials Vol. 8 (1996) p. 166-170.
- 7 G. Wu, N. Li, D. Zhou and K. Mitsuo, "Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings"; Surface and Coatings Technology, Vol. 176 (2004) p. 157-164.
- 8 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.
- 9 B. Sonntag, K. Thom, N. Dambrowsky and B. Dingwerth; "Zinc Nickel Electroplating – Best Suited Electrolytes for a Diversity of Applications". Galvanotechnik 7 (2009) p. 1499-1513.
- 10 Z. A. Mahmud and I. Alanis "Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc-Níquel". Revista SAM. Asociación Argentina de Materiales. Vol 6, N° 1. (2009) p. 5-11.
- 11 R Winand, Zinc and Zinc Alloys Plating. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Edited by Lubomyr T. Romankiw. 1987. p. 207-232.

12. B. Scharifker and G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation"; *Electrochimica Acta*, Vol. 28 (1983) p. 879-889.
13. P. C. Tulio and I. A. Carlos, "Effect of SiC and Al₂O₃ particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo: II. Electrodeposition in the presence of SiC and Al₂O₃ and production of ZnCo-SiC and ZnCo-Al₂O₃ coatings"; *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 39 (2009) 1305-1311.
14. P. C. Tulio, S. E. B. Rodrigues and I. A. Carlos, "The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi-SiC and ZnNi-Al₂O₃ electrocomposite coatings from slightly acidic solutions"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202 (2007) 91-99.
15. D. R. Lide, ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; 2005, CRC Press, Boca Raton, FL.
16. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Vol. 1 and Vol. 2; 1963, Academic Press.