

Informe Técnico

Distribución de Corriente para determinar la Temperatura Óptima del proceso de Zinc Níquel + micropartículas de CSi ó de Al₂O₃

Mahmud, Z., Gordillo, G.,

2016-07

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.; Gordillo, G.; . (2016-07). Distribución de Corriente para determinar la Temperatura Óptima del proceso de Zinc Níquel + micropartículas de CSi ó de Al₂O₃. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00010.pdf

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; . "Distribución de Corriente para determinar la Temperatura Óptima del proceso de Zinc Níquel + micropartículas de CSi ó de Al₂O₃". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-07.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00010.pdf

Distribución de Corriente para determinar la Temperatura Óptima del proceso de Zinc Níquel + micropartículas de CSi ó de Al₂O₃

Zulema Ángela Mahmud¹, Gabriel Gordillo²

¹ INTI-Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Gral Paz y Constituyentes. CC 157. 1650. San Martín. Buenos Aires- Argentina.

²FCEN-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UBA. Ciudad Universitaria Pabellón 2. Buenos Aires- Argentina.

zulema@inti.gob.ar

Resumen

En éste trabajo, se estudian como se modifican con la temperatura, las características del material de recubrimiento (espesor y el contenido de níquel). Las mediciones se hacen en el recubrimiento obtenido por electrólisis, a lo largo del diámetro del electrodo por Fluorescencia de rayos x. Normalmente, se obtiene una Distribución de Corriente, que es una función parabólica, con valores constantes en el centro del electrodo y valores altos del espesor en los bordes, porque se deposita más. Se supone que según sean las condiciones experimentales de temperatura y de presencia o ausencia de partículas, es el efecto en la distribución de % de Níquel o de espesor en el material en la zona central del cátodo. Se encontró que efectivamente, a cada temperatura y densidad de corriente, varían la concentración de Ni y el espesor en la aleación, modificando la resistencia del material contra la corrosión.

1. Introducción

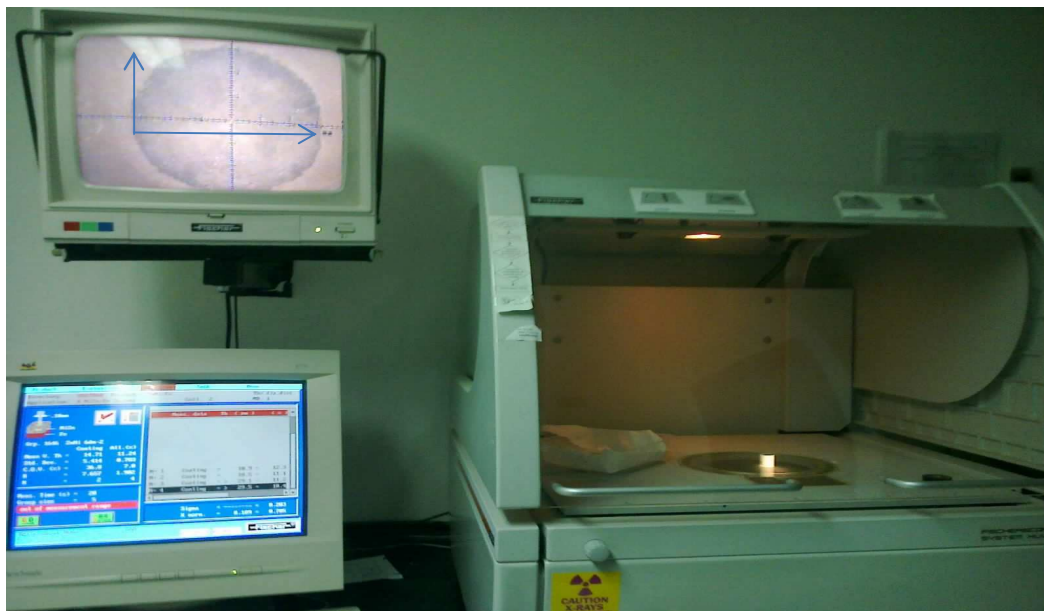
El estudio de transporte de masa con flujo de fluido, se explica detalladamente en el capítulo de Ibl and Dossenbach [1]. Se analizan las configuraciones electrodo, fluido, velocidad de flujo con los modelos en flujo canal, correlacionando los números adimensionales de Re, Sh en el caso de electrodos enfrentados y en el caso de flujo totalmente desarrollado [2]. La distribución de corriente se desarrolla en el caso del electrodo rotatorio en sistemas de laboratorio y en la planta industrial [3]. Se encontró que en todos los casos, se produce en el material, un desplazamiento de los potenciales hacia valores más positivos, como se reporta en las aleaciones más dióxido de Titanio. Algunos Sistemas presentados en las publicaciones, están constituidos por Zn o sus aleaciones con elementos metálicos y nano partículas de TiO₂ que desplazan los potenciales hacia valores más positivos de acuerdo a la publicación de (Gomes et al, 2012), (Bobić, B. et al, 2009), (Praveen et al, 2009). Estos estudios demostraron que la inclusión de micro y

nanopartículas mejora marcadamente la resistencia a la corrosión, la dureza y la resistencia al desgaste.

2. Parte experimental

2.1. Distribución de corriente, a lo largo del cátodo en el electrodo de disco rotante.

Se depositó el ZnNi sin y con partículas, con el electrodo de trabajo de disco rotante acero 1010. Se realizó la electrodeposición a cada densidad de corriente, J , durante el tiempo elegido de 10 minutos, a una densidad de corriente de $8A / dm^{-2}$, según el espesor experimental aproximado que se quería aplicar de $10 \mu m$. El potencióstato galvanostato se usó para la aplicación de potencial o corriente durante la electrodeposición. Se emplearon un controlador de velocidad y otro de temperatura para trabajar a velocidad constante y temperatura constante durante las experiencias. En el electrodo se miden el espesor y el contenido de Ni por Fluorescencia de rayos X siguiendo los lineamientos de la norma ASTM B 568(98)2014. Los valores son medidos cada 1mm, a lo largo del diámetro de 6 mm, en el disco con el recubrimiento (ver en la pantalla arriba el eje x). En cada punto, se hace el promedio de cinco mediciones. Los valores aparecen en el visor de la computadora. En la fotografía del equipo, a la derecha, abajo, se coloca la muestra, el cátodo, con el recubrimiento electrode depositado hacia la mesa de apoyo del equipo. El haz llega a la muestra y sus elementos fluorescen, luego y según sea la energía colectada, se determina el espectro con los elementos que contiene la muestra en función de la energía. El equipo permite obtener en cada punto de medición (que se fija en la pantalla) el espesor y contenido de níquel con un error del 10 %, los valores a lo largo del eje permiten determinar la distribución de corriente y la distribución de contenido de Ni en cada condición de electrodeposición. *Fotografía del equipo de Fluorescencia de rayos X.*



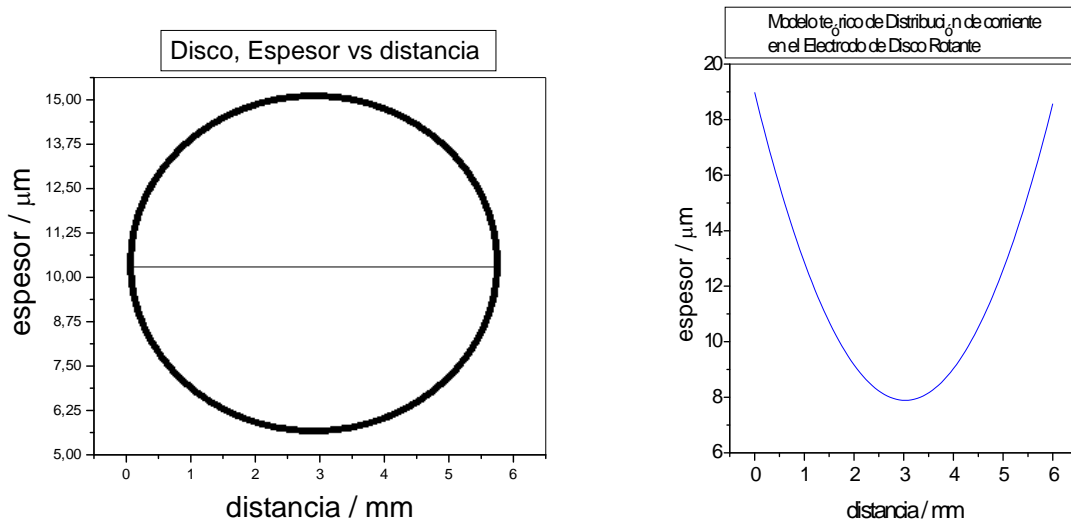
En el equipo de Fluorescencia de rayos X, se obtienen el espectro con los elementos en la muestra. Se determinan además el espesor y el contenido de Ni. Se usan patrones, en éste caso de ZnNi, con valores nominales de espesor y % de Ni.

2.1.1. Efecto de las temperaturas estudiadas $T=30^{\circ}\text{C}$ y $T =40^{\circ}\text{C}$ en la calidad del material.

Se determinan en éste ítem el Espesor y el Contenido de Níquel a diferentes corrientes de electrodeposición J , para comprobar si se modifica la distribución, para cada caso. Según la teoría, la superficie del electrodo es equipotencial y tanto la difusión como la convección son despreciables. El flujo de corriente llega en el centro del electrodo, por igual cantidad de líneas de corriente perpendiculares a la superficie. Por eso, en todos los puntos centrales del electrodo el perfil de corriente o de espesor es plano. El flujo de líquido llega perpendicular al electrodo y en sentido radial. Por eso, se producen los llamados “efectos de borde”. Es así, porque se suman las líneas de corriente en los bordes del electrodo. La distribución es con infinidad de líneas que llegan al borde del electrodo. Por eso, son altos los espesores en la zona de los bordes del electrodo. De éste modo, con el electrodo rotatorio, es correcto analizar el efecto de la temperatura en la zona en que el perfil de espesor es plano, porque allí en el centro del electrodo están interrelacionados el espesor, las texturas y las fases presentes en la aleación.

Modelo teórico del perfil plano en el centro del electrodo.

En electrodo de acero de disco con el recubrimiento es como en la Figura de la izquierda. La función de distribución de corriente es como la que sigue, Figura a la derecha.



En el electrodo de disco plano de acero como el de la figura de la izquierda se deposita y se mide el espesor de recubrimiento de ZnNi. En el centro del disco se observa el espesor constante. En los bordes llegan muchas líneas corriente, por eso los espesores son mayores en los bordes del electrodo.

En todos los casos en que se estudia el efecto de la temperatura, la agitación se hizo con electrodo rotatorio, para mantener las partículas en suspensión en la solución.

Se observa en las figuras, a lo largo del trabajo, que donde aparecen los espesores vs distancia, se halla una distribución a lo largo del cátodo, con altos espesores en los extremos. Teniendo en cuenta, la escala colocada a lo largo del diámetro del disco del rotatorio corresponde desde: 0 a -1,5 mm y de 4,5 a 5 mm, por eso, se hicieron las mediciones de acuerdo a la "Teoría del Electrodo de disco rotante".

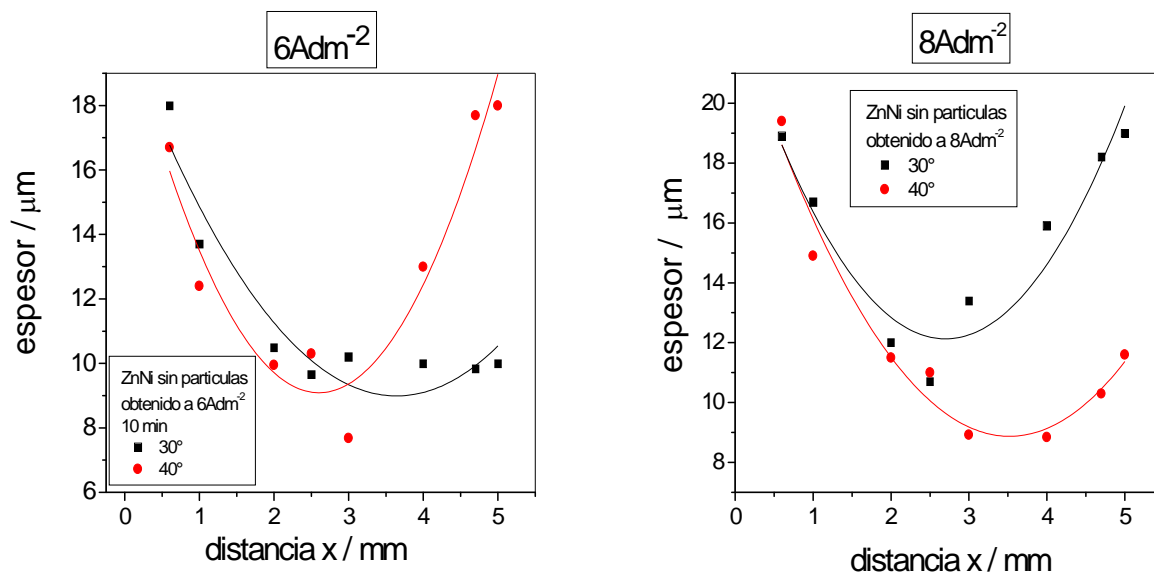
3. Resultados

3.1 Perfil de espesor y de contenido de Ni a 30 y 40 °C

3.1.1 Sin partículas

El perfil de espesor debe ser plano en el centro del electrodo según la teoría, a las dos temperaturas a 6Adm^{-2} , 8Adm^{-2} y 10Adm^{-2} .

Es así para la mayoría de los casos, tanto en presencia o ausencia de partículas. A continuación se presentan los estudios de Distribución de corriente o de Distribución de espesores en función de la temperatura. A lo largo del electrodo el modelo teórico ajusta a un polinomio (parábola) con un coeficiente de ajuste próximo a 1, en casi todos los casos (ver las curvas de las Figuras 1 y 3).



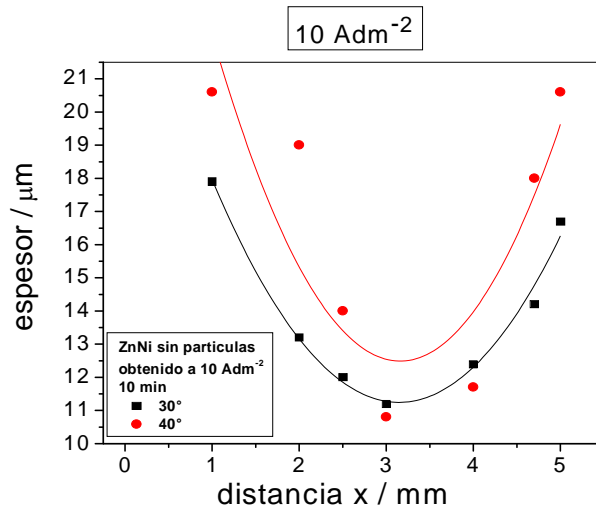


Figura 1. Efecto de la temperatura en la calidad del material: espesor y contenido de Níquel. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Espesor vs distancia en mm. Se midió por Fluorescencia el espesor a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante. La distancia cero en el disco se ubica a la izquierda, en la tangente del disco. Las muestras se obtuvieron con rotatorio a las J indicadas en cada figura a distintas T, rotando a 600 rpm.

En la figura 2, se observa que hay un máximo de contenido de Ni en la zona central del electrodo en todas las condiciones de trabajo. En la condición elegida de 8Adm⁻², se consigue mayor % de Ni en la aleación, en una temperatura de 40 °C.

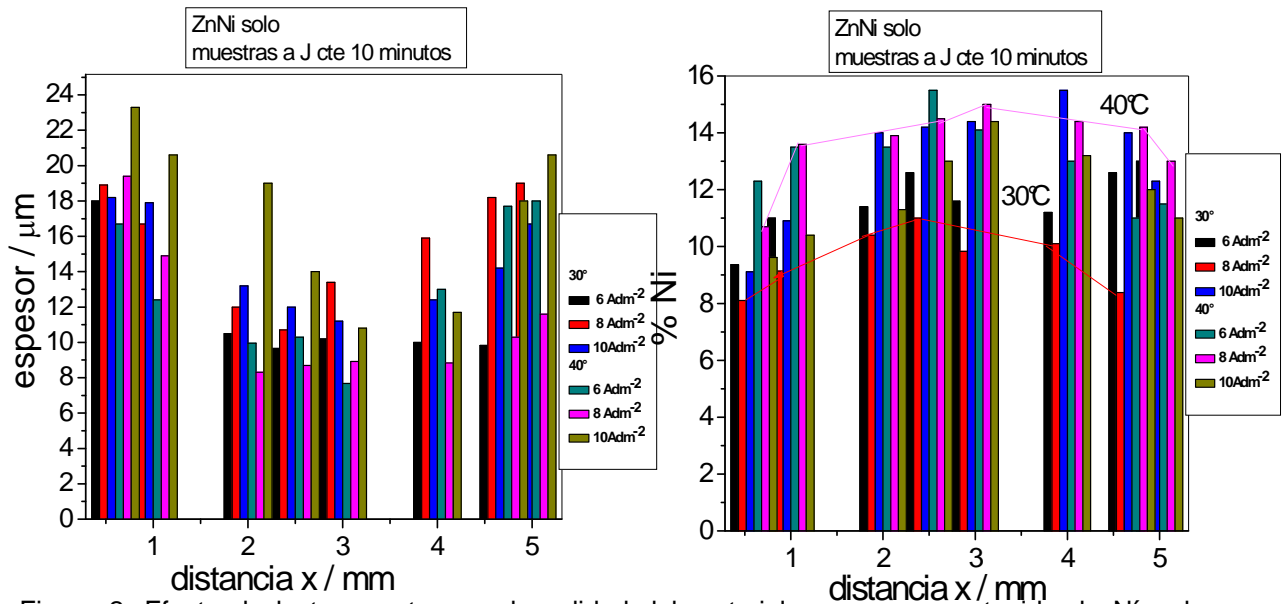


Figura 2. Efecto de la temperatura en la calidad del material: espesor y contenido de Níquel. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. ZnNi sin partículas. Espesor vs distancia en mm. Contenido de Ni

distancia. Se midieron por Fluorescencia el espesor y el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm.

Los espesores vs distancia se modifican según que haya o no partículas presentes en la solución, ver las figuras para el caso de CSi y de Al_2O_3 y según sean las condiciones de operación.

Los perfiles obtenidos experimentalmente, con el electrodo de disco rotante, se ajustan a la teoría. En este caso, se adicionaron micropartículas de CSi en la solución.

En las figuras que siguen, a $T = 30^\circ C$ o $40^\circ C$ se han los perfiles para ZnNi + CSi de espesor a cada densidad de corriente.

3.1.2. Con partículas de CSi (20 g/l).

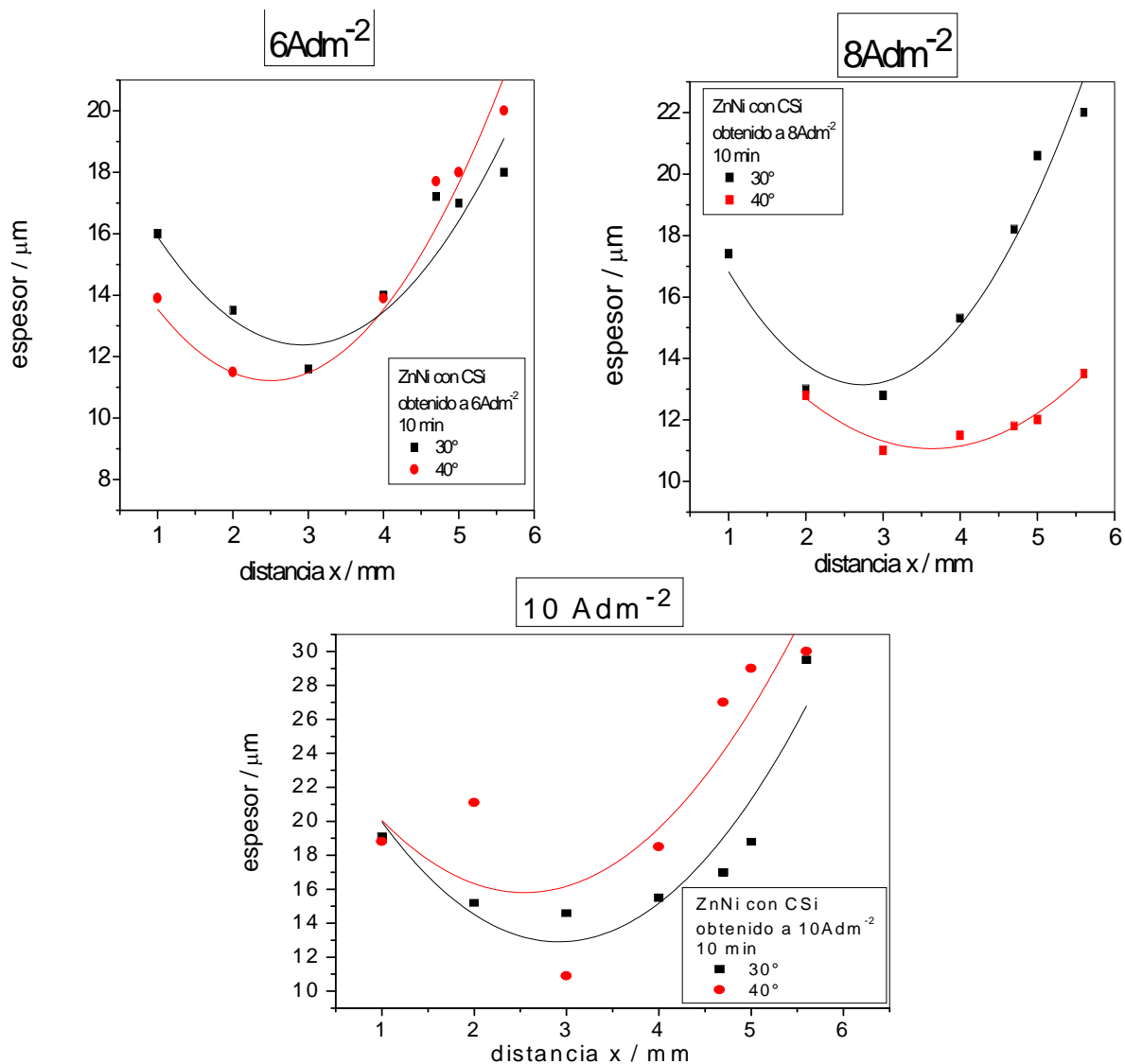


Figura 3. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. Espesor vs distancia en mm. ZnNi con CSi en el recubrimiento, a partir de solución con CSi 20 g/l. Se midió por Fluorescencia el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm.

En la figura 4a indica como es el perfil de espesores para el caso de solución con partículas de CSI a distintas densidades de corriente j . Los resultados concuerdan con la teoría, el perfil del espesor en el centro del disco es plano y es mayor el espesor en los bordes porque allí llegan más líneas de corriente desde el ánodo. La figura 4b, muestra los resultados del perfil de contenido de níquel % a lo largo del cátodo.

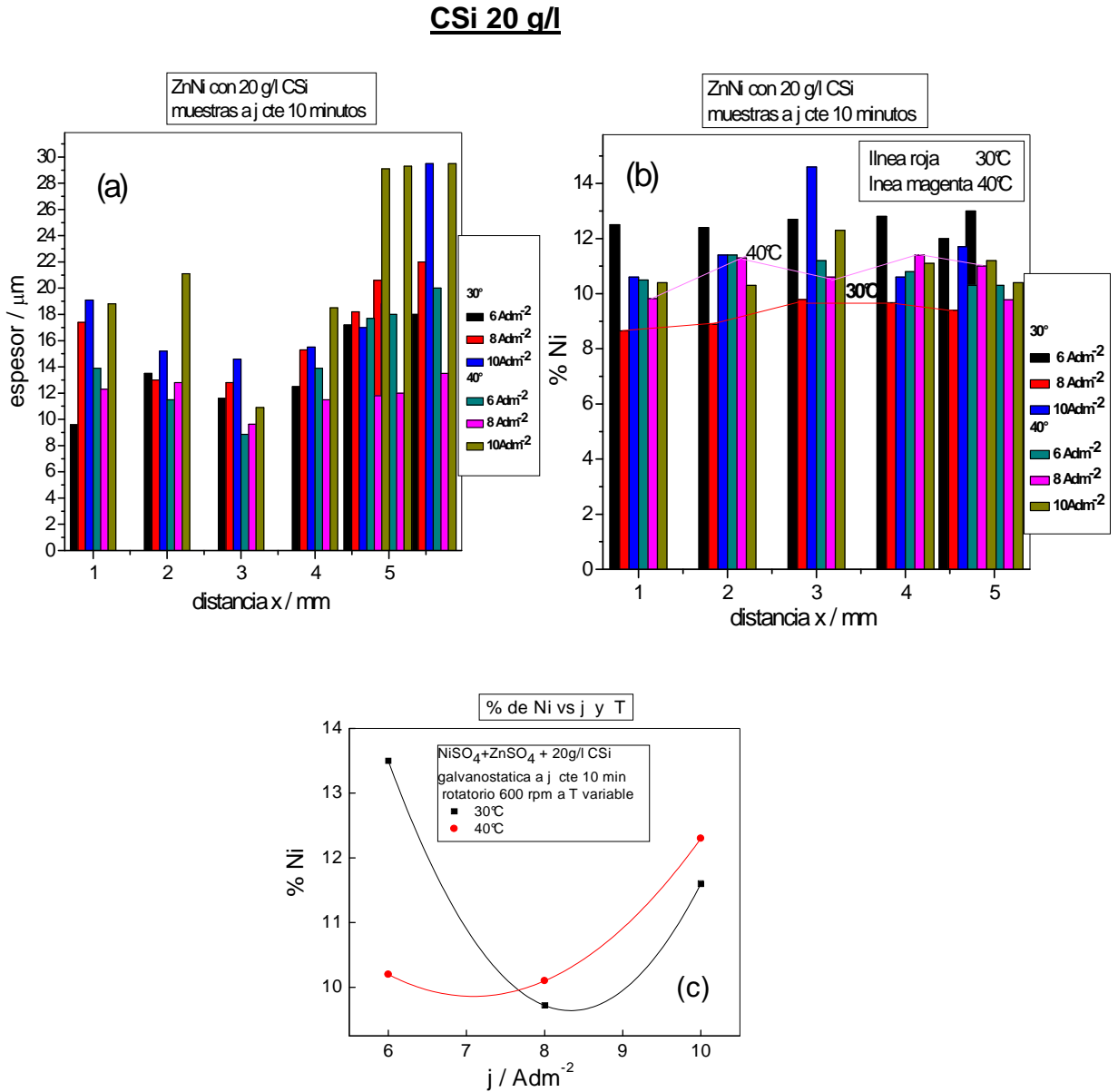


Figura 4. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. ZnNi con CSI en el recubrimiento, obtenido por electrólisis a partir de solución con CSI 20 g/l. a) Espesor vs distancia en mm. Se midió por Fluorescencia el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm. $J = 6 \text{ Adm}^{-2}$, 8 Adm^{-2} , 10 Adm^{-2} . $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Contenido % vs distancia. c) Contenido de Ni vs j .

En la figura 4a en el ZnNi + CSi, el perfil es el teórico, plano en el centro del electrodo y aumenta en los bordes de acuerdo a la teoría. El contenido de Ni %, aumenta a 40°C como se ve en la figura 4b. Se observa que en la figura 4c, el contenido de Ni vs j es bajo, aunque se usen partículas de CSi. Esos porcentajes de Ni obtenidos con rotatorio a $J = 8 \text{ Adm}^{-2}$, son mucho menores que los valores obtenidos con otros sistemas de estudio (electrodos enfrentados en el laboratorio o en planta industrial).

3.1.3. Con partículas de Al_2O_3 (20 g/l).

Los espesores siguen el perfil que se espera de acuerdo a la teoría. Los espesores y los contenidos de Ni varían notablemente con la temperatura.

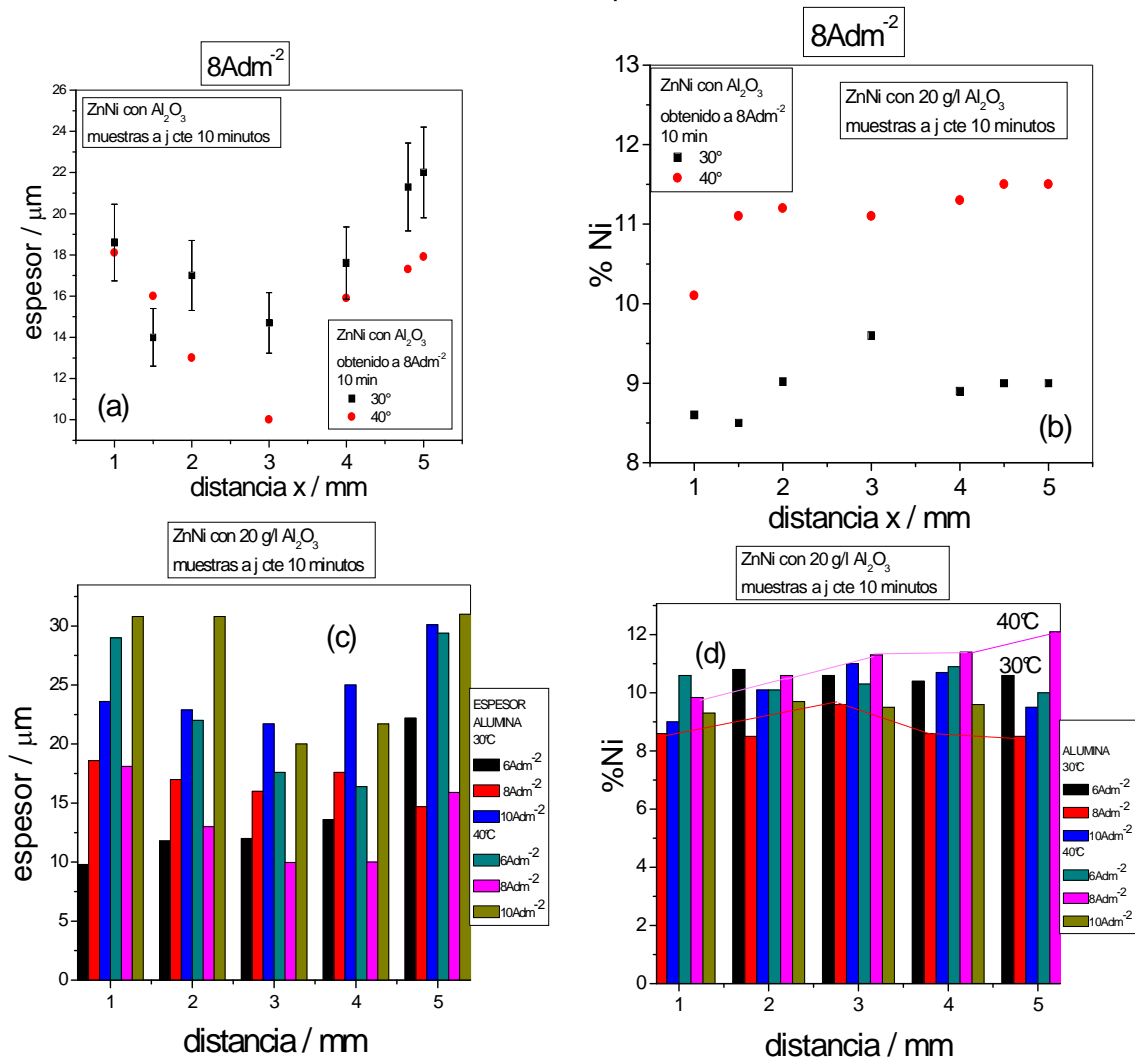


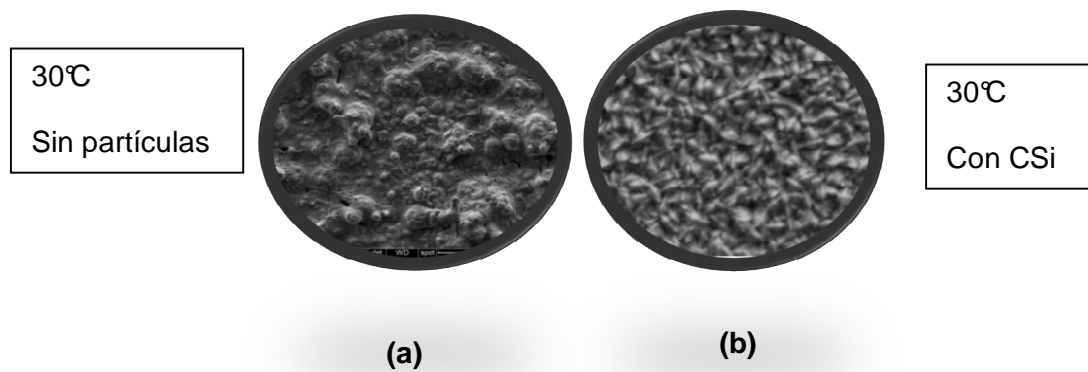
Figura 5. Distribución de corriente a lo largo del cátodo en muestras realizadas a las corrientes y temperaturas que se indican. ZnNi con Al_2O_3 en el recubrimiento, a partir de solución con Al_2O_3 20 g/l. Se midió por Fluorescencia el espesor y el contenido de Ni a lo largo del diámetro del electrodo de disco rotante a 600rpm. $J = 6 \text{ Adm}^{-2}$, 8 Adm^{-2} , 10 Adm^{-2} . $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. a), c) Espesor vs distancia. b) y d) Contenido de Ni vs distancia en mm.

En la figura 5 a, con electrodo de trabajo rotatorio, el espesor tiene el perfil típico teórico de la distribución de corriente (Bard y Faulkner, 2002, 343). El contenido de Ni en la figura

39b, tiene valores de alrededor de 11% que son valores bajos, menores que los obtenidos con alúmina en el sistema con electrodos enfrentados o en planta. El perfil correspondiente a los espesores tiene un espesor promedio de unos 10 μm , y el perfil de % Ni es llano y homogéneo en el centro del electrodo. Es así, porque llega a través de las partículas igual cantidad de materia a toda la superficie del electrodo por la adsorción de los iones en las partículas de alúmina. Éste hecho estaría relacionado con la composición homogénea del material de ZnNi con una sola fase la η (1,1, 0) con un pico mayoritario obtenido por difracción de rayos X. El mismo fenómeno se corrobora con un sistema de electrodos enfrentados en la figura 5. Se observa que el contenido de Ni es constante para varias densidades de corriente J para una concentración constante de partículas en la solución. El fenómeno de igual concentración de Ni a todas las J, con alúmina, puede explicarse por las intensidades de texturas que tienen un máximo, en 10 μm .

3.1.2. Obtención de Microestructuras por deposición galvanostática a T variable con electrodo rotatorio a 8A 10 min.

3.1.2.1 30 °C a) sin partículas, b) 20g/l CSi.



3.1.2.2. 40 °C a) sin partículas, b) 20g/l CSi

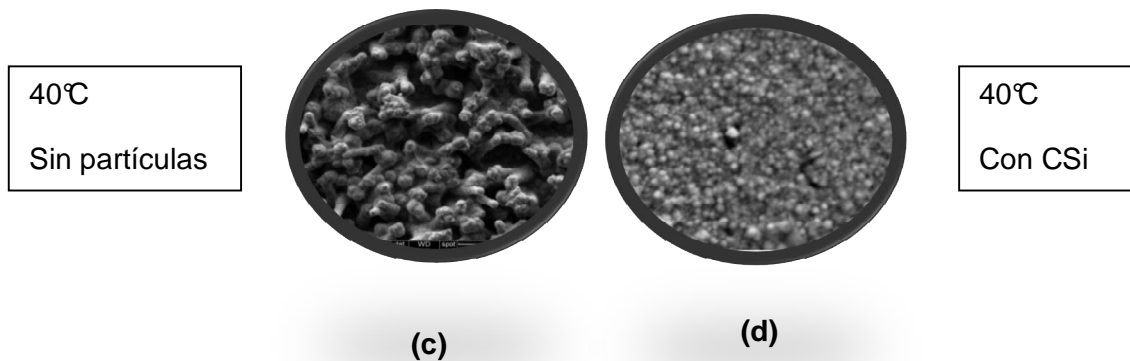


Figura 6. Fotomicrografías obtenidas por SEM de las Microestructuras obtenidas mediante deposición galvanostática a la densidad de corriente de 8Adm^{-2} durante 10 minutos. Agitación

mediante electrodo de disco rotante 600rpm. a) 30°C, sin partículas b) 30°C, con CSi c) 40°C, sin partículas, d) 40°C, con CSi.

Se advierte en la Figura 6 (d) a 8 A dm^{-2} 40°C que el tamaño de los cristales o granos es menor que los cristales en los otros casos 6 (a) (b) ó (c). Esto sugiere, que la microestructura en éste caso, puede ser más resistente a la corrosión. Se corrobora que el material en estas condiciones es mejor, ver las galvanostáticas (6, 8, 10 Adm^{-2}). Se estudiaron como afectan a los potenciales estables, las condiciones de electrodeposición en las galvanostáticas (las temperaturas, las densidades de corriente J y la presencia de CSi y de Al_2O_3 y sin partículas). *Es conocido que el material es más protector, en las condiciones en las que los potenciales estables son más positivos.*

3.1.3. Galvanostáticas de deposición. Efecto de las temperaturas. Se presentan las galvanostáticas de deposición, rotando el electrodo de trabajo. Las galvanostáticas son de uso industrial, por eso, es interesante utilizarlas y estudiarlas para reconocer calidad de materiales. En ellas, a 40 °C, los potenciales, se desplazan en el sentido positivo o noble (curvas rojas), lo que indica un material más resistente.

3.1.3.1 Sin partículas.

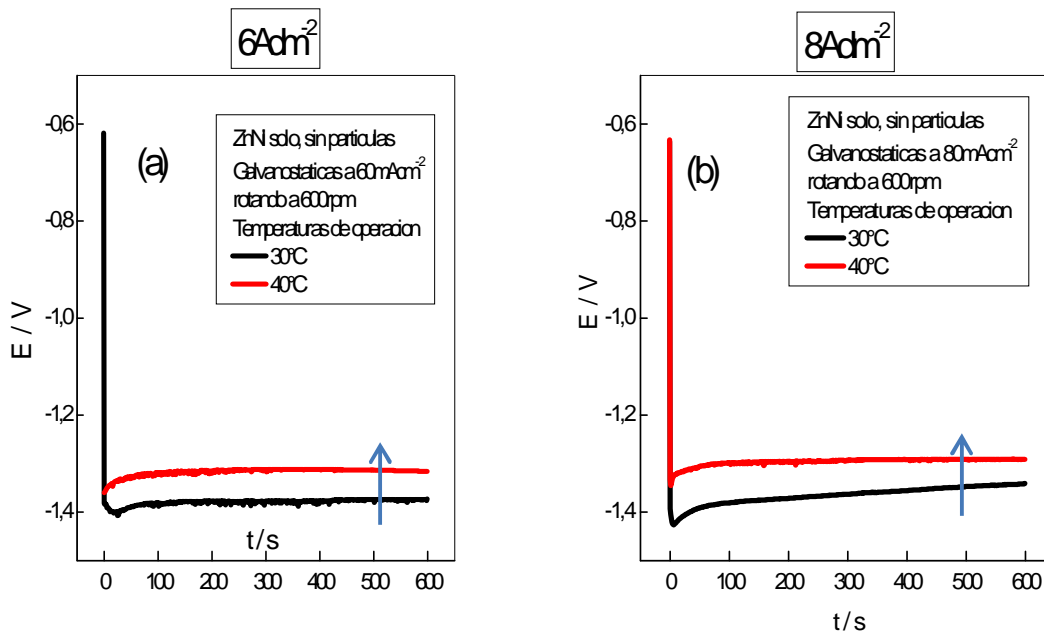


Figura 7. Deposición galvanostática de ZnNi sin partículas rotando a 600 rpm. $J=$ a) 6 Adm^{-2} , b) 8 Adm^{-2} .

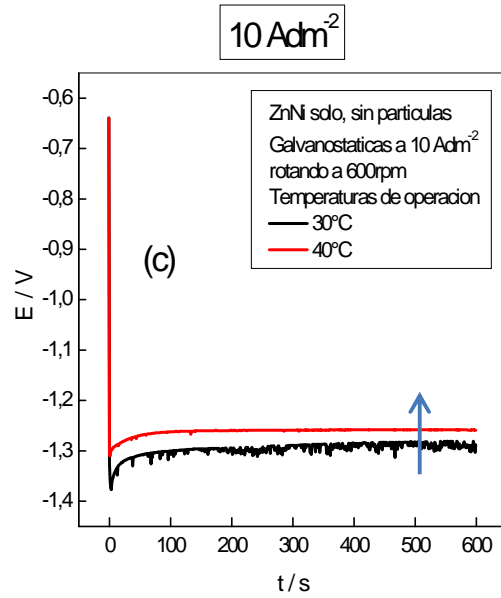


Figura 7. Deposición galvanostática de ZnNi sin partículas rotando a 600 rpm. $J = 10 \text{ Adm}^{-2}$. Negro 30°C, rojo 40 °C.

3.1.3.2 Con partículas de CSi.

En ZnNi más CSi las galvanostáticas a todas las densidades de corriente J a 40 °C se desplazan a potenciales positivos.

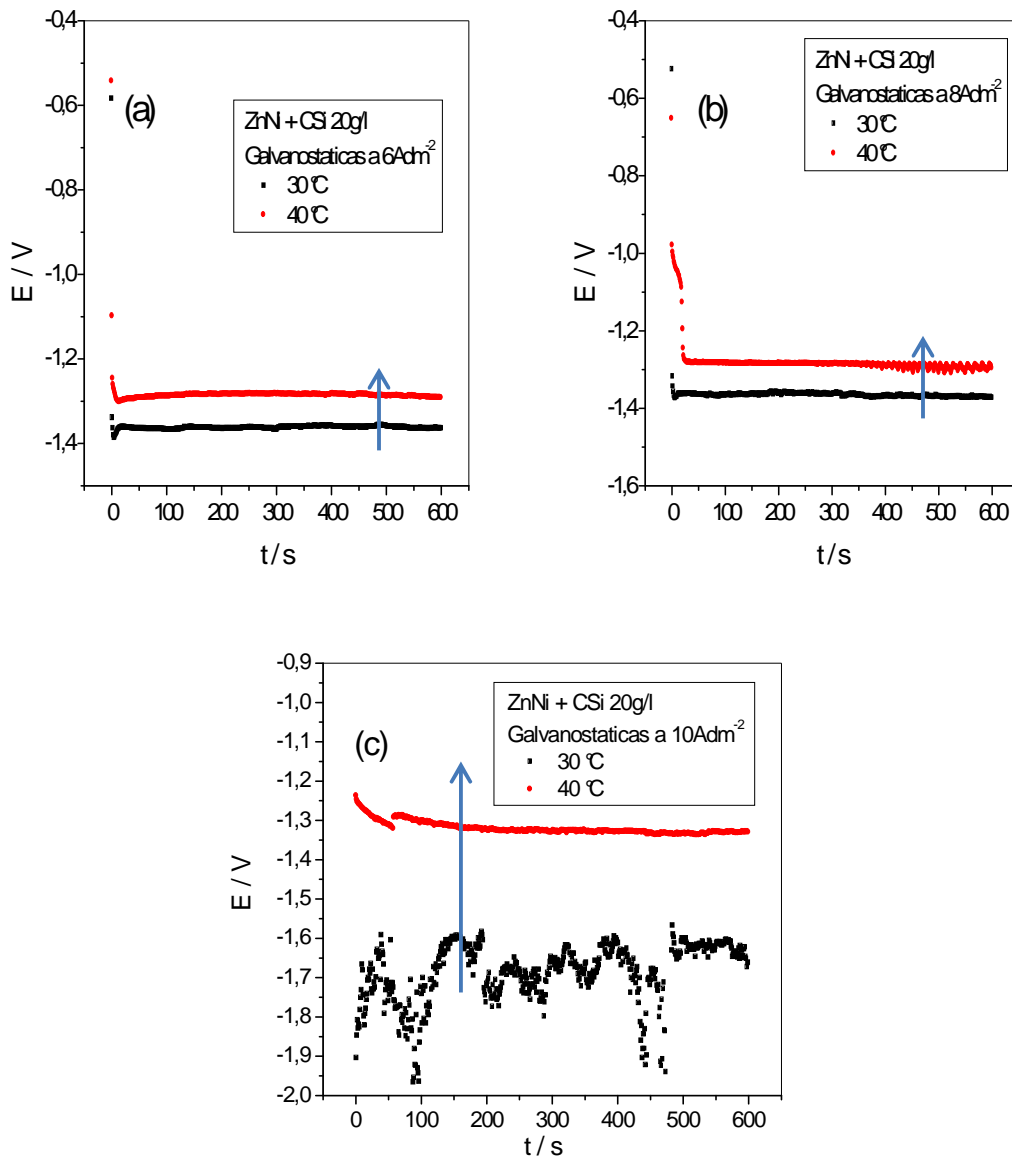


Figura 8. Deposición galvanostática de ZnNi con partículas de CSi en solución de ZnNi, rotando a 600 rpm. $J =$ a) 6 Adm^{-2} , b) 8 Adm^{-2} , c) 10 Adm^{-2} . Negro 30 °C, rojo 40 °C.

3.1.3.3 Con partículas de Al_2O_3 .

En las galvanostáticas a densidad de corriente constante, j , el potencial evoluciona hacia valores cuasi-estacionarios. En la figura 9 c, realizada a 10 Adm^{-2} , con electrodo de disco rotante, el potencial estacionario, no cambia con la temperatura y a largos tiempos los potenciales son más negativos, sentido menos noble.

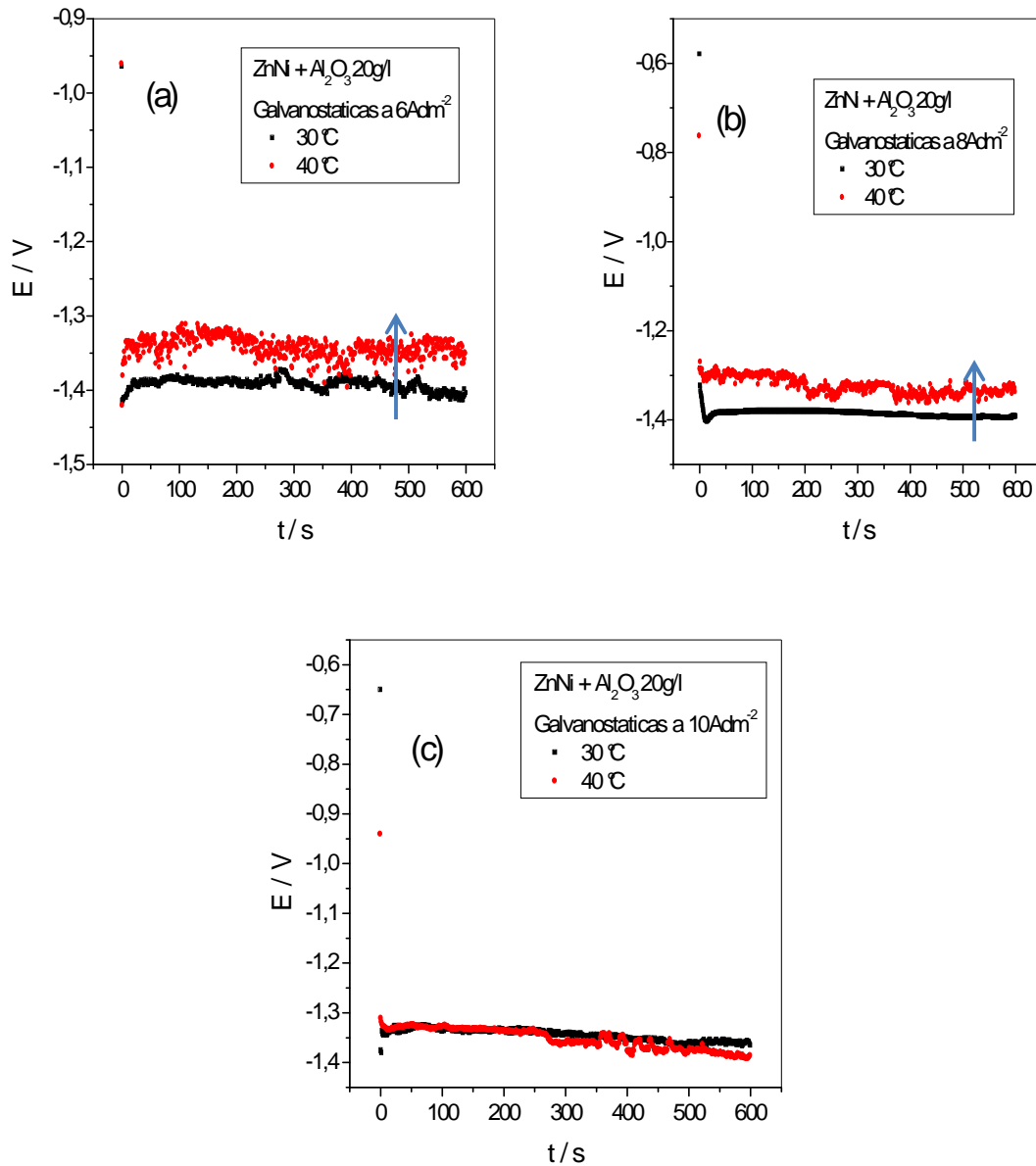


Figura 9. Deposición galvanostática de ZnNi con partículas de CSi en solución de ZnNi, rotando a 600 rpm. $J =$ a) 6 Adm^{-2} , b) 8 Adm^{-2} , c) 10 Adm^{-2} . Negro 30°C , rojo 40°C .

En todos los otros casos ver las figuras 7, 8, 9a y 9b, los potenciales evolucionan manteniéndose constantes en cada caso, y son más positivos a 40°C . Por esa razón, a una temperatura T de electrólisis de 40°C , el material de ZnNi suele tener más calidad, a todas las j , estudiadas (6 Adm^{-2} , 8 Adm^{-2} y 10 Adm^{-2}) en presencia y en ausencia de micropartículas.

3.1.3.4 Efecto de la temperatura a (30°C a 40°C) en la calidad del material obtenido por Deposición galvanostática en el ZnNi sin y con partículas.

La Figura 10, el análisis de la calidad del material, se hace considerando cómo evolucionan los potenciales estacionarios a $J = 8 \text{Adm}^{-2}$ 10 minutos a cada temperatura.

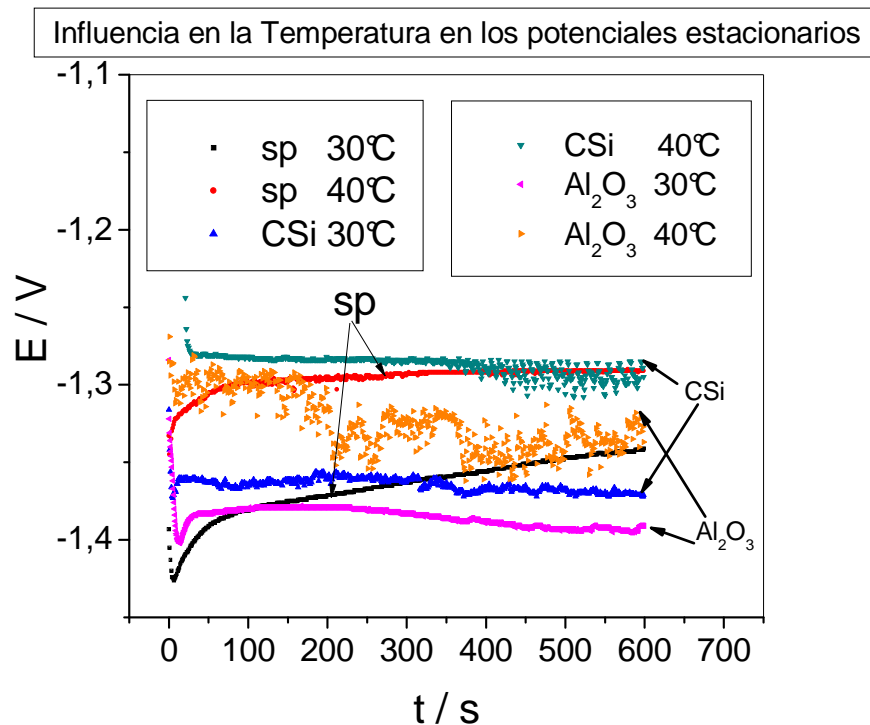


Figura 10. Galvanostáticas superpuestas, a 8Adm^{-2} a 600rpm a) 30 y 40 °C en presencia y ausencia de partículas. $T = 30^\circ\text{C}$ y $T = 40^\circ\text{C}$. **10 μm de espesor.**

Según la figura 10, el material tiene mejores características, es más protector, cuando es producido a 8Adm^{-2} , usando electrodo de disco rotatorio, adicionando partículas de CSi, al ZnNi y usando en el proceso de producción del recubrimiento, a una temperatura alta de 40°C . Para todos los estudios en muestras producidas en la industria (Planta) se ha usado ésta temperatura salvo que se especifique otra.

2.1.4. Potencial estable vs densidad de corriente J. Intensidad de texturas a cada J.

1.4.1 Fases presentes y texturas en función de las condiciones de deposición (8Adm^{-2} en presencia y en ausencia de partículas).

Los potenciales estables resultantes de las Galvanostáticas se mantienen a medida que las densidades de corriente J aumentan hasta $J = 7$ ó 8 Adm^{-2} para los dos tipos de partículas, ver la Figura 11. A altas corrientes de 10 Adm^{-2} , en ZnNi con CSi los potenciales estables son muy negativos, que puede asociarse a una disminución de la calidad del material a esas J .

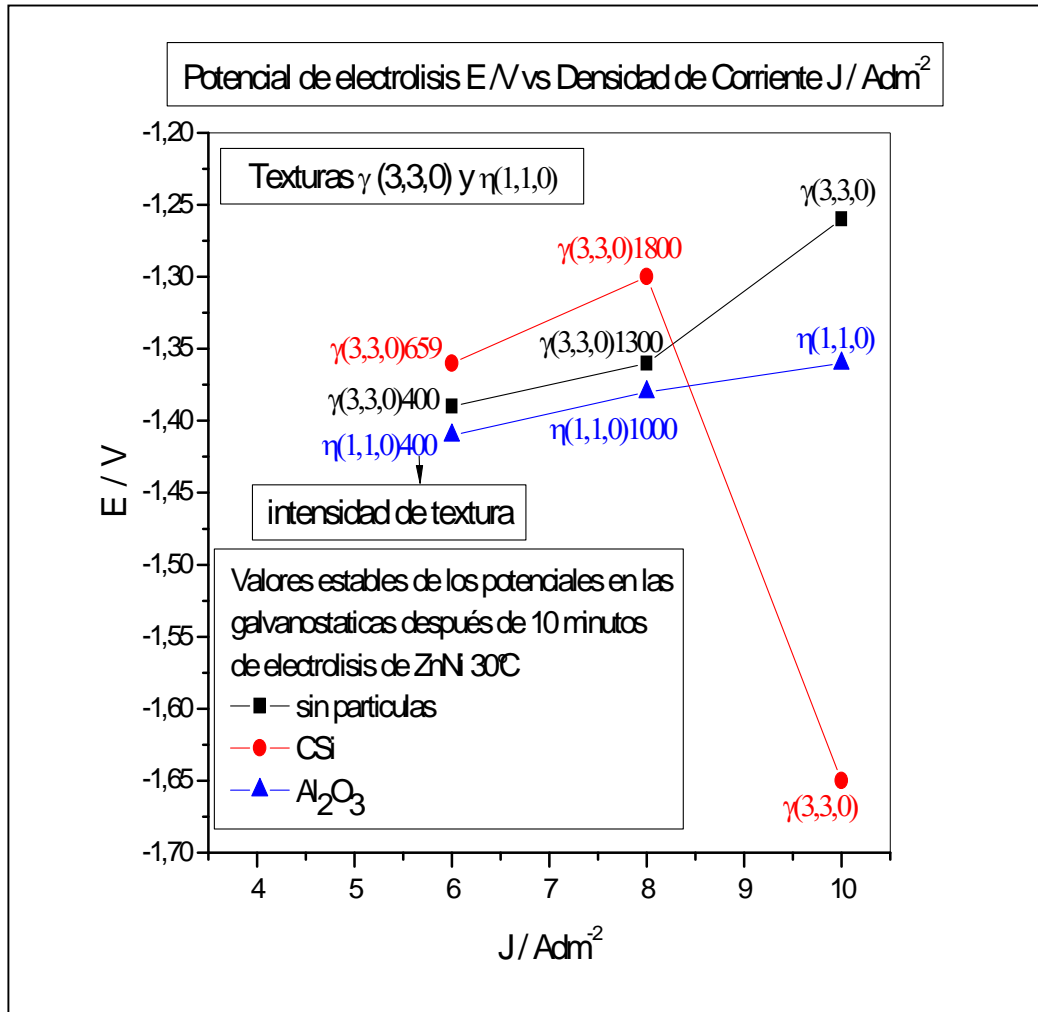


Figura 11. Potencial estable de electrolisis (galvanostática 10 minutos a J) vs densidad de corriente J . Fases presentes e Intensidad de Texturas medidas por Difracción de rayos X, DRX en el ZnNi + 20 g/l de partículas de CSi o de Al₂O₃. Muestras producidas a cada J , de la figura durante 10min, a 600 rpm con rotatorio a 30 °C.

Cuando la intensidad de texturas es mayor, significa que existen mayor cantidad de cristales orientados preferencialmente en una dirección, respecto de un eje de referencia. En muestras producidas a 6 y a 8 Adm^{-2} 10 min a 30 °C con CSi, la fase $\gamma(3,3,0)$ 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. Puede atribuirse la intensificación de texturas, a una mejora en la protección del material en éste caso, cuando el espesor es de 10 micrones.

CONCLUSIONES

1. En el estudio de la temperatura a 30 y 40 °C, con electrodo de disco rotante, se obtiene un perfil chato del espesor, en la zona próxima al punto central del cátodo, a todas las corrientes (J igual a 6Adm^{-2} , 8Adm^{-2} y 10Adm^{-2} , por 10 min de electrodeposición). El perfil del contenido de Ni a 40 °C, da mayores valores que para una T de 30 °C. Figuras 3, 4, 5.
2. Las galvanostáticas en solución de electrodeposición, a 40°C para todas las J producen desplazamientos de potencial en el sentido positivo, o noble, de potenciales con lo que el material es mejor cuando se produce a 40 °C. Figuras 7, 8, 9.
3. Comparando los resultados de recubrimientos producidos sin partículas y con diferentes tipos de partículas, a diferentes temperaturas de electrodeposición, se encontró que el material es más protector con partículas de CSi, producido a 40°C a $J = 8\text{Adm}^{-2}$ durante 10 minutos, porque los potenciales evolucionan en éstas condiciones, a valores más positivos o nobles. Figura 10.
4. En muestras producidas a 8Adm^{-2} 10 min a 30 °C con CSi, se intensifican las texturas y la fase presente es la γ (3,3,0), que es típica del ZnNi. Pasa de 1300 en unidades arbitrarias ua (sin partículas) a 1800 ua (con CSi). Puede atribuirse la intensificación de texturas, a una mejora en la resistencia del material porque hay mayor cantidad de cristales en una determinada orientación. Figura 11.
5. En iguales condiciones pero *con partículas de alúmina*, en los estudios de DRX, “la fase γ (3,3,0) presente en el ZnNi solo, se modifica a la fase η (1,1,0) que tiene un máximo en 10 μm de espesor, con tensiones compresivas, lo cual es beneficioso para el material, en el caso en que hubiera grietas”.

REFERENCIAS

1. Ibl and Dossenbach. Convective Mass Transport. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Ch3, Vol. 6, 133. Plenum Press.
2. Ibl and Dossenbach. Convective Mass Transport. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Ch3, Vol. 6, 203. Plenum Press.
3. Ibl. Current Distribution. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Ch3, Vol. 6, 275. Plenum Press.
4. Zulema A. Mahmud, Norma Míngolo, Gabriel Gordillo. Estudio de las texturas de cincados obtenidos por la técnica galvanostática de uso industrial y su incidencia en la corrosión. SAM- Conamet. 2009.
5. Patente INTI. Autor: Zulema Ángela Mahmud. Material de Aleación de Zn con propiedades más protectoras contra la Corrosión: Boletín de Patentes, INPI N° 767, Febrero 2014. Página 20.
6. Fratesi, R. & Roventi, G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surf. Coatings Technol.* **82**, 158–164 (1996).
7. Praveen, B. M. & Venkatesha, T. V. Electrodeposition and properties of Zn-Ni-CNT composite coatings. *J. Alloys Compd.* **482**, 53–57 (2009).
8. Gomes, A., Almeida, I., Frade, T. & Tavares, a. C. Stability of Zn–Ni–TiO₂ and Zn-TiO₂ nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 692 (2012).