

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA
MECANICA Y ELECTRICA



OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CINC MEDIANTE
ELECTROLISIS, Y SUS TECNOLOGIAS.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

JORGE RAMIREZ CUELLAR

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.
SEPTIEMBRE DE 1991

TM

25853

.M2

FIME

1991

R3



1020070619



UANL

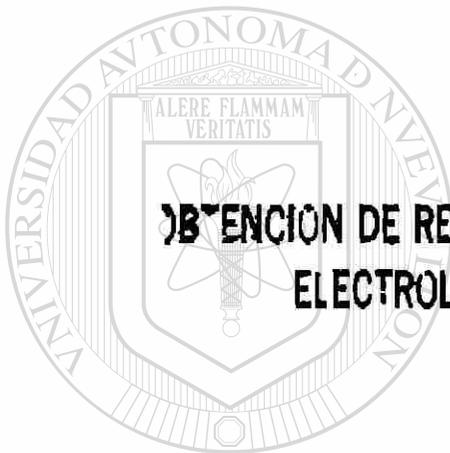
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE INGENIERIA
MECANICA Y ELECTRICA**



**OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CINC MEDIANTE
ELECTROLISIS, Y SUS TECNOLOGIAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO

EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA

CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

JORGE RAMIREZ CUELLAR

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N. L.

SEPTIEMBRE DE 1991

TM
Z5853
.M2
FINE
1991
R3

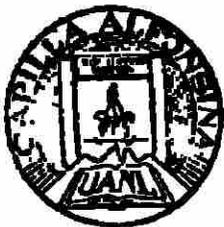


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO TESIS

165196

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CINC MEDIANTE
ELECTROLISIS, Y SUS TECNOLOGIAS.

TESIS



QUE PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

JORGE RAMIREZ CUELLAR

SAN NICOLAS DE LOS GARZA NUEVO LEON. SEPTIEMBRE DE 1991.

I

Ubaldo M.

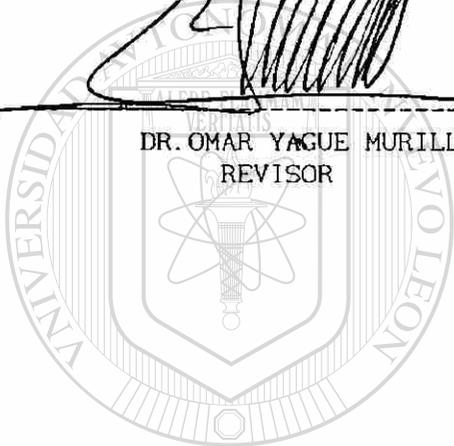
DR. UBALDO ORTIZ MENDEZ
ASESOR

[Handwritten signature]

DR. OMAR YAGUE MURILLO
REVISOR

Federico Castañeda

DR. FEDERICO CASTAÑEDA SALDIVAR
REVISOR



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



DEDICATORIA

Dedico este trabajo...

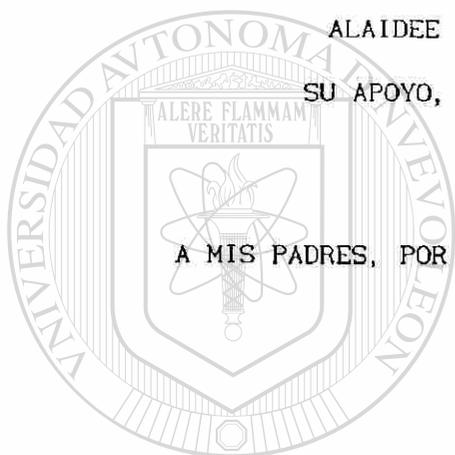
A MI ESPOSA ANITA Y A MI HIJA

ALAIDEE JOCELYN POR DARME SIEMPRE

SU APOYO, SU ENTUSIASMO Y SU ALEGRIA

Y

A MIS PADRES, POR SU AYUDA EN LOS MOMENTOS DIFICILES.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



III

AGRADECIMIENTOS

A LA FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA de la U.A.N.L. por su apoyo económico y académico.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA por su apoyo económico a lo largo de la maestría, y de este trabajo de tesis.

Al DR. UBALDO ORTIZ MENDEZ por su gran paciencia, asesoría enseñanza y corrección incansable del texto, así como por su amistad y afecto a lo largo de mis estudios.

Al DR. OMAR YAGUE MURILLO por sus enseñanzas prácticas en el laboratorio y en la vida diaria, también le agradezco su amistad y afecto durante el tiempo que compartimos en el laboratorio y en el salón de clases.

Al DR. FEDERICO CASTAÑEDA SALDIVAR por la revisión y corrección desinteresada del texto, así como por sus comentarios positivos al mismo.

A mis compañeros de estudio por todos los logros que hemos compartido juntos, así como por su amistad y apoyo.

Y a los que de una forma u otra me apoyaron a seguir adelante en busca de este objetivo.

A todos mi agradecimiento.....

INTRODUCCION 1

ANTECEDENTES 3

CAPITULO 1 PROTECCION DEL CINC AL ACERO. 5

1.1. Mecanismo electroquimico de protección del cinc al acero. 5

1.2. Formación de productos de cinc bajo condiciones ambientales diversas. 6

CAPITULO 2 TECNOLOGIA DE ELECTROGALVANIZADO. 8

2.1. El proceso de electrogalvanizado. 8

2.2. Disposición espacial de las lineas. 11

2.2.1. Celdas horizontales. 12

2.2.2. Celdas verticales. 12

2.2.3. Celdas CAROSEL. 13

2.3. Tipos de soluciones para la depositación de cinc. 14



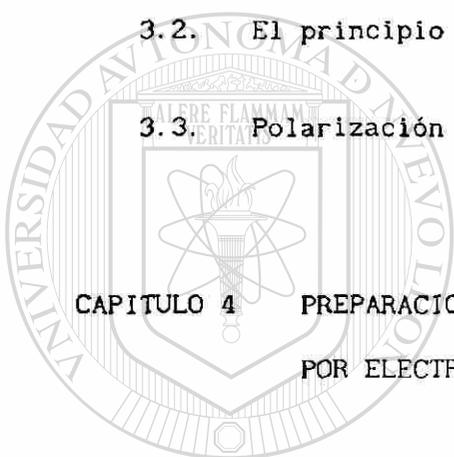
UANL

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.4.	Diferencias entre soluciones ácidas y soluciones de cianuros.	16
2.5.	Anodos.	18
CAPITULO 3. FENOMENO ELECTROQUIMICO DEL PROCESO DE ELECTROGALVANIZADO		23
3.1.	El proceso de depositación.	23
3.2.	El principio fundamental de electroquímica.	25
3.3.	Polarización catódica.	28
CAPITULO 4 PREPARACION DE LA MUESTRA PARA DEPOSITAR CINCO POR ELECTROLISIS.		30
4.1.	Condiciones del decapado	30
4.2.	Composición de las soluciones ácidas para depositar cinc por electrólisis.	32
4.3.	Problemas que se presentaron en la operación de la solución ácida al depositar el cinc.	33



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

VI

CAPITULO 5 DEPOSITACION DE CINC Y EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO.

5.1.	Descripción del procedimiento de depositación de cinc.	36
5.2.	Obtención de la corriente límite para máxima depositación.	37
5.2.1.	Primera prueba, primera solución.	38
5.2.2.	Primera prueba segunda solución.	40
5.3.	Eficiencias catódicas de depositación del cinc.	43
5.4.	Prueba en cámara salina	45
5.5.	Prueba de adherencia	48
<hr/>		
5.6.	Esesor y aspecto superficial	48
5.7.	Morfología de la corrosión después de haber sido expuesta la lámina en cámara salina.	51
COMENTARIOS		53
CONCLUSIONES		55
ANEXO I	Pruebas físicas, mecánicas y de corrosión para depósitos galvanizados y electrogalvanizados.	56
	Prueba en cámara salina.	56

VII

Prueba de adherencia.	57
Prueba de elongación.	57
Prueba de impacto.	58

ANEXO II	ESTANDARES MAS IMPORTANTES PARA CARACTERIZAR UN RECUBRIMIENTO DE CINC O ALEACION DE CINC.	59
----------	---	----

ANEXO III	DEPOSITOS MAS IMPORTANTES DE ELECTROGALVANIZADO.	63
-----------	--	----

El depósito cinc puro 63

El depósito cinc-hierro 63

El depósito cinc-níquel. 63

El depósito cinc + cromatos + resina epóxica. 64

El depósito cinc- manganeso 64

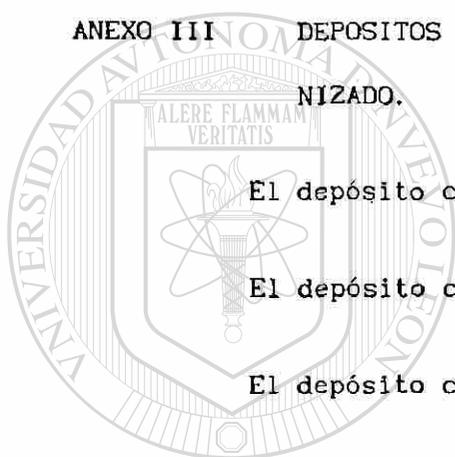
ANEXO IV	EL PROCESO DE INMERSION EN CALIENTE	65
----------	-------------------------------------	----

Elementos químicos de la paila. 66

Efecto del aluminio. 66

Efecto del plomo. 67

Efecto del antimonio. 67



UANL

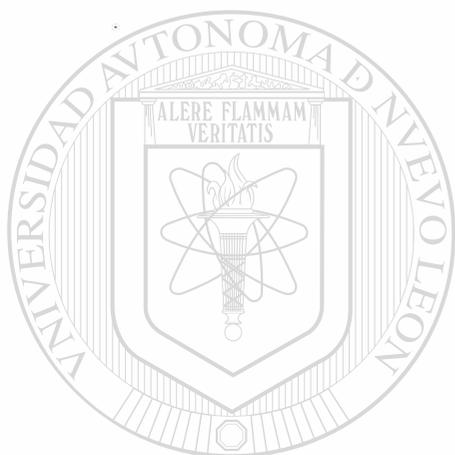
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



VIII

Efecto del cadmio.	68
Factores que afectan a la paila.	68
Efecto de la temperatura de la paila.	69
GLOSARIO DE TERMINOS	70
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	74



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INTRODUCCION

El presente trabajo es un estudio sobre las tecnologías de electrogalvanizado que se utilizan actualmente en el mundo.

El análisis de estas tecnologías permite especificar las características básicas de la tecnología de deposición de cinc por electrólisis que podrían ser explotadas en nuestro país.

En el laboratorio se llevaron a cabo los procedimientos para dicha deposición, teniendo como resultado, la obtención de un recubrimiento de cinc que cumple con los estándares aceptados internacionalmente.

Para especificar el proceso adecuado de deposición electrolítica se deben seleccionar los métodos de limpieza, composición de las soluciones, características de celdas y ánodos que tengan una mayor eficiencia, más fácil control, gran

flexibilidad en su manejo y menor contaminación del medio ambiente.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En el capítulo 1 se describe el mecanismo de protección del cinc al acero, los diferentes productos de corrosión que se forman.

En el capítulo 2 se describe el proceso de electrogalvanizado de una planta a nivel industrial, sus diversas etapas y las diferencias entre diversas líneas que existen actualmente en el mundo.

Asimismo, los tipos de soluciones para la depositación de cinc, sus diferencias y los tipos de ánodos más utilizados.

En el capítulo 3 se presenta el principio electroquímico de depositación, el principio fundamental de Faraday, y la polarización catódica.

En el capítulo 4 se describe la preparación de la muestra a depositar, el proceso de decapado, la composición de la solución utilizada para decapar, la composición de la solución ácida para depositar el cinc por electrólisis, y los problemas que se presentaron en su operación.

En el capítulo 5 se presenta los resultados experimentales de las diferentes pruebas a que fueron expuestos los recubrimientos de cinc, la cantidad de recubrimiento depositado y las eficiencias de depositación.

Se realizó la prueba en cámara salina al recubrimiento, mostrando excelente resistencia a la corrosión.

Posteriormente a esto se presentan algunos comentarios y las conclusiones de este trabajo de tesis.

ANTECEDENTES

Los recubrimientos aparecieron hace más de 200 años con el objetivo de proteger al acero y al hierro contra la corrosión.

De los recubrimientos existentes, los más utilizados son sin duda alguna los de base orgánica [pinturas], y después de estos, encontramos a los de cinc.

La elección primordial del cinc como recubrimiento protector está basado en tres puntos principales.

a) Actúa como una barrera física, aislando el substrato de la humedad y del oxígeno.

b) Provee de protección galvánica al hierro y al acero debido a su potencial electroquímico más anódico.

c) Economía y facilidad en su aplicación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

De los métodos de aplicación del cinc dos tienen la mayor relevancia:

a) Por Inmersión en Caliente.

b) Electrolgalvanizado.

El primer método de aplicación del cinc [inmersión en caliente], consiste básicamente en sumergir el metal [acero o fundición de hierro] en una solución de cinc fundido.

Una descripción detallada de este proceso puede ser encontrada en el anexo IV.

El proceso de electrogalvanizado consiste en un ánodo [cinc de alta pureza o aleación de cinc], un cátodo [lámina a recubrir], y una solución electrolítica con base en sulfato de cinc, o de cloruro de cinc o de cianuro de cinc.

El fenómeno electroquímico consiste en aplicar una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, y así, el Zn que está presente en la solución electrolítica se mueve hacia el cátodo a través de la solución, y se deposita sobre la lámina de acero, teniendo lugar un proceso de reducción de la valencia del cinc de más dos a cero, depositándose como cinc metálico.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Es decir $Zn^{2+} + 2e \Rightarrow Zn^0$ [depositado sobre la lámina].

Este fenómeno se realiza a temperatura ambiente, y dependiendo de la corriente y del tiempo de aplicación de esta corriente, tendremos un cierto espesor de recubrimiento sobre la lámina de acero [Ref 1].

CAPITULO 1

PROTECCION DEL CINC AL ACERO.

1.1. MECANISMO ELECTROQUIMICO DE PROTECCION DEL CINC AL ACERO.

El cinc tiene un comportamiento anódico frente al hierro y al acero, y por tanto les brinda protección electroquímica cuando es aplicado como recubrimiento, esto es, de la serie de potenciales electroquímicos tanto el hierro como el cinc poseen potenciales negativos, siendo sin embargo el del cinc más negativo, así el cinc actúa como ánodo y se oxida protegiendo al hierro [cátodo], proveyéndole de electrones, tal y como se muestra esquemáticamente en la figura 1.

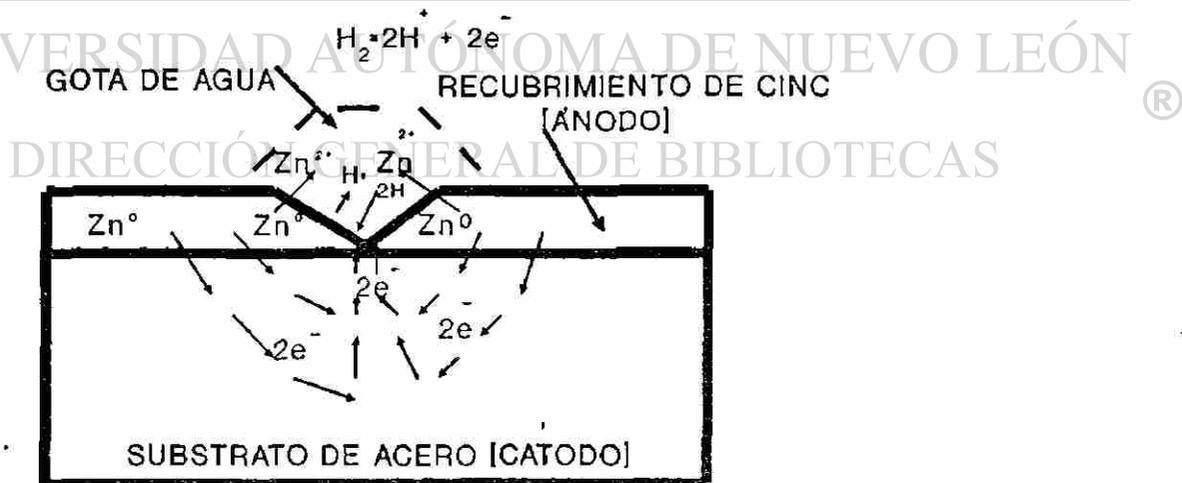


Figura 1. Esquema de la protección electroquímica del cinc al acero.

1.2. FORMACION DE PRODUCTOS DE CINC BAJO CONDICIONES AMBIENTALES DIVERSAS.

Los recubrimientos de cinc pueden estar expuestos a diferentes condiciones ambientales, y dependiendo de los elementos presentes, el cinc formará diversos productos de corrosión, por lo que la diversidad de productos de corrosión será tanta como los elementos presentes en la atmósfera, así:

a) En presencia de aire el cinc pasa a ZnO , y con la humedad ambiental este a su vez se transforma en $Zn(OH)_2$.

b) En presencia de CO_2 , el cinc tenderá a formar $ZnCO_3$ [carbonato de cinc], película muy protectora debido a que es muy adherente y no es fácilmente soluble en agua, como en el caso de los cloruros y los sulfatos.

c) En presencia de SO_2 [producto contaminante emitido por la combustión de hidrocarburos], se forma una película muy soluble en forma de $ZnSO_4$, y por ende el cinc se corroe a mayor velocidad.

d) En ambientes marinos, la película que se forma es $ZnCl_2$, película muy soluble por lo que para estos ambientes no es viable utilizar como recubrimiento protector al cinc, obtándose para este ambiente el cadmizado.

En términos generales la velocidad de corrosión de los recubrimientos de cinc varia de 0.005mm/año en ambientes rurales a 0.5mm/año en ambientes industriales, lo que equivale para un recubrimiento G90 $[(.90\text{oz}/\text{ft}^2) 275 \text{ g}/\text{m}^2]$ un tiempo de vida de más 30 años en ambiente rural y de 1 a 3 años en un ambiente industrial.

Dado que los diferentes ambientes a los que puede estar expuesto el recubrimiento de cinc poseen diferentes valores de pH, se ha estudiado el efecto del pH sobre la resistencia a la corrosión del cinc, encontrándose que la velocidad de corrosión del cinc es muy alta a pH ácidos, $[\text{pH} < 6.5]$ y decrece con el incremento del pH. Se obtienen velocidades de corrosión mínimas en el intervalo de pH entre 6.5-12.5 y se vuelve a incrementar la velocidad de corrosión a pH altos $[\text{pH} > 12.5]$, lo cual se muestra en la figura 2 [Ref.2].



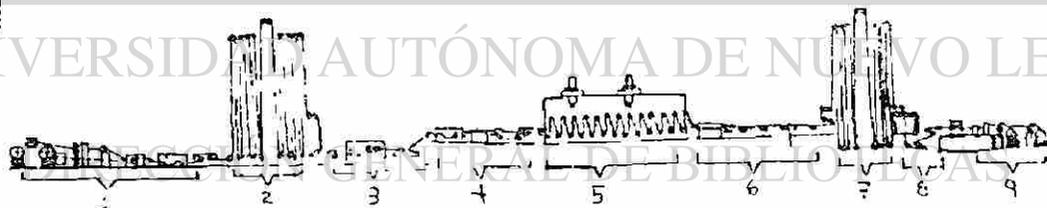
Figura 2. Efecto del pH sobre la corrosión [Ref 2].

TECNOLOGIA DE ELECTROGALVANIZADO

En este punto se hace una descripción detallada del proceso de electrogalvanizado, este proceso de producción es similar en muchos aspectos al proceso de inmersión en caliente, pero existe una diferencia muy importante que es la forma de deposición del cinc sobre la lámina de acero.

2.1. EL PROCESO DE ELECTROGALVANIZADO.

El proceso de electrogalvanizado para la producción de lámina recubierta de cinc se muestra esquemáticamente en la figura 3.



- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1) SECCIÓN DE ENTRADA. | 5) SECCIÓN DE CELDAS. |
| 2) ACUMULADOR. | 6) RECUBRIMIENTO ALTERNO. |
| 3) NIVELADOR DE TENSION. | 7) ACUMULADOR. |
| 4) SECCION DE PRETRATAMIENTO | 8) ZONA DE INSPECCION |
| | 9) ENROLLADORA. |

Figura 3. Proceso de producción de lámina electrogalvanizada a nivel industrial.

En su inicio, los rollos de la lámina se colocan en dos portarollos de acero [1], uniéndose el final de uno con el inicio del siguiente rollo por medio de una soldadora [1], para tener de esta forma un sistema continuo.

Del paso anterior pasa a un desengrasado [1] para su limpieza, antes de entrar al acumulador. El acumulador de entrada [2], sirve para que el proceso no sufra interrupción, el acumulador puede ser de forma vertical u horizontal.

Después del acumulador, la lámina pasa por un nivelador de tensión [3], que estira la lámina para tener mayor uniformidad al momento de aplicar el recubrimiento de cinc.

Del nivelador pasa a una sección de preparación, aquí el acero es desengrasado en una solución alcalina [4], se en-

juaga y se lleva a una solución de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico para su decapado, y de nuevo es enjuagada

[4] para eliminar todo el ácido que pudiese haber quedado en la lámina y evitar así su oxidación.

En la siguiente etapa, se encuentran las celdas [5], en general existe un sistema computarizado para el manejo de los ánodos.

En esta etapa [5], la lámina pasa a través de un número determinado de celdas verticales, de celdas horizontales o de celdas CAROSEL, cuya solución puede ser a base de sulfato de cinc, o de cloruro de cinc, se aplica una diferencia de potencial entre cada ánodo y la lámina generando una corriente eléctrica que pasa a través de la solución y hace que se deposite el cinc sobre el acero. Debido a que el cinc se encuentra en la solución como un ion con una valencia de $2+$, este toma dos electrones del cátodo [lámina de acero] y se deposita en la lámina como cinc metálico [cinc con valencia de cero], formando así, el recubrimiento de cinc sobre la lámina de acero.

Enseguida de la etapa anterior [5], está una sección de tratamiento al recubrimiento [6], que puede consistir en a-

plicar un recubrimiento de cromatos, de fosfatos, o de base orgánica [pinturas].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Posteriormente, la lámina pasa a otro acumulador [7], que sirve para que el proceso no sufra interrupción, de esta etapa, pasa a una zona de inspección [8], que consiste en revisar la calidad del recubrimiento obtenido, de ahí a una soldadora, una cortadora, y finalmente, a un enrollador [9].

2.2. DISPOSICION ESPACIAL DE LAS CELDAS.

Una línea de electrogalvanizado se caracteriza por la geometría que guardan los ánodos con respecto al nivel del piso, por la composición de los ánodos y por la composición de la solución electrolítica.

Dentro de la geometría de las celdas existen básicamente:

- a) Celdas Verticales.
- b) Celdas Horizontales.
- c) Celdas CAROSEL.

Se les llama verticales u horizontales según la posición de los ánodos, la lámina pasa paralela a los ánodos a lo largo de

una trayectoria vertical u horizontal con respecto al piso de la planta, mientras que la CAROSEL [Consumable Anode Radial One-Side Electrolytic], la lámina pasa adherida a un cilindro conductor, y los ánodos se encuentran dispuestos paralelos a la curvatura del cilindro, para dar así, mayor eficiencia de depositación, mayor uniformidad del recubrimiento, y la flexibilidad para depositar por uno o ambos lados de la lámina.

[Ref 3] ver figura 4..

2.2.1. CELDAS HORIZONTALES.

Una celda horizontal tiene las siguientes características.

a) Menor consumo de energía, pues la potencia necesaria para el arrastre de la lámina es sensiblemente menor que para una celda vertical.

b) Necesidad de mayor espacio.

c) La lámina se encuentra cubriendo parcialmente la solución electrolítica e impide la salida de los gases que se producen durante las reacciones provocadas por la electrólisis [hidrógeno y oxígeno].

2.2.2. CELDAS VERTICALES.

Una celda vertical tiene las siguientes características.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

a) Ahorro de espacio. La lámina sigue una trayectoria vertical con lo que se gana espacio.

b) El paso de la lámina dentro del electrolito no impide la salida de los gases que se producen durante las reacciones provocadas por la electrólisis.

c) Mayor consumo de energía. El desplazamiento vertical de la lámina exige una mayor potencia para su arrastre.

2.2.3. CELDAS CAROSEL.

En este proceso radial, el electrolito circula entre el ánodo y la lámina, los espesores que se manejan son del orden de $15\mu\text{m}$ de recubrimiento de cinc, este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 4.

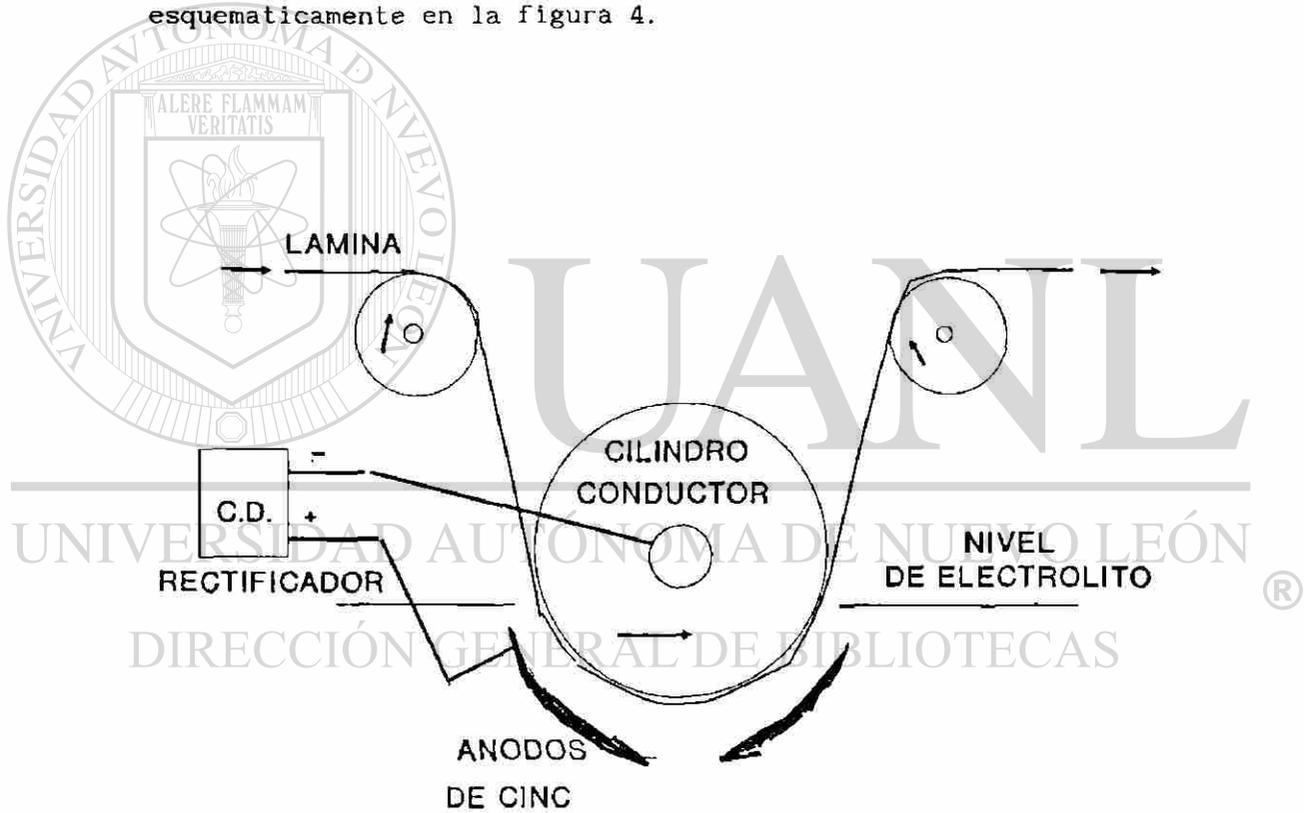


Figura 4. Esquema de una celda de tipo CAROSEL.

2.3. TIPOS DE SOLUCIONES PARA LA DEPOSITACION DE CINCO.

Las soluciones electrolíticas utilizadas para la depositación de cinc están formuladas a partir de sales: cloruro de cinc sulfato de cinc, o de cianuro de cinc.

La depositación prácticamente se realiza a temperatura ambiente [sección de celdas], el proceso que ocurre es la reducción del cinc sobre el cátodo [parte a ser recubierta].

A nivel industrial existen dos tipos principales de soluciones para depositar el cinc.

- a) Soluciones con base en cianuros.
- b) Soluciones con base ácida.

Dentro de las soluciones ácidas podemos mencionar a las de:

- 1) Base cloruro de amonio.
- 2) Base cloruro de potasio.
- 3) Base sulfato de cinc.

Dentro de las soluciones con cianuros existen de alto y bajo cianuro [Ref.1].

Las composiciones típicas de soluciones ácidas o alcalinas de cianuros se muestran en la tabla 1. Ref [1].

SOLUCION A BASE DE CIANUROS		SOLUCION A BASE DE CLORUROS	
	g/l		g/l
CIANURO DE CINC	61	CLORURO DE CINC	18
CIANURO DE SODIO	42	CLORURO DE AMONIO	120
HIDROXIDO DE SODIO	79	CLORURO DE POTASIO	207
CARBONATO DE SODIO	15	ACIDO BORICO	34
POLISULFURO DE SODIO	2	VOLTAJE	4-12
ABRILLANTADORES		TEMP.OPERACION °C	24
TEMP. DE OPERACION 27°C		pH	5.6
			5.2

Tabla 1. Composiciones típicas de soluciones electrolíticas.
para la depositación de cinc.

No obstante que existe un gran número de soluciones a partir de las cuales se puede depositar el cinc, las presentadas en la tabla 1, junto con las de base sulfato de cinc son las de mayor importancia a nivel industrial.

A continuación se describirán algunas diferencias importantes entre las soluciones ácidas y las soluciones de cianuros.

2.4. DIFERENCIAS ENTRE SOLUCIONES ACIDAS Y SOLUCIONES DE CIANUROS.

Las ventajas que se pueden obtener al utilizar soluciones con cianuros son mínimas, y a pesar de ser altamente tóxicas su uso actual se debe en parte a que fueron obtenidas y usadas antes de descubrirse las soluciones ácidas.

La utilización actual de las soluciones con cianuros se debe en parte al desconocimiento de las grandes ventajas de utilizar soluciones ácidas.

Las ventajas que se obtienen al utilizar soluciones con cianuros son:

a) Fácil depositación de cinc.

b) Producen recubrimientos muy brillantes.

c) Control sencillo de la solución.

Las ventajas que se obtienen al utilizar soluciones ácidas son:

a) No existen problemas de toxicidad con las aguas residuales, se requiere solamente neutralizarlas hasta que su pH sea de 8.5 a 9.

b) Se obtienen altas eficiencias de corriente, de 95 a 98%.

c) Se puede aplicar a hierros aleados, hierros maleables y partes carbonitruradas, las cuales son difíciles o imposibles en otras soluciones.

d) La solución ácida posee mucho mayor conductividad eléctrica en comparación a la solución de cianuros.

e) Debido a su alta eficiencia catódica las soluciones ácidas son menos susceptibles a producir problemas de fragilización por hidrógeno.

Como las soluciones ácidas son corrosivas, el equipo en contacto con la misma, tal como tanques y estructuras deben ser recubiertas con materiales resistentes al ácido [resinas,

caucho etc.].

En la tabla 2 se sintetizan estas características.

DATOS BASICOS	SOLUCION ACIDA.	SOLUCION CON CIANUROS
EFICIENCIA DE DÉPOSITO (%)	95	65
AMPS. HRS/KG ZNDEPOSITADO	863	1640
VOLTAJE [VOLTS]	7	14
CONSUMO DE ELECTRICIDAD [PESOS/KWH]	24	92
CONSUMO DE CINC (KG)	90	90
BRILLO	MAYOR	MENOR
TRATA. AGUAS RESIDUALES [FACILIDAD DE NEUTRALIZAR]	FACIL	DIFICIL

Tabla 2. Comparación entre soluciones ácidas y con cianuros.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

2.5. ANODOS.

En el proceso de deposición por electrólisis existe un ánodo y un cátodo, el cátodo lo representa el material a recubrir [lámina de acero], mientras que el ánodo por lo general es cinc de alta pureza [99.99% de cinc en ánodos solubles] o una aleación inerte [ánodos insolubles].

El tipo de ánodo a elegir [soluble o insoluble] dependerá de varios factores, al respecto puede mencionarse que, si la solución para depositar es ácida se prefiere la utilización de ánodos insolubles por las siguientes razones :

a) No se disuelven químicamente ni electroquímicamente.

b) No existe incremento en la cantidad de cinc ni en el pH de la solución.

c) La distancia ánodo cátodo permanece constante.

d) La diferencia de potencial y la resistencia del electrolito permanece constante.

e) La densidad de corriente aplicada permanece constante.

f) Para grandes volúmenes de producción, para tener menor número de paros.

g) Para tener mejor control del depósito en el caso de depositar aleaciones de cinc.

Si la solución para depositar es con cianuros se prefieren los ánodos solubles por las siguientes razones.

a) Aumentan la eficiencia de depositación, de por sí baja [65%]. [La de las soluciones ácidas es del orden del 95%].

b) El ánodo de cinc no se disuelve químicamente debido a que el pH de la solución es alcalino [ver figura 2].

La utilización de una solución ácida y ánodos solubles es válida para los siguientes casos:

a) Una línea de mediana capacidad, donde el costo de energía eléctrica es muy alto.

b) Si se requiere una alta eficiencia de depósito [mínima pérdida de energía].

c) Si se va a depositar recubrimientos de cinc en forma pura solamente.

d) Si el costo de los químicos es muy alto y no queremos que se contamine con impurezas provenientes del ánodo.

La investigación mundial en cuanto a nuevos productos, esta enfocada a producir recubrimientos de cinc aleados con otros metales, en este desarrollo es necesario utilizar soluciones ácidas debido a que no poseen problemas de toxicidad, aunado

a ésto se utilizan ánodos insolubles para poder tener un depósito con el porcentaje exacto de los elementos que queremos agregar, para tener un recubrimiento más económico y de mayor resistencia a la corrosión que el recubrimiento de cinc de forma pura.

Una descripción detallada de estos recubrimientos puede ser encontrada en las referencias bibliográficas de la 23,a la 30 al final de este trabajo.

Las desventajas de utilizar ánodos insolubles son mínimas.

a) Contaminación de la solución con las impurezas del ánodo.

b) Baja eficiencia de depositación [comparada a los ánodos solubles].

En términos generales ambos tipos de ánodos ofrecen un buen desempeño en el proceso de depositación, la elección de uno u otro dependerá de las características y necesidades de producción de la industria.

La tendencia mundial sin lugar a dudas es la utilización de ánodos insolubles, pues nos da un mayor control del depósito [espesor del recubrimiento, uniformidad, apariencia etc.], y

además, los ánodos insolubles dan la flexibilidad para depositar aleaciones de cinc, que representa una área de negocio con más grandes expectativas.

En la depositación de aleaciones de cinc las investigaciones están basadas en las soluciones ácidas, pues éstas tienen un mayor futuro, debido a que no presentan problemas al ambiente que es una de las fuertes restricciones para poder operar una planta industrial en los países desarrollados.

En la actualidad, los ánodos insolubles más utilizados son los de [Ref. 4]:

- a) Tántalo Platinado.
- b) Plomo-Plata [1%].
- c) Titanio platinizado.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 3

FENOMENO ELECTROQUIMICO DEL PROCESO DE ELECTROGALVANIZADO.

3.1. EL PROCESO DE DEPOSITACION.

Para poder realizar la depositación del cinc sobre la superficie del acero es necesario que nuestro sistema cumpla con los siguientes requisitos:

- 1) Debe haber un ánodo [cinc] y un cátodo [lámina de acero].
- 2) Debe de existir una fuente de corriente entre los dos electrodos [ánodo y cátodo].
- 3) Debe de existir un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.
- 4) Tanto el ánodo como el cátodo deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad, el cual esta ionizado.

La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo, un alambre de cobre por ejemplo.

En el ánodo al perder electrones, quedan iones cinc cargados positivamente, (cinc con valencia de dos) los cuales pueden combinarse con iones cargados negativamente, OH, que se encuentran en las inmediaciones del ánodo, pudiéndose formar $Zn(OH)_2$ dentro de la solución electrolítica.

En el cátodo y procedente del ánodo van llegando a través del conductor metálico externo, electrones. Estos electrones, al llegar a la interfase cátodo-solución, se combinan con los iones de cinc para formar cinc en forma metálica que se adhiere a la superficie del metal a proteger.

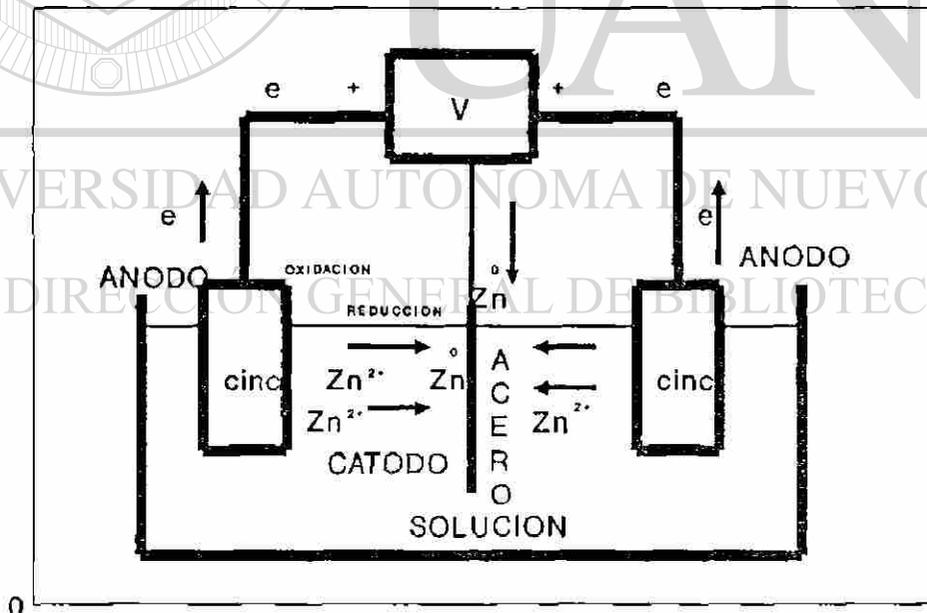


Figura 5. Proceso de depositación por electrólisis.

3.2. EL PRINCIPIO FUNDAMENTAL DE ELECTROQUIMICA.

El principio fundamental de este fenómeno electroquímico tiene su base en La ley de Faraday, se enuncia como sigue

[Ref 5]:

La cantidad de cualquier elemento radical o grupo de elementos liberada ya sea en el cátodo o en el ánodo durante la electrólisis es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la solución.

La cantidad de electricidad es medida en coulombs [C] y el equivalente electroquímico de un elemento es su peso atómico dividido por su valencia.

Se sabe que 96480C o un Faraday deberá depositar un equivalente-gramo de cualquier elemento a un electrodo a un 100% de eficiencia.

La eficiencia depende del electrolito y de sus condiciones, y puede ser obtenida por medidas coulombimétricas.

La cantidad en gramos de metal depositado será.

$$M. d. = \frac{[A] \times [h] \times [EE] \times [CE]}{26.8}$$

Definición de términos:

$A \times h$ = Ampere- hora.

EE = Equivalente electroquímico del metal [peso atómico dividido por su valencia].

CE = Eficiencia catódica de la solución y las condiciones de esta.

$M. d.$ = Metal depositado en gramos.

Faraday = 96480C [peso atómico/ valencia], que es igual a 26.8Ah al 100% de eficiencia.

En particular para el cinc.

Peso atómico del cinc = 65.38

Equivalente electroquímico = $\frac{65.38}{2} = 32.69$.

Si CEm = 95% tendremos que:

$$26.8\text{Ah} = (32.69)(.95) = 31.05\text{g Zn}$$

Si queremos depositar 80g/m² por ambos lados tendremos:

$$26.8\text{Ah} = 31.05\text{g Zn}$$

$$= 80\text{g/m}^2$$

$$X = 69.04\text{ Ah/m}^2$$

[Ampere hora entre metro cuadrado].

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



3.3. POLARIZACION CATODICA.

Este fenómeno puede hacer que la eficiencia de depositación del cinc disminuya, y por lo tanto es importante conocer su causa y como evitarla.

La velocidad de las reacciones electroquímicas se limita por factores físicos y químicos. Una reacción electroquímica se dice que es polarizable por estos dos factores tanto los físicos como los químicos [Ref 4].

La polarización se divide en:

- a) Polarización por activación.
- b) Polarización por concentración.

La primera se refiere al proceso electroquímico que se controla por la velocidad de reacción de los iones presentes



en el electrolito [Zn y H].

Este tipo de polarización predomina durante la corrosión en un medio que contiene alta concentración de especies activas [ácidos concentrados].

La polarización por concentración se relaciona a un proceso controlado por la difusión del cinc a través del electrolito, predomina cuando la concentración de las especies reducibles es pequeña [ácidos diluidos ó soluciones salinas aereadas] esta es la más importante en las reacciones de reducción que estamos tratando en la depositación del cinc.

En esta reacción de reducción predomina la polarización por concentración, debido a que se transportan menos iones cinc al cátodo por difusión del que se deposita, la capa de solución en la superficie del cátodo a la que se le llama película catódica, se hace más pobre en iones cinc lo que nos lleva a un incremento en el potencial que se requiere para depositar el cinc lo que sería llamada polarización por concentración.

Si se agitara nuestro sistema, solución nueva se pondría en contacto con la superficie catódica aumentando la eficiencia en la depositación del cinc.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 4

PREPARACION DE LA MUESTRA PARA DEPOSITAR CINC POR ELECTROLISIS

En la preparación de la muestra es esencial tener un control estricto en cuanto a la limpieza de la superficie a recubrir.

Lo primero en realizar sobre la superficie de la lámina a recubrir es una limpieza alcalina, la cual consiste principalmente de sosa [NaOH] diluida en agua, esta elimina grasa y polvo de la lámina, después se enjuaga y pasa a un decapado el cual utiliza el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, de mayor aplicación sin duda alguna es el ácido clorhídrico.

4.1. CONDICIONES DEL DECAPADO.

La composición de la solución para decapar con ácido clorhídrico se presenta a continuación,

ACIDO CLORHIDRICO [% peso]	8-12
TEMPERATURA [C]	38- 40
TIEMPO DE INMERSION. [min]	5- 15
CONCENTRACION DE FE [% máx]	13

En el caso de que se desee decapar con ácido sulfúrico, se utiliza una concentración de 4-12% máx a una temperatura de 66 a 77°C [máx] con una cantidad no mayor de 20% en peso de hierro en la solución ácida.

El proceso de decapado con ácido clorhídrico ofrece las siguientes ventajas sobre el ácido sulfúrico.

a) Produce una superficie de un gris claro muy uniforme en aceros con alto contenido de carbono.

b) La posibilidad de un sobredecapado es menor que con el ácido sulfúrico.

c) Se obtiene un decapado efectivo con concentraciones de hierro arriba del 13% en peso.

d) El enjuague es sencillo, debido a la alta solubilidad de los cloruros.

e) El electrogalvanizado producido será uniforme y adherente.

f) El costo de calentar la solución es menor, debido a su baja temperatura de operación.

En el proceso de decapado, existe, la mayoría de las veces, un exceso de pérdida de hierro, fragilización por hidrógeno y corrosión por picadura [causado por un decapado excesivo], y por tanto pobre calidad superficial; para minimizar esto, se utilizan compuestos llamados inhibidores.

Los inhibidores deben ser estables a cualquier temperatura de operación, y la solución no deberá descomponerse, opacarse, o contaminar el acero, deberá ser de bajo costo y no emitir malos olores.

Después de haber sido decapada y enjuagada la lámina, se pasó a un desecador para que se estabilizara en cuanto a su peso. Después de un cierto periodo de tiempo, el cupón se retiró del desecador y se pesó en una balanza analítica.

4.2. COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES ACIDAS PARA DEPOSITAR CINC POR ELECTROLISIS.

Dentro de la amplia variedad de soluciones ácidas para depositar cinc, se utilizó para la producción de los recubrimientos de cinc las siguientes composiciones [Ref.1].

SOLUCION A BASE DE CLORUROS		SOLUCION A BASE DE CLORUROS	
COMPOSICION # 1	g/l	COMPOSICION # 2	g/l
CLORURO DE CINC	34	CLORURO DE CINC	71
CLORURO DE AMONIO	30	CLORURO DE POTASIO	207
CLORURO DE SODIO	120	ACIDO BORICO	34
DENSIDAD DE CORRIENTE		VOLTAJE	1-5
2-4 amp/dm ²			
TEMP. DE OPERACION	27°C		
pH	5.2		

Tabla 13. Composición de las soluciones utilizadas en la depositación de cinc.

Los ánodos utilizados fueron placas de cinc puro [special high grade] 99.99% de cinc.

La composición de la solución, cantidad de cinc, cloruros to-

tales, el pH y el ácido bórico, se mantuvieron en los rangos recomendados.

4.3. PROBLEMAS QUE SE PRESENTARON EN LA OPERACION DE LA SOLUCION ACIDA AL DEPOSITAR EL CINC.

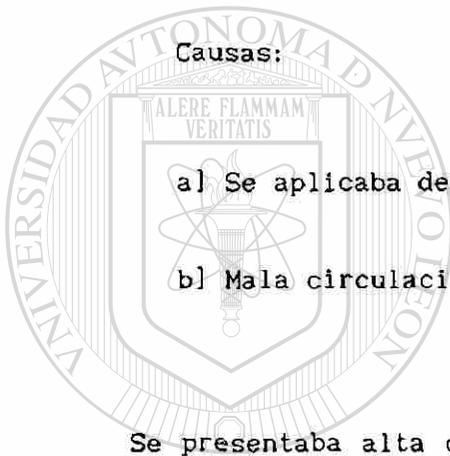
Los problemas que se presentaron fueron los siguientes:

Se tenía que aplicar una muy baja densidad de corriente para tener un depósito aceptable [del orden de 1 amp/dm²].

Causas:

- a] Alta concentración de cinc.
- b] Alta concentración de cloruros [alta conductividad].
- c] Mala circulación de la solución.

Se presentaban depósitos oscuros y no adherentes.



Causas:

- a] Se aplicaba demasiada corriente eléctrica.
- b] Mala circulación de la solución.

Se presentaba alta concentración de depósito en los bordes de la lámina.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

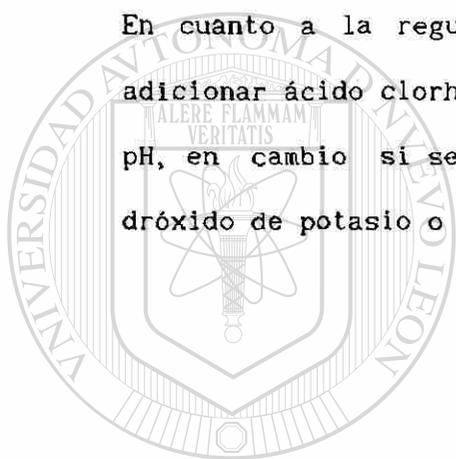
- a] Mala distribución de los ánodos, debido a que la corriente se desplaza hacia el punto que ofrezca menor resistencia o sea el punto en que la distancia ánodo-cátodo sea menor.

Estos fueron los problemas más importantes que se presentaron en la operación de la solución ácida, sin duda existen un

número mayor de problemas, para mayor información véase la [Ref 1].

En operación, la solución registra disminuciones o aumentos en el pH, temperatura y concentración de cinc, en cuanto a los efectos de la concentración, ya se han mencionado con anterioridad.

En cuanto a la regulación del pH, lo que se realizó fué adicionar ácido clorhídrico si lo que deseabamos era bajar el pH, en cambio si se quería aumentar el pH se agregaba hidróxido de potasio o de amonio.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 5

DEPOSITACION DE CINC Y EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO

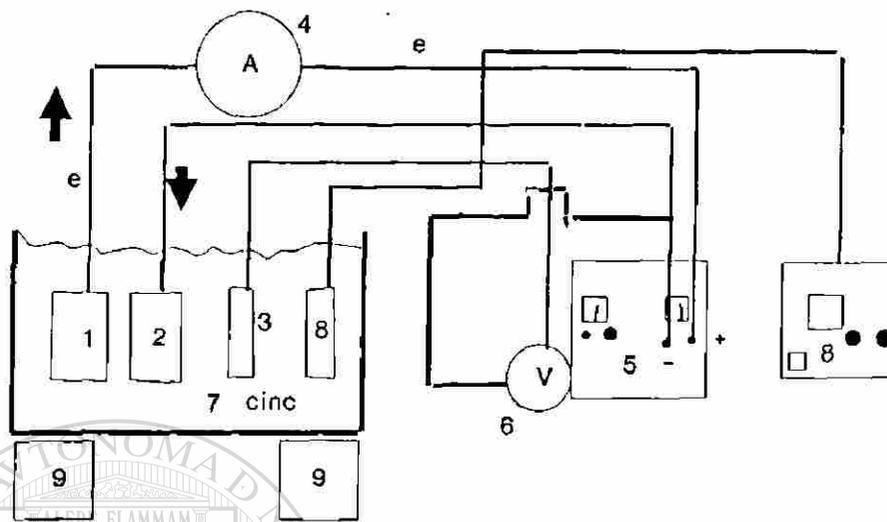
5.1. DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO DE DEPOSITACION DE CINC.

El arreglo experimental utilizado consto de:

Una fuente de corriente, dos multímetros digitales, ánodos de cinc en forma pura [99.99% de cinc], una lámina de acero, un medidor del pH y de la temperatura de forma digital, y un electrodo de referencia [SCE] [Electrodo de Calomel Saturado], tal y como se muestra en el esquema de la figura 6.

Las fuentes de corriente utilizadas poseen una corriente máxima de operación de 6 amp.

Las probetas de acero sobre las cuales se depositó el cinc tienen una area de exposición de 40cm² sumando ambos lados de la lámina.



- | | |
|---|---|
| 1) Electrodo auxiliar (cinc alta pureza). | 7) Electrolito ácido |
| 2) Lámina de acero. | 8) Medidor del pH y la temperatura. |
| 3) Electrodo de referencia. (SCE) | 9) Placas de calentamiento con agitación. |
| 4) Amperímetro | |
| 5) Fuente de corriente directa. | |
| 6) Voltímetro. | |

Figura 6. Arreglo experimental para la deposición de cinc.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

5.2. OBTENCIÓN DE LA CORRIENTE LÍMITE PARA MÁXIMA DEPOSITACIÓN.

Se realizaron varias pruebas para obtener la máxima eficiencia de deposición en el menor tiempo posible.

Se depositó a varias densidades de corriente, y se observó que para densidades de corriente en el intervalo comprendido entre 2-4 amp/dm² obtuvimos la máxima eficiencia de depósito.

Por ley de Faraday tenemos:

$$M.d. = [I] \times [t] \times [\text{Peso atómico del cinc}] / [96480 \text{ coul}] \times [2]$$

al 100% de eficiencia.

Se analizaron dos tipos de soluciones [vease 4.2].

Con la primera solución se realizaron las siguientes pruebas:

5.2.1. PRIMERA PRUEBA PRIMERA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	1.5
Peso inicial [grs]	35.7828
Peso final [grs]	35.9755
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.1886
Diferencia en peso esperado [grs]	0.1907
Tiempo de aplicación [min]	14
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	47
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	48
Eficiencia de depositación [%]	99

Comentarios: Buen depósito en toda la superficie y en los bordes.

SEGUNDA PRUEBA PRIMERA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	2.5
Peso inicial [grs]	35.4893
Peso final [grs]	35.6503
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.1610
Diferencia en peso esperado [grs]	0.1626
Tiempo de aplicación [min]	8
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	40
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	40
Eficiencia de depositación [%]	100

Comentarios: Buen depósito en toda la superficie y bordes.

TERCERA PRUEBA PRIMERA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	3.75
Peso inicial [grs]	35.1771
Peso final [grs]	35.3273
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.1502
Diferencia en peso esperado [grs]	0.1525
Tiempo de aplicación [min]	5
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	37
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	38
Eficiencia de depositación [%]	100

Comentarios: Buen depósito en toda la superficie.

CUARTA PRUEBA PRIMERA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	5
Peso inicial [grs]	35.3553
Peso final [grs]	35.5129
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.1576
Diferencia en peso esperado [grs]	0.1626
Tiempo de aplicación [min]	4
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	39
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	41
Eficiencia de depositación [%]	97

Comentarios: Ligero quemado de los bordes y caras, en general
buen depósito.

Con la segunda solución se realizaron las siguientes pruebas:

5.2.2. PRIMERA PRUEBA SEGUNDA SOLUCION

Corriente aplicada [amp/dm ²]	2.5
Peso inicial [grs]	30.1350
Peso final [grs]	30.3764
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.2414
Diferencia en peso esperado [grs]	0.2439
Tiempo de aplicación [min]	12
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	60

Recubrimiento esperado [grs/m ²]	61
Eficiencia de depositación [%]	99

Comentarios: Buen depósito en toda la superficie del cátodo.

SEGUNDA PRUEBA SEGUNDA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	4.0
Peso inicial [grs]	35.9780
Peso final [grs]	36.1380
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.1640
Diferencia en peso esperado [grs]	0.1626
Tiempo de aplicación [min]	5
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	40
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	40

Eficiencia de depositación [%] 100

Comentarios: Buen depósito y gran uniformidad del

recubrimiento.

TERCERA PRUEBA SEGUNDA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	5.0
Peso inicial [grs]	30.8314
Peso final [grs]	31.1494
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.3180

Diferencia en peso esperado [grs]	0.3253
Tiempo de aplicación [min]	8
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	79
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	81
Eficiencia de depositación [%]	98

Comentarios: Se observó ligero quemado de los bordes y de las caras, buen depósito en general.

CUARTA PRUEBA SEGUNDA SOLUCION.

Corriente aplicada [amp/dm ²]	6.5
Peso inicial [grs]	30.1080
Peso final [grs]	30.3560
Diferencia en peso obtenido [grs]	0.2480
Diferencia en peso esperado [grs]	0.2541

Tiempo de aplicación [min]	5
Recubrimiento obtenido [grs/m ²]	62
Recubrimiento esperado [grs/m ²]	64
Eficiencia de depositación [%]	97

Comentarios: Se quemaron los bordes, buen depósito en el centro de la lámina.

De los datos obtenidos anteriormente tenemos que la máxima eficiencia de depositación se presenta en el rango comprendido entre 2 y 4 amp./dm².

5.3. EFICIENCIAS CATODICAS DE DEPOSITACION DEL CINCO.

La alta eficiencia catódica exhibida por la solución de cloruros fué una de sus más importantes propiedades.

Se obtuvieron eficiencias de depositación arriba del 97% la la figura 7 muestra la eficiencia de depositación en función de la densidad de corriente aplicada.

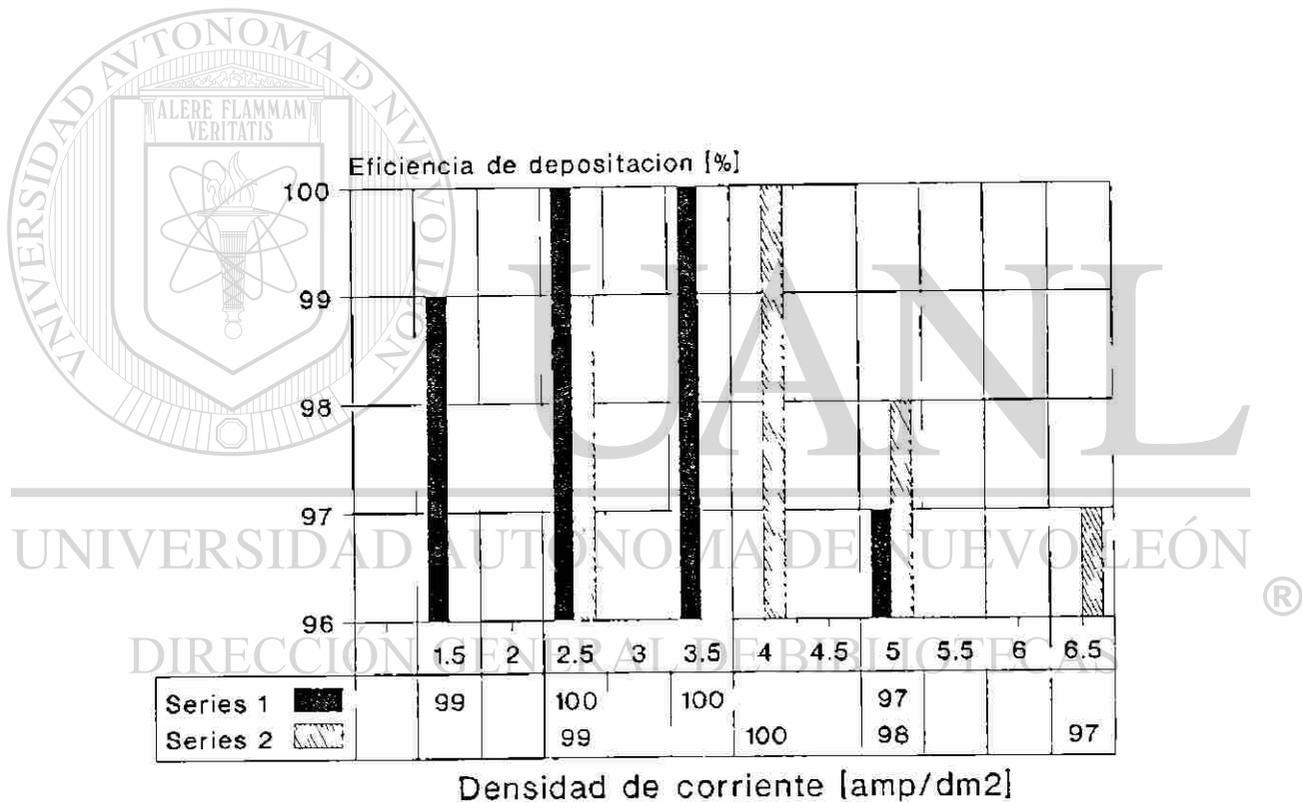


Figura 7. Eficiencia de depositación V.S. Densidad de corriente aplicada, para una solución de base ácida.

Si se tuviera una solución de cianuros y se cambiara por una solución ácida, el simple cambio de utilización de una solución por otra nos representaría un aumento en la productividad de alrededor de 15 a 50% [Ref 6].

Si comparamos las eficiencias de depositación de otras soluciones con las que nosotros utilizamos tendremos los siguientes diagramas de barras.

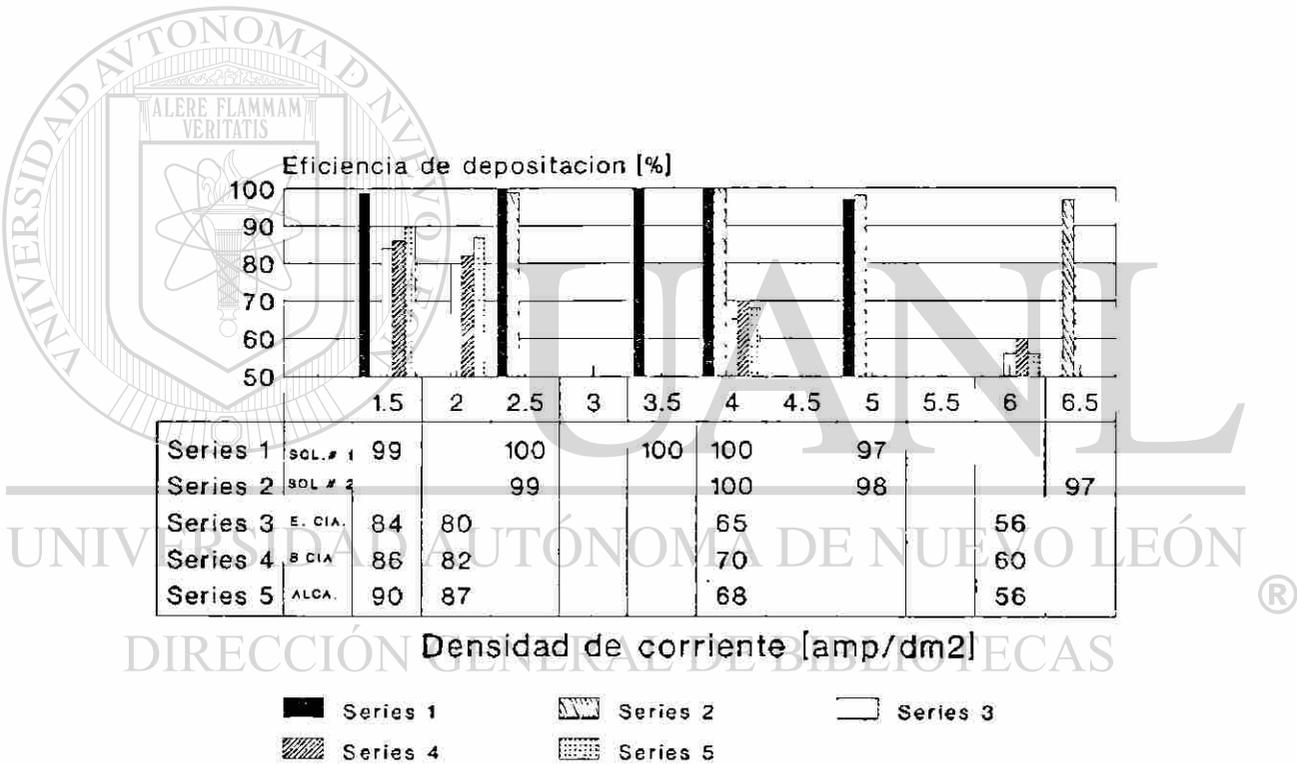


Figura 8. Eficiencias de depositación V.S. Densidades de corriente.

Lo que nos refleja una mayor productividad para un amplio rango de corrientes de nuestra solución de cloruros, con respecto a otras soluciones.

5.4. PRUEBA EN CAMARA SALINA [ASTM B117].

Después de las pruebas de máxima eficiencia de depositación de cinc, y de medir la cantidad en gramos de metal depositado con una balanza analítica se procedió a realizar la prueba en cámara salina a ambas soluciones.

Se protegieron los bordes de las láminas para evitar la penetración de la humedad y de la sal al recubrimiento lo que nos daría una información imprecisa de la calidad de nuestros recubrimientos.

Las figuras 9 y 10 muestran una probeta antes y después de haber sido expuesta en cámara salina, se observa la excelente uniformidad de los recubrimientos y la escasa formación de óxido rojo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

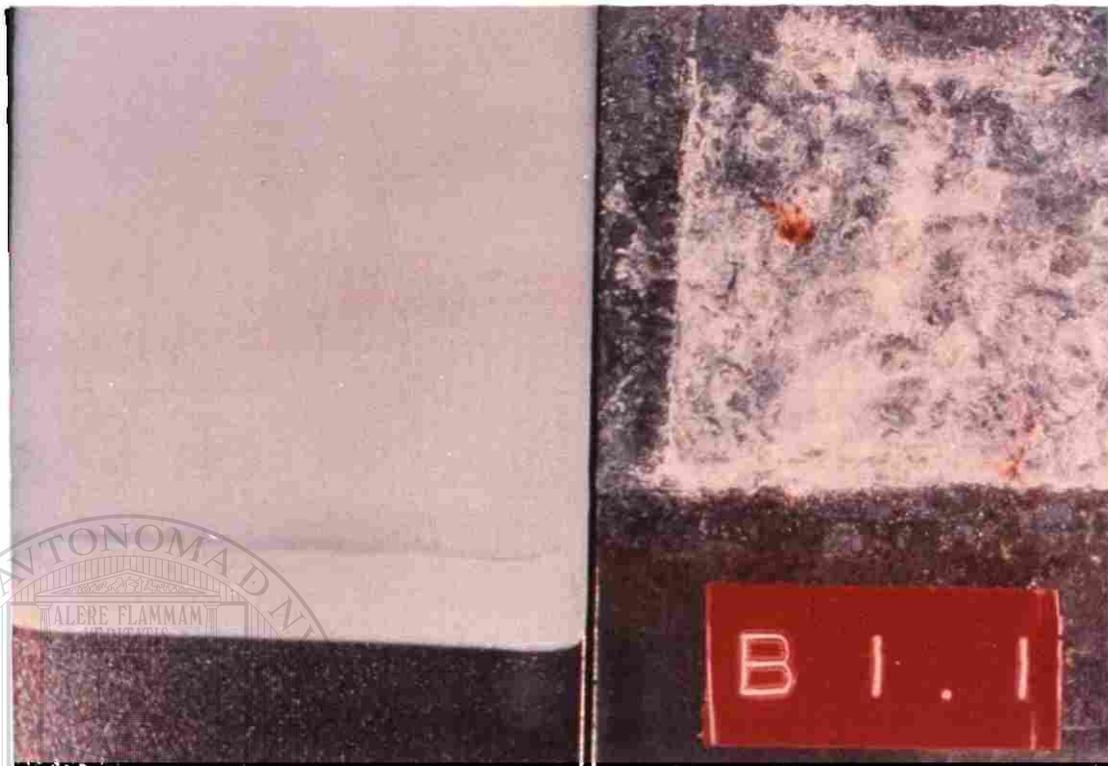


Figura 9. Muestras con depósitos obtenidos a partir de la solución 1 antes y después de ser expuestas en cámara salina, 53 horas.



Figura 10. Muestras con depósitos obtenidos a partir de la solución 2 antes y después de ser expuestas en cámara salina, 53 horas

Las probetas se expusieron en cámara salina durante 53hrs, las figuras 9 y 10 muestran un 90% de óxido blanco [óxido de cinc e hidróxido de cinc], en cambio, la formación de óxido rojo, que significa la finalización de la protección del metal por parte del cinc es menor del 10%.

Comparando el resultado obtenido en cuanto a resistencia a la corrosión, con trabajos anteriores, las capas de cinc depositadas tienen una resistencia ligeramente superior a las reportadas en otros estudios por investigadores de diferentes compañías y centros de investigación [Ref 6].

Para un mismo espesor de lámina galvanizada [3 μ m] tendríamos una resistencia a la corrosión de aproximadamente 47hrs en cámara salina para formar el mismo patrón de corrosión que el recubrimiento producido por electrólisis [Ref 6].

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En términos del tiempo para la formación de trazas de óxido rojo, el recubrimiento electrodepositado exhibe de 15 a 28% mejor desempeño que el recubrimiento por inmersión en caliente [Ref 6].

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.5. PRUEBAS DE ADHERENCIA.

Las pruebas de adherencia elongación y de impacto realizadas a los recubrimientos de cinc se realizaron de la misma forma que a la lámina galvanizada por inmersión en caliente.

Para una descripción de estas pruebas que se le realizaron a los recubrimientos de cinc vease el anexo I.

En ninguno de los dos casos existió desprendimiento del cinc, mostrando así, excelente adhesión del recubrimiento en cuestión.

5.6. ESPESOR Y ASPECTO SUPERFICIAL.

Se observó al microscopio óptico la apariencia superficial de los depósitos de las soluciones uno y dos.

Los depósitos obtenidos tiene un color mate y poseen excelente uniformidad figuras 11 y 12.



Figura 11. Fotomicrografía del depósito de la solución 1,
[50X].



Figura 12. Fotomicrografía del depósito de la solución 2,
[50X].

A manera de comparación, las siguientes figuras 13 y 14 muestran la parte transversal tanto de la lámina galvanizada, así como la producida por electrólisis, donde se observa la diferencia en sus espesores la cual es muy considerable.

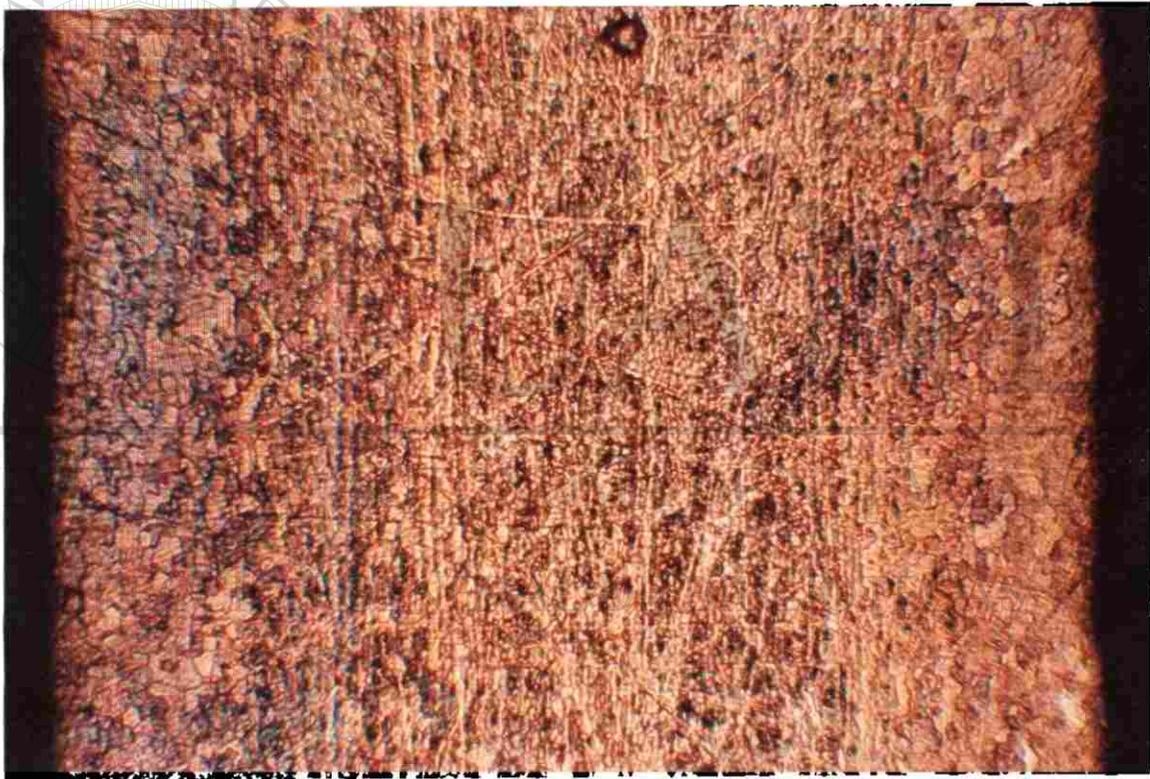


Figura 13. Parte transversal del depósito electrogalvanizado,
[50X].

La capa de cinc en la lámina electrogalvanizada observada al microscopio óptico tiene un espesor aproximado de $3\mu\text{m}$,

mientras que el depósito comercial de lámina galvanizada tiene $21\mu\text{m}$ de espesor aproximadamente.



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 14. Parte transversal del depósito galvanizado [50X].

5.7. MORFOLOGIA DE LA CORROSION DESPUES DE HABER SIDO EX-PUESTA EN CAMARA SALINA.

El aspecto superficial observado en el microscopio óptico del recubrimiento expuesto en cámara salina se muestra en la figura 15.

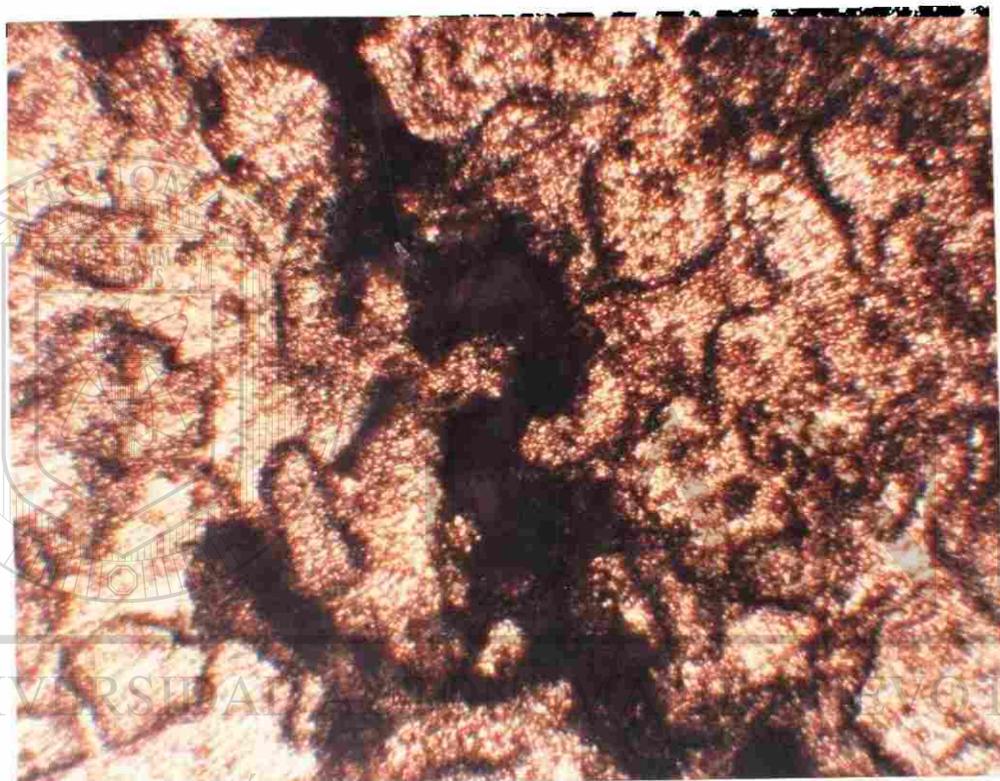


Figura 15. Oxido formado sobre la superficie del metal [50X].

Se observan zonas donde la lámina sufrió ataque, y coinciden con zonas donde apareció óxido rojo después de la prueba en cámara salina.

COMENTARIOS

La lámina recubierta con cinc es usada en la fabricación de una inmensa variedad de productos.

Cuando el requerimiento principal del producto es su resistencia a la corrosión, el recubrimiento se aplica por inmersión en caliente, sin embargo cuando el producto debe poseer buenas características de soldabilidad, pintabilidad, formabilidad y resistencia a la corrosión, la lámina electrogalvanizada revela ser aquella que cumple en mayor grado estas exigencias.

Las diferencias importantes entre las diferentes tecnologías de electrogalvanizado se ubican en la parte correspondiente

a la celda electrolítica. El pretratamiento y el posttratamiento no presentan características que den una ventaja importante a las diferentes tecnologías.

Actualmente, en el país, se empieza a tomar en cuenta dentro del precio de los productos, el costo del impacto ecológico, debido a su fabricación. Ante esta posición, el uso de soluciones electrolíticas en base a cianuros queda totalmente

descartada, el tratamiento y la ubicación de los desechos representan un costo económico y social que no compite con el correspondiente a soluciones ácidas. Por sus altas eficiencias y menor grado de contaminación ambiental, las soluciones en base a cloruros o sulfatos son las más recomendadas.

La tendencia actual del mercado es la de requerir productos con mayor pintabilidad, formabilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión.

Para este fin se han desarrollado depósitos de aleaciones base cinc que cumplen ampliamente estos requisitos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CONCLUSIONES.

Los ánodos con las mejores características en general son los insolubles, pues permiten un mayor control de los depósitos.

Los dos tipos de soluciones ácidas utilizadas en el laboratorio tienen una alta eficiencia de depósito, cercana al 100%, además de dar un excelente desempeño al momento de depositar el cinc.

La máxima eficiencia de corriente, se obtuvo en el rango de 2-4 amp/dm²., para nuestras condiciones de operación.

Después de 53 horas de exposición en cámara salina se observó una cobertura completa de óxido blanco con pequeñas zonas de óxido rojo [10%], en todos los cupones evaluados, mostrando así excelente rendimiento.

Las capas de cinc depositadas tienen una resistencia a la corrosión ligeramente superior a las reportadas en otros estudios, realizados por investigadores de diferentes compañías y centros de investigación.

Las condiciones de operación y las soluciones utilizadas permitieron un depósito de cinc con una magnífica adherencia

Ambos recubrimientos resultaron uniformes en textura y espesor. Existe gran superioridad de las soluciones de cloruros y de sulfatos sobre las de cianuros debido a:

La mayor eficiencia de depositación, a la mayor conductividad eléctrica, y, a la inexistencia de problemas de toxicidad con las aguas residuales.

ANEXO I

PRUEBAS FÍSICAS MECANICAS Y DE CORROSION PARA DEPOSITOS GALVANIZADOS Y ELECTROGALVANIZADOS.

Al aplicar un recubrimiento es necesario asegurarnos que este recubrimiento no de problemas al estar realizando su función en el medio ambiente al cual se va a enfrentar, por lo que se utilizan una serie de pruebas físicas y mecánicas para medir su calidad.

PRUEBA EN CAMARA SALINA [ASTM B117]

Esta prueba sirve para medir la resistencia a la corrosión del recubrimiento en cuestión, consiste en una cámara sellada donde se colocan piezas recubiertas de cinc.

Existe una aspersora de una solución de sal disuelta en agua destilada en 5 partes en peso de NaCl y 95 partes de agua destilada conteniendo no más de 200 partes por millón de sólidos totales.

La sal deberá estar libre de cobre y níquel y no más de .3% de impurezas totales. El pH de la solución deberá estar en el rango de 6.5 a 7.2 y la temperatura del orden de los 35 C.

El período de exposición recomendado es de 24hrs, es conveniente hacer un análisis de las muestras a la formación de óxido blanco u óxido rojo.

PRUEBA DE ADHERENCIA [ASTM A 370]:

El producto terminado es doblado hasta formar un ángulo de 180° varias veces, se puede utilizar para doblar la lámina un tornillo de banco o golpeteo con martillo, en ninguno de los dos casos la lámina deberá mostrar desprendimiento o agrietamiento en el área en cuestión, después se aplica una cinta "Scotch 600" en esta parte y al retirarla no deberá existir desprendimiento del recubrimiento.

PRUEBA DE ELONGACION [ENSAYO DE COPA ERICHSEN] [ASTM A 525]

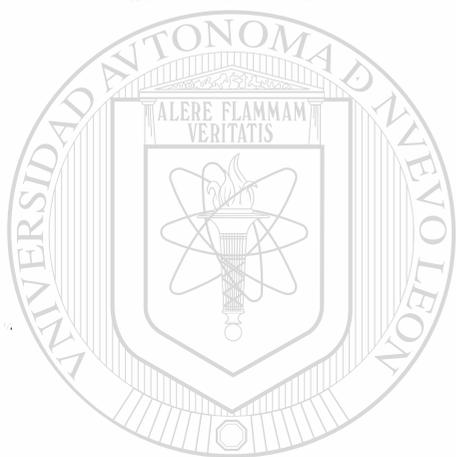
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Se somete la lámina a un alargamiento hasta que se fracture, es un punzón con punta de bala de 20mm de diámetro, se mide la elongación en milímetros hasta que ocurra la fractura, de esta forma se clasifica a la lámina y al recubrimiento en su grado de troquelabilidad.

PRUEBA DE IMPACTO [ASTM A 525]

Consiste en aplicar una carga de 4 libras a una altura de 4 pulgadas a través de un vástago sobre un punzón con una bala de 5/8 de pulgada de diámetro.

El recubrimiento de cinc no deberá presentar desprendimiento ni agrietamiento después de aplicar sobre la parte deformada cinta adhesiva "Scotch 600".



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ANEXO II

ESTANDARES MAS IMPORTANTES PARA CARACTERIZAR UN RECUBRIMIENTO DE CINC O ALEACION DE CINC.

Las normas más utilizadas son de la ASTM, estas normas son para la lámina de acero, recubierta de cinc [galvanizado] por el proceso de inmersión en caliente y la lámina recubierta por electrodepositos de cinc.

NORMAS PARA LOS RECUBRIMIENTOS GALVANIZADOS

A90 Test for Weight of Coating on Zinc-Coated [galvanized] Iron or Steel Articles.

A361 Specification for Steel Sheet, Zinc Coated [galvanized] by the Hot Dip Process for Roofing and Siding.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A370 Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products

A444 Specification for Steel Sheet, Zinc Coated [galvanized] by the Hot Dip Process for Culverts and Underdrains.

A446 Specification for Steel Sheet, Zinc Coated [galvanized]
by the Hot Dip Process, Structural [Physical] Quality.

A525 Steel Sheet, Zinc-Coated [galvanized] by the Hot Dip
Process, General Requirements.

A526 Specification for Steel Sheet, Zinc Coated [galvanized]
by the Hot Dip Process, Commercial Quality.

A527 Specification for Steel Sheet, Zinc Coated [galvanized]
by the Hot Dip Process, Lock-Forming Quality.

A528 Specification for Steel Sheet, Zinc-Coated [galvanized]
by the Hot Dip Process Drawing Quality.

A642 Specification for Steel Sheet, Zinc-Coated [galvanized]
by the Hot Dip Process, Drawing Quality, Special Killed

A700 Recommended Practices for Packaging Marking, and Loading
Methods for Steel Products for Domestic Shipment.

B117 Salt Spray [Fog] Testing.

D2092 Recommended Practices for Preparation of Zinc-Coated Steel Surfaces for Painting.

E376 Recommended Practice for Measuring Coatings Thickness by Magnetic Field or Eddy Current [electromagnetic] Test Methods.

NORMAS PARA LOS RECUBRIMIENTOS ELECTRODEPOSITADOS DE CINC

A591 Specification for Electrolytic Zinc-coated Steel Sheet.

B117 Salt Spray [fog] Testing.

B183 Recommended Practice for Preparation of Low-Carbon Steel for Electroplating.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

B201 Recommended Practice for Testing Chromate Coatings on Zinc and Cadmium Surfaces.

B242 Recommended Practice for Preparation of High Carbon Steel for Electroplating.

- B254 Recommended Practice for Preparation of and Electroplating on Stainless Steel.
- B320 Recommended Practice for Preparation of Iron Castings for Electroplating.
- B322 Recommended Practice for Cleaning Metals prior to Electroplating.
- B374 Definitions of Terms Relating to Electroplating.
- B487 Measurement of Metal and Oxide Coating Thicknesses by Microscopical Examination of a Cross Section.
- B487 Measurement of Coating Thickness by the Magnetic Method. Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals.
-
- B504 Measurement of the Thickness of Metallic Coatings by the Coulometric Method. ®
- B568 Measurement of Coating Thickness by X-ray Spectrometry.
- B571 Test for Adhesion of Metallic Coatings.
- B633 Electrodeposited Coatings of Zinc on Iron and Steel.

DEPOSITOS MAS IMPORTANTES DE ELECTROGALVANIZADO

El depósito cinc puro.

Varía en cuanto a la cantidad de recubrimiento, pero generalmente un depósito de 80g/m² de recubrimiento por ambos lados de la lámina es el más utilizado.

El depósito cinc-hierro [75-85%].

Consiste de una capa superior de cinc-hierro con un rango de hierro entre 75 a 85%, una capa inferior de cinc-hierro con un rango en el contenido de hierro en la aleación entre 10 a 20%.

Esta aleación posee buena soldabilidad, trabajabilidad y resistencia a la corrosión y se utiliza en partes automotrices.

El depósito cinc-níquel.

Se ha utilizado ampliamente para aplicaciones automotrices, pues

posee una resistencia a la corrosión de más de cuatro veces que la del cinc en forma pura.

Se sabe que la resistencia a la corrosión depende del contenido de níquel y tiene sus máximas propiedades cuando se encuentra en el rango de 10 a 16% de níquel.

El depósito cinc + cromatos + resina epóxica.

El espesor de cinc es de aproximadamente de $3\mu\text{m}$ con un recubrimiento de cromatos de $.01$ a $.1\mu\text{m}$ y con un recubrimiento superior de resina de $.3$ a $1.0\mu\text{m}$, la resina es del tipo alquídica y posee sílica en forma coloidal.

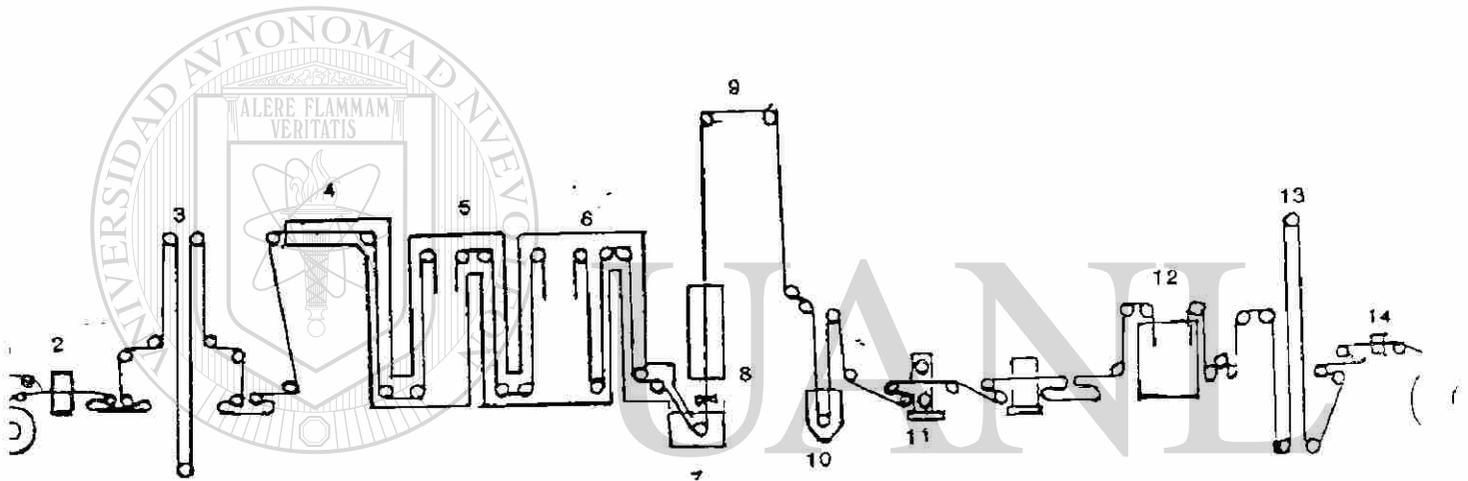
El depósito cinc-manganeso.

Este recubrimiento se encuentra en etapa de estudio y se espera que posea una resistencia a la corrosión cuando menos similar a

la del cinc-níquel aunque con la ventaja de abatir el costo debido a que el manganeso es mucho más económico en el mercado.

EL PROCESO DE INMERSION EN CALIENTE.

Este proceso consiste básicamente en la inmersión del metal (acero o hierro) en una solución de cinc fundido el cual co-existe con otros elementos en bajo porcentaje a una temperatura del orden de 445 a 460 C.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1) ROLLOS. | 8) MEDIDOR DE ESPESORES. |
| 2) SOLDADORA. | 9) ENFRIAMIENTO AL AIRE. |
| 3) ACUMULADOR. | 10) ENFRIAMIENTO AL AGUA. |
| 4) HORNO PRETRATAMIENTO. | 11) NIVELADOR DE TENSION. |
| 5) HORNO FUEGO DIRECTO. | 12) ZONA DE TRAT. QUIMICO. |
| 6) ZONA DE ENFRIAMIENTO. | 13) ACUMULADOR. |
| 7) SOLUCION DE CINC FUNDIDO. | 14) ACEITADORA. |
| | 15) ENROLLADORA. |

Línea de producción de lámina galvanizada.

ELEMENTOS QUIMICOS DE LA PAILA.

La solución de cinc fundido que es sin lugar a dudas la parte más importante del proceso [8] aloja cinc y aleantes en forma líquida.

La composición química de la solución de cinc fundido es la siguiente:

	Mínimo(%)	Máximo(%)
ALUMINIO	.12	.170
PLOMO		.200
ANTIMONIO	.10	.150
CADMIO		.02
HIERRO		.05
COBRE		.006
CINC	99.23	

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los diversos elementos son agregados con un propósito determinado [Al, Pb, Zn y Sb], otros están presentes en forma de impurezas [Cadmio, hierro y cobre].

EFECTO DEL ALUMINIO:

- a) Inhibe la formación de la capa de aleación Zn-Fe dando lugar a la formación de un recubrimiento dúctil.

- b) Da mayor grado de pureza de cinc dando mayor resistencia a la corrosión.
- c) Reduce la velocidad de oxidación del cinc fundido, disminuyendo las pérdidas de cinc.
- d) Da un aspecto más brillante a la lámina galvanizada.
- e) Aumenta la uniformidad del recubrimiento, impidiendo la formación de grandes floreados.



EFEECTO DEL PLOMO:

- a) Ayuda a la formación de escoria que se sedimentará en la solución de cinc fundido, facilitando su extracción.

- b) Disminuye la tensión superficial.

- c) Forma sitios nucleantes para formar el floreado.

EFEECTO DEL ANTIMONIO:

- a) Contribuye a la uniformidad del recubrimiento.
- b) Uniformiza, aún espesores grandes.
- c) Regula el tiempo de floreado.
- d) Da una mejor presentación a la lámina galvanizada.

EFECTO DEL CADMIO:

a) Su presencia en la solución de cinc es indeseable de -
graciadamente siempre esta acompañando al cinc.

b) Debido a que el cádmio es tóxico todas las normas
prohiben el uso de lámina galvanizada para utensilios de
cocina o productos que estan en contacto con alimentos.

Tanto el hierro como el cobre estan presentes en la solución
en bajas proporciones, su presencia es inevitable pero su
efecto sobre el recubrimiento es despreciable.

FACTORES QUE AFECTAN A LA PAILA:

Los dos factores principales que afectan el tener un buen
recubrimiento son sin duda alguna la calidad de los aleantes,
[la exacta proporción] mientras la otra es la temperatura de
la paila [solución de cinc fundido].

La lámina se galvaniza perfectamente en un rango de
temperatura de 450 a 465 C.

La exacta proporción de cada elemento permitirá un excelente
recubrimiento.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA PAILA.

Si se eleva la temperatura tendremos:

1) La capa de aleación Zn-Fe crece. (Aumento en la velocidad de difusión).

2) El floreado sera cada vez más ligero.

3) El brillo desaparecerá formándose un tono opaco lo que nos dice que el recubrimiento es en su mayoría Zn-Fe.

4) Disminuye la adherencia del recubrimiento.

5) Su resistencia a la corrosión disminuye, pues el recubrimiento es casi en su totalidad hierro.

6) Mayor formación de escoria, y por ende pérdidas de cinc.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

7) Disminución en el peso del recubrimiento.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Consecuencias opuestas ocurrirán en la mayoría de los casos anteriores si la temperatura disminuye de la óptima recomendada, para más información vease las referencias.

GLOSARIO DE TERMINOS

ANION: Un ión con carga negativa que migra a través del electrolito hacia el ánodo, bajo la influencia de un gradiente de potencial.

ANODO: El electrodo de un sistema electroquímico en el cual ocurre oxidación. Los electrones fluyen a través del ánodo en un circuito externo.

CATION: Un ión con carga positiva que migra a lo largo del electrolito hacia el cátodo, bajo la influencia de un gradiente de potencial.

CATODO: Un electrodo en un sistema electroquímico en la cual la reducción es la principal reacción. Los electrones fluyen hacia el cátodo a través de un circuito externo. Los cationes que se encuentran en el electrolito toman los electrones, y estos cationes se reducen a un estado de valencia más bajo.

CELDA: Un sistema electroquímico que consiste de un ánodo y un cátodo inmerso en un electrolito.

DECAPADO: Remoción de los óxidos superficiales de un metal por reacción química o electroquímica.

EFICIENCIA DE CORRIENTE: La razón del equivalente electroquímico de la densidad de corriente para una reacción específica a la corriente total aplicada.

ELECTRODEPOSITACION: El depósito de un metal sobre un electrodo, por el paso de corriente eléctrica a lo largo de un electrolito.

ELECTRODO DE REFERENCIA: Un electrodo no polarizable que se sabe posee un potencial altamente reproducible.

ELECTROLITO: Una sustancia química o mezcla, usualmente líquida que contiene iones que migran debido a un campo eléctrico.

ELECTROLISIS: Producción de un cambio químico de un electrodo por el paso de corriente a través de una celda electroquímica.

EQUIVALENTE ELECTROQUIMICO: El peso de un elemento o grupo de elementos oxidados o reducidos a un 100% de eficiencia, por el paso de una cantidad unitaria de electricidad. Usualmente expresado en gramos por coulombios.

FRAGILIZACION POR HIDROGENO: Un proceso que resulta en un decremento en la tenacidad y la ductilidad de un material debido a la presencia de hidrógeno atómico. Debido a la absorción de hidrógeno del metal a recubrir.

INHIBIDOR: Una sustancia química o combinación de sustancias, que cuando están presentes en un ambiente dado previenen o reducen la corrosión.

ION: Un átomo o grupo de átomos que han ganado o perdido uno o más de sus electrones, y así, posee una carga eléctrica.

OXIDACION: Una reacción en la cual existe un incremento en la valencia, resultado de la pérdida de electrones de un metal.

PASIVACION: El cambio de una superficie químicamente activa de un metal a un estado menos activo.

pH: El logaritmo negativo de la actividad del ión hidrógeno, y denota el grado de acidez o basicidad de una solución. A 25 °C 7.0 es el valor neutral. Valores abajo de 7 indican

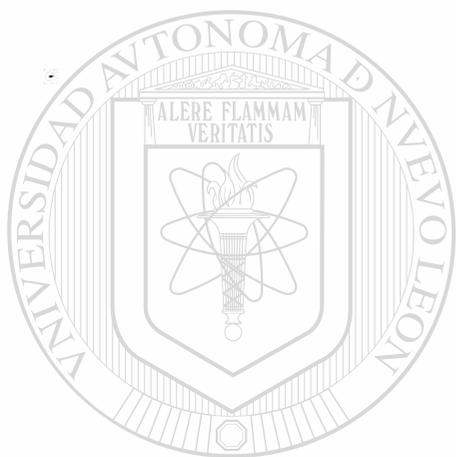
incremento en la acidez, valores arriba de 7 indican aumento en la basicidad.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

POLARIZACION: Un cambio en el potencial de un electrodo durante la electrólisis, tal que el potencial de un ánodo se vuelve más noble y el del cátodo más activo, además acompaña a la formación de una película sobre la superficie del electrodo.

POTENCIAL DE ELECTRODO: El potencial de un electrodo en un electrolito, medido contra un electrodo de referencia. Se representa como el trabajo reversible para mover una carga

unitaria de una superficie de un electrodo a través de la solución, al electrodo de referencia.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1] Geduld H.E "Zinc Plating". Metals Handbook volumen 5. U.S.
9th. ed. p. 244-255.

2] Horvick Ernest W. "The use of zinc in corrosion service
Metals Handbook volume 2. 9th.ed.p 646-655.

3] Higgs R.F., Komp M.G. "One side electrogalvanized steel
sheet for automotive applications. Research, Lab.United
State Steel Corp.Monroeville PA. p. 1-6.

4] Javier Avila y Joan Genesca. "Más allá de la herrumbre II
La lucha contra la corrosión. La ciencia desde México.

5] William Blum y George B. Hogaboom."Galvanotecnia y
Galvanoplastia ". Editorial C.E.C.S.A..

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

6] Blount Ezra. "Zinc Plating Setups Increase Production and
Quality, Save Energy. Finishers Management. September [1978]
p. 10-14.

7] O'Grady James."Zinc Combats Corrosion".Surface Finishing
Engineering nov [1984] p. 820-823.

8] ASM Committe on Hot Dip Galvanized Coatings. "Hot Dip
Galvanized" Metals Handbook Volumen 5 U.S. 9th ed.
p. 323-332.

- 9] M & T Chemicals LTD. "Acid Zinc Plating v. s. Cyanide Zinc Plating. January [1985] p. 17-19.
- 10] Destefani James D. "Steel Still # 1" Advanced Materials and Process. April [1989] p. 28-30.
- 11] Corrosion Resistant Steel Sheet for Automobiles. Technical Bulletin Nippon Kokan. February [1985] Japon. p. 1-10.
- 12] An American National Standard Designation B117-73 [Reapproved 1979]. "Standard Method of SALT SPRAY [FOG] TESTING" p. 30-37.
- 13] Nevison Dale C.H. "Zinc Information Center". LTD Metals Handbook volumen 13. 9th. ed.
- 14] Preiksaite R.K. and Others "Corrosion Resistance of electrodeposited Zinc Coating" Plating and Surface Finishing August [1981] p. 60-63.
- 15] Sarinvasan K.N. and Others. "Zinc-Aluminum Alloy Anodes in Zinc Plating". Central Electrochemical Research Institute Karaikudi India. July [1982] Metal Finishing. p. 43-49.

- 16] Fratesi R. , Roventi G. and Others. Journal of Applied Electrochemistry, 9 January [1980]. Italia p. 765-776.
- 17] Hot Dip Coatings. Metal Handbook 9th ed. Volumen 13 U.S. p. 432-445 .
- 18] Mazia Joseph and Others. "Electroplated Coatings". Metal Handbook volumen 13. U.S. National Bureau of Standards. p. 419-431.
- 19] Sekiguchi Katsumasa and Others. "Modernization of Cold Rolling and Coating Plants at Keihin Works". Nippon Kokan. Technical Report No 43 [1985] p. 14-24.
- 20] Sakai Kango and Others. "Development of High-Efficiency Electrolytic Process. Nippon Steel Technical Report. No 25 April [1985] p. 55-67.
-
- 21] Adaniya and Others " Development of Corrosion Resistant of Electrogalvanized Steel. Plating and Surface Finishing. June [1981] p. 96-99.
- 22] Mayanna S.M. and Others "A Brightener System for Acid Zinc Plating". Bangalore University, Bangalore India. Metal Finishing, July [1987] p. 15-18.

- 23] Komoda A. and Others. "Zn-Ni alloy Plating at High Current Densities. Kawasaki Steel Corporation. Chiba, Japon [1986].
- 24] Hada Takashi and Others. "Development and Properties of Zn-Fe Alloy Electroplated Sheet Steel (DUREXCELITE). Nippon Steel Technical. Report # 25 april [1985] p. 11-18.
- 25] Yamamoto Koji and Others. "Development of Zn-Ni Electroplated Steel Sheet (River Hi Zinc) and (River Hi Zinc Super). Kawasaki Steel. Technical Report # 12 july [1985] p. 75-84.
- 26] Adaniya T. and Others. "Zinc-Iron Electroplating on Strip Steel. Plating and Surface Finishing. August [1985]. p 52-56
- 27] Baker R. G. and Holden C.A.. "Zinc Nickel Alloy Electrodeposits Rack Plating". Plating and Surface Finishing March [1985]. p. 54-57.
- 28] Application of Electrodeposited Zinc-Nickel Coating in the Automotive Industry. Inco Europe Limited. January [1981] p. 1-9.
- 29] Hall D.E. "Electrodeposition of Nickel Zinc Alloys". Inco Research & Development Center, Sterling Forest, U.S.A. Appendix I. p. 1-9.

30] Saito Takao and Others. "Development and Properties of Zn-Ni alloy Electroplated Steel Sheet (DURZINKLITE). Nippon Steel Technical Report # 25 april [1985] p. 1-10.

31] Kojima Haruo and Others " Properties of Zn-Fe Alloy Electroplated Steel Sheet. Toyota Motors Corp. and Nippon Steel Corp. SAE Technical Paper Series. International Congress & Exposition, Detroit Michigan February 27-March 2 [1984]. p. 1-4.

32] Vyacheslavov P.M. "Electrolytic Deposition of Zinc-Nickel Alloy". Plenum Publishing Corporation [1984].

33] Raman V. and Others. "A Bath for Deposition of Bright Zinc-Nickel Alloy". Central Electrochemical Research Institute. Karaikudi India. May [1983] p. 85-90.

34] Kokubo Ichiro and Others. "Newly Developed Zn-Fe/Zn-Ni Double Layer Electroplated Steel Sheet". Kakogawa Works, Kobe Steel, LTD. (Hyogo/Japon) p. 75-82.

