

Courtade Ana C.¹, Orrillo Patricio A.^{1,2}, Ribotta Susana B.^{1,2}

¹ Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

² INQUINOA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.
courtadeanacecilia@gmail.com

Introducción

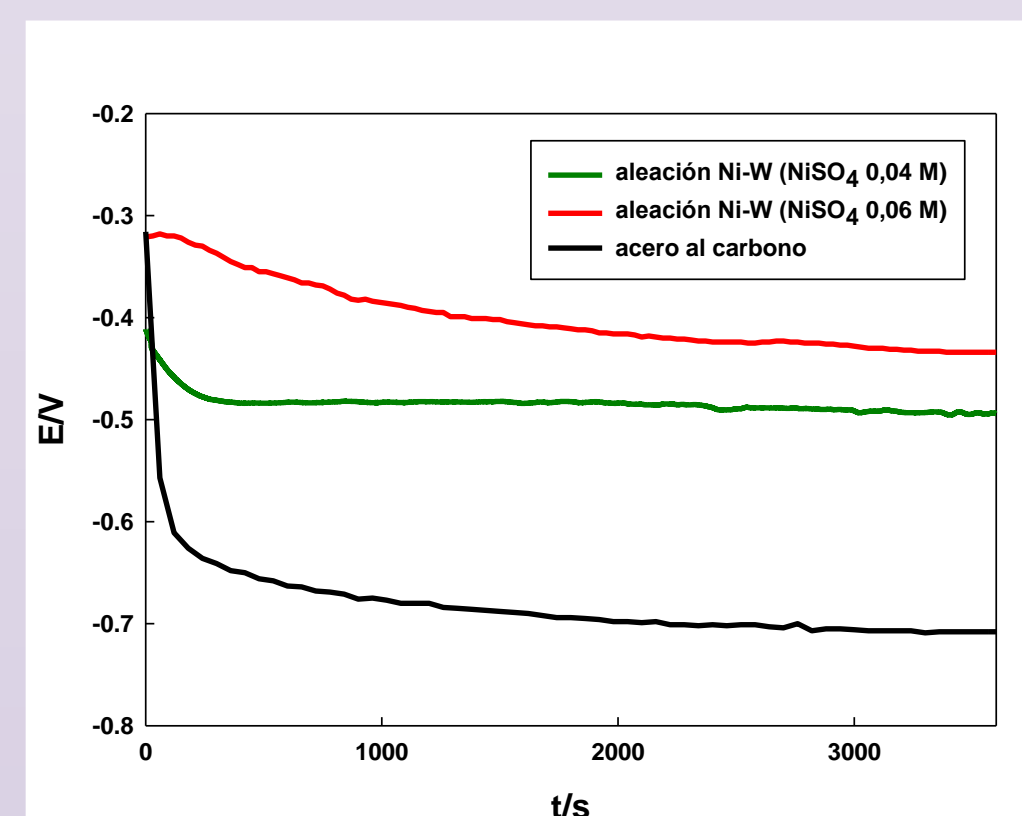
Una forma de prevenir los efectos causados por la corrosión es el uso de métodos de protección, como la electrodeposición de un metal sobre un material base. Este método presenta ventajas frente a otros tratamientos de protección porque es de bajo costo y requiere equipamiento sencillo. Las aleaciones Ni-W presentan alta dureza y buena resistencia a la corrosión, aunque la temperatura empleada en el proceso de electrodeposición es elevada, desde el punto de vista de un proceso tecnológico, por lo que es necesario disminuir dicha temperatura. (1)

Objetivo

Obtener aleaciones Ni-W a 55°C, empleando la técnica galvanostática pulsante de onda cuadrada simétrica, a partir de baños de electrodeposición con distintas concentraciones de NiSO₄, caracterizar los electrodepositos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y evaluar su resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas.

Potencial a circuito abierto

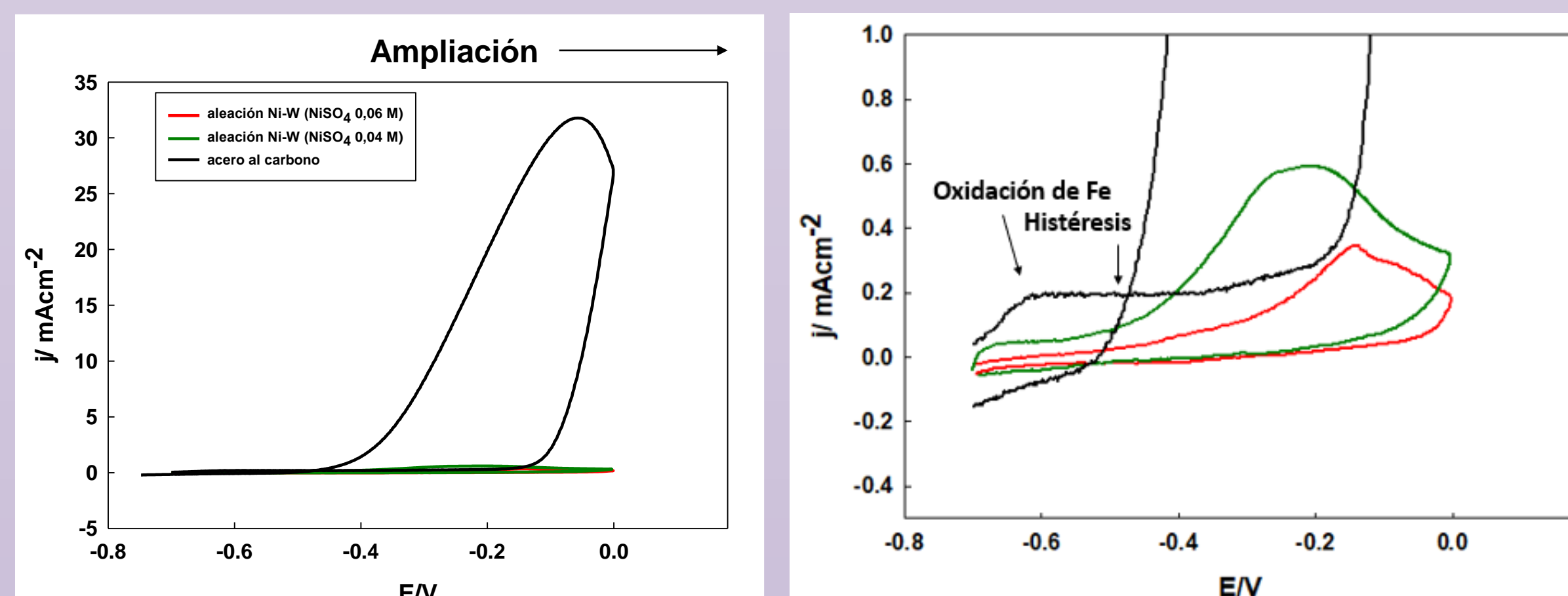
Medidas de Potencial a circuito abierto de acero y aleaciones Ni-W obtenidos a distintas concentraciones de NiSO₄, registrados en solución buffer en presencia de NaCl 0,5 M.



- Las aleaciones Ni-W obtenidas a distintas concentraciones de NiSO₄, presentan un marcado desplazamiento del potencial a circuito abierto con respecto al acero luego de 60 minutos, hacia valores más positivos, minimizando los procesos de oxidación sobre la superficie metálica.

Voltamperometría Cíclica

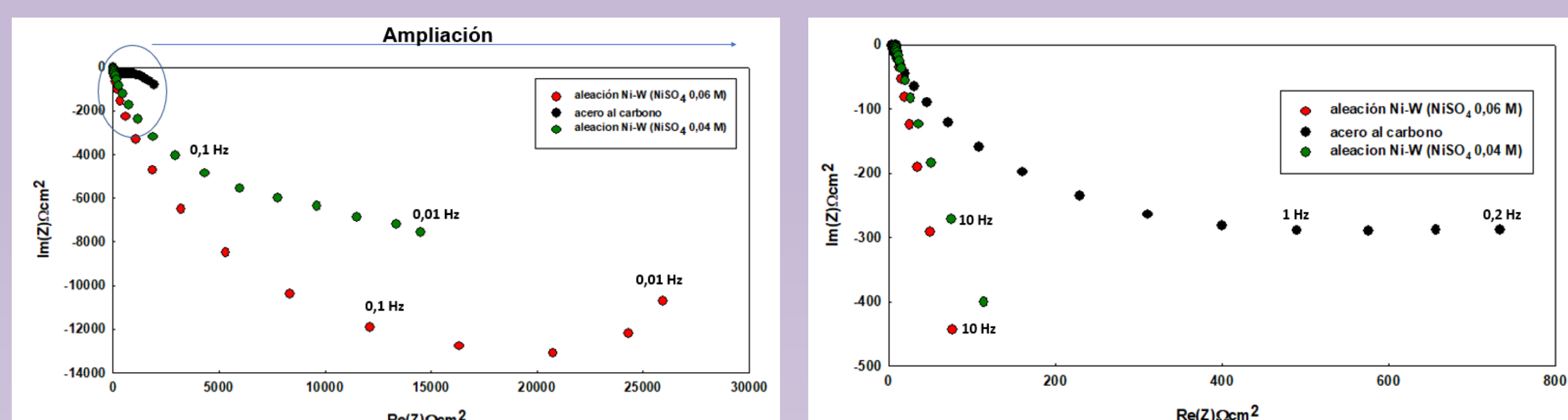
Voltamperogramas de acero y aleaciones Ni-W obtenidos a distintas concentraciones de NiSO₄, registrados en solución buffer en presencia de NaCl 0,5 M; v = 20 mV/s.



- Se observa una marcada disminución de j para las aleaciones Ni-W, en un amplio intervalo de potencial con respecto al acero SAE 1020.
- La aleación no presenta el pico de corriente anódica a -0,600 V asociado a la formación del óxido de hierro y no muestra la histéresis característica asociada a la corrosión por picado.
- A mayor concentración de NiSO₄ se observa una disminución de las corrientes de pico anódica. Esto indicaría que la protección es más eficiente a mayor concentración.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Diagramas de Nyquist de acero y aleaciones Ni-W obtenidos a distintas concentraciones de NiSO₄, registrados en solución buffer en presencia de NaCl 0,5 M.



- El diagrama de Nyquist para el electrodo de acero muestra un semicírculo levemente distorsionado en la región de altas frecuencias y en la región de frecuencias intermedias y bajas una componente difusional.
- Para la aleación Ni-W (NiSO₄ 0,04 M) aumenta la resistencia a la polarización y en la región de frecuencias intermedias y bajas se observa una componente difusional que podría asociarse al proceso de difusión del ion Fe²⁺ desde la superficie del electrodo hacia la solución.
- Para la aleación Ni-W (NiSO₄ 0,06 M) aumenta la resistencia a la polarización y no se observa difusión.

Parte Experimental

Obtención de Electrodepósitos

- ET: acero al carbono SAE 1020 (área 1 cm²)
- ER: Ag/AgCl
- CE: Pt
- Composición del baño / Condiciones: Na₂WO₄ 0,14 M; NH₄Cl 0,50 M; Na₃C₆H₅O₇ 0,50 M; NaBr 0,15 M; NiSO₄ (0,04 M ≤ concentración ≤ 0,06 M)
- T = 55 °C
- pH: 9,5
- Atmósfera saturada de N₂

Pruebas de resistencia a la corrosión

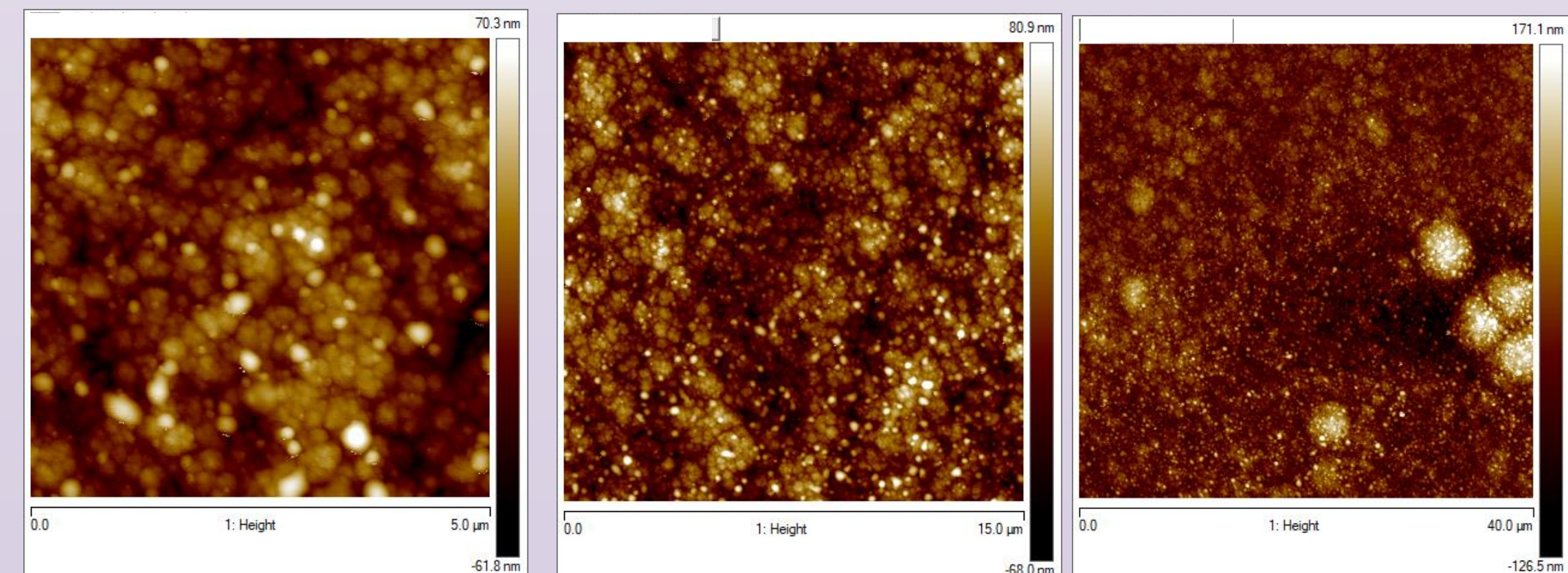
- ET: aleación Ni-W (área 1 cm²)
- ER: ECS
- CE: Pt
- Composición del electrolito / Condiciones: Buffer: KH₂PO₄ 0,10 M; Na₂B₄O₇ 0,05 M; NaCl 0,50 M
- T = 25 °C
- Atmósfera saturada de N₂

Técnicas empleadas

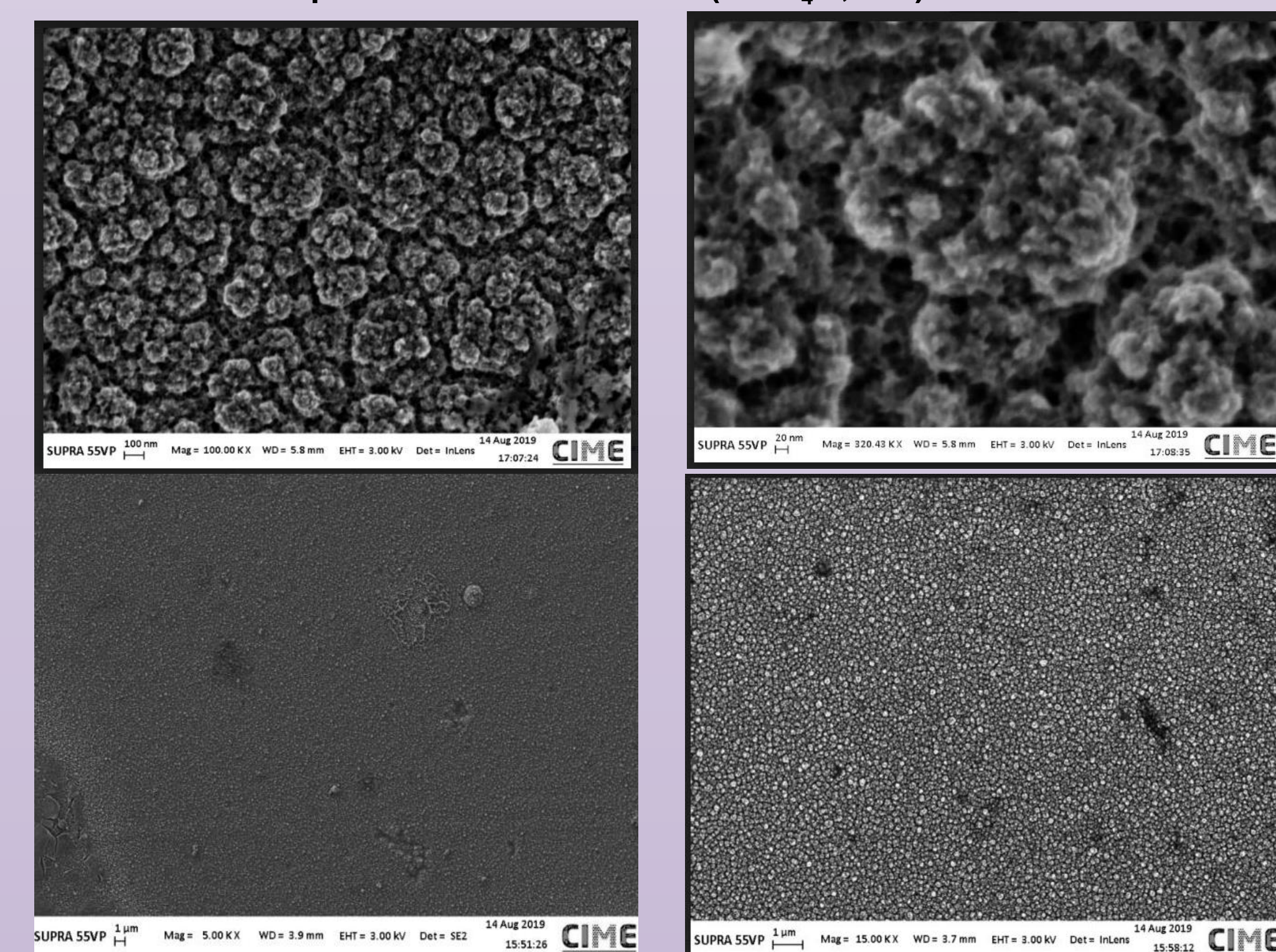
- Galvanostática pulsante con onda cuadrada simétrica
- $\tau = \tau_{off} = \tau_{on} = 0,005$ s
- $j_{red} = 80$ mAcm⁻²
- $t_{dep} = 60$ min
- Potencial a circuito abierto
- EIE a circuito abierto; 30 kHz $\geq f \geq 10$ mHz, ($f = \omega/2\pi$).
- Voltamperometría Cíclica
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopía dispersiva de Energía de Rayos X (EDS)
- Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) - Espectroscopía dispersiva de Energía de Rayos X (EDS) - Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes de AFM en 2D muestran que los depósitos de aleaciones Ni-W (NiSO₄ 0,06M) exhiben una estructura granular con la formación de conglomerados de diferentes tamaños, constituidos por granos nanométricos con características tipo "coliflor".



Las imágenes SEM de los depósitos de aleaciones Ni-W (NiSO₄ 0,04M) exhiben en su superficie una topografía superficial que no presenta diferencias significativas con la observada para las aleaciones Ni-W (NiSO₄ 0,06M).



El análisis EDS realizado a los distintos electrodepositos muestra que a medida que disminuye la concentración de NiSO₄ en la solución de electrodeposición, el contenido at% de Ni no presenta cambios significativos, el at% W disminuye y el at% de C-O-Fe aumenta modificando la composición de la aleación. Aunque lo esperable es que las aleaciones sólo estén compuestas por átomos de níquel y tungsteno, la presencia de carbono y oxígeno al menos en la superficie de la capa de revestimiento es bastante probable. La concentración de carbono en la aleación Ni-W depende de la concentración relativa de citrato en el baño de electrodeposición (2).

Concentración de NiSO ₄	Ni %	W %	C %	O %	Fe %
Solución de NiSO ₄ 0,04 M	60,00	26,73	5,70	6,14	1,42
Solución de NiSO ₄ 0,06 M	58,95	38,53	1,38	0,35	0,11

Conclusiones

Se puede concluir que al disminuir en un 33% la concentración del NiSO₄ del baño de electrodeposición en la obtención de las aleaciones Ni-W sobre acero al carbono, el recubrimiento continúa siendo efectivo contra la corrosión.

Referencia

- 1- Quiroga Argañaraz, M.P.; Ribotta, S.B.; Folquer, M.; Zelaya, E.; Llorente, C.; Ramallo-López, J.M.; Benítez, G.; Rubert, A.; Gassa, L.M.; Vela, M.E.; Salvarezza, R.C. *Electrochim. Acta* 72 (2012) 87.
2- H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhaezrai, S. R. Younesi. *Materials Letters* volume 30, issue 4, April 2009, pages 1356-1361

Agradecimientos

A la SCAIT por el apoyo financiero. Los autores agradecen a M.E.V. por las imágenes AFM.