

## ALEACIONES Ni-W NANOESTRUCTURADAS OBTENIDAS POR ELECTRODEPOSICION SOBRE ACERO

Ma. Elena Vela<sup>1</sup>, Guillermo Benítez<sup>1</sup>, Roberto C. Salvarezza<sup>1</sup>, Liliana M. Gassa<sup>1</sup>  
Ma. Eugenia Folquer<sup>2</sup>, Susana B. Ribotta<sup>2</sup>, Ma. Pía Quiroga Argañaraz<sup>2</sup>

1- Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata - CONICET, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, (1900) La Plata, Argentina.  
2- INQUINOA-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (4000) San Miguel de Tucumán, Argentina.

### Introducción

Las aleaciones de Ni-W presentan óptima dureza y buena resistencia a la corrosión [1,2]. Si los depósitos poseen tamaño de grano en el orden de las escalas nanométricas se obtienen características excepcionales en cuanto a ductilidad y resistencia térmica [2-5], que resultan particularmente útiles para proteger superficies metálicas (cobre y acero) de la corrosión. Para lograr estos objetivos es de crucial importancia controlar las variables del proceso de electrodeposición tales como densidad de corriente (constante o pulsante), composición de las soluciones, pH, temperatura del baño, y condiciones hidrodinámicas.

En este trabajo se muestran los estudios realizados con superficies de aleaciones de Ni-W electrodepositadas sobre acero empleando diferentes programas de corriente pulsante, para lograr una nanoestructura que presente una óptima resistencia a la corrosión.

### Procedimiento experimental

El baño de electrólisis estuvo constituido por tungstato de sodio, sulfato de níquel, citrato de sodio, cloruro de amonio y bromuro de sodio, con un pH de 9.5. La temperatura de trabajo fue 65°C y la solución fue agitada magnéticamente. Se emplearon como sustratos electrodos de acero pulidos mecánicamente (área expuesta: 1 cm<sup>2</sup>), como electrodo de referencia calomel saturado y una chapa de platino como contraelectrodo. La obtención de los electrodepositos se realizó mediante una técnica galvanostática pulsante con onda cuadrada simétrica, variando los parámetros del pulso ( $\tau_{i=0} = \tau_{i\text{ red}}$ : tiempos de permanencia a circuito abierto y a la corriente de reducción, respectivamente;  $t_{\text{dep}}$ : tiempo de aplicación del programa de pulsos), con  $i_{\text{red}} = 70 \text{ mA cm}^{-2}$ . La composición de los electrodepositos, su rugosidad y su resistencia a la corrosión fueron determinados mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM) y técnicas potenciodinámicas (empleando un medio agresivo al acero), respectivamente.

### Resultados y discusión

Las aleaciones de Ni-W electrodepositadas mostraron una excelente adhesión al sustrato. Los depósitos mostraron una estructura granular aunque la composición química y tamaño de grano variaron de acuerdo al programa de corriente pulsante empleado. En la Fig. 1 se muestran imágenes AFM de electrodepositos obtenidos para un tiempo  $t_{\text{dep}} = 1 \text{ h}$  y  $\tau_{i=0} = \tau_{i\text{ red}} = 10 \text{ s}$  y 2 min. Se observa que a medida que el tamaño del pulso aumenta aparecen aglomerados de granos en forma de coliflor (Fig. 1b) aunque con distinción de límite de grano. La superficie se hace más homogénea y desaparece el patrón característico del sustrato. El tamaño de grano crece desde 80 nm para la primera situación (Fig. 1a) hasta 150 nm para la segunda (Fig.1b). De acuerdo a las medidas de XPS, el Ni está presente en la superficie de la aleación en el estado metálico y como óxidos (NiO, NiOOH), mientras que el W está presente como metal y como óxido (WO<sub>3</sub>). El contenido de W en todas las aleaciones estudiadas varió entre 10 y 30 at %. En principio, para un mismo  $t_{\text{dep}}$ , el tamaño de grano es menor cuanto menor es  $\tau_{i=0} = \tau_{i\text{ red}}$ ; sin embargo, para que el contenido de W aumente en el electrodeposito se debería prolongar el experimento durante más tiempo. Se observó además, que para  $\tau_{i=0} = \tau_{i\text{ red}} > 1 \text{ min}$  y  $t_{\text{dep}} > 1 \text{ h}$ , por más que se aumente  $t_{\text{dep}}$  no se logra incorporar más W en la aleación. Este resultado indicaría que la magnitud de  $\tau_{i=0} = \tau_{i\text{ red}}$  es la que ejerce mayor influencia en las características de los electrodepositos obtenidos.

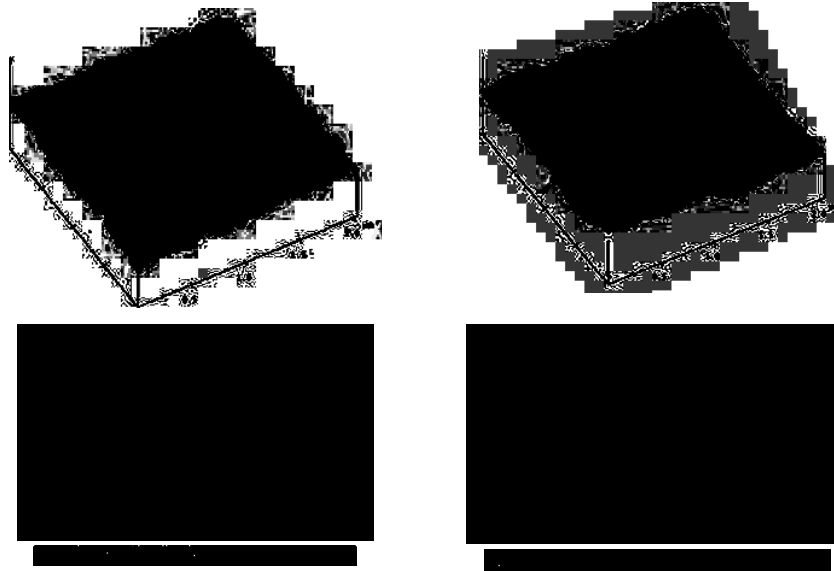


Fig. 1 Imágenes AFM de aleaciones Ni-W electrodepositadas.  $t_{\text{dep}} = 1\text{h}$  y diferentes  $\tau_{i=0} = \tau_{i,\text{red}}$  : a) 10 s; b) 2 min. En la parte inferior se puede ver el espectro de potencias que permite estimar el tamaño de grano para ambas muestras.

Los estudios de corrosión comparativos de las aleaciones de Ni-W y del sustrato acero se realizaron mediante medidas voltamperométricas a  $v = 0.002\text{ Vs}^{-1}$ , en una solución buffer fosfato-borato con agregado de iones sulfato que producen picado en el acero [6] (Fig. 2a). Las aleaciones Ni-W presentan una buena resistencia a la corrosión (Fig. 2b). Esta resistencia se mejora aún más a mayor  $t_{\text{dep}}$ , probablemente debido a una acumulación de W en la superficie que inhibe la disolución anódica, sin descartar además, posibles modificaciones en la morfología superficial de la aleación. En este sentido resulta interesante abordar otros estudios electroquímicos y de superficie que permitirán profundizar en la interrelación: programa de pulsos galvanostáticos - contenido de W en la aleación - tamaño de grano del depósito - resistencia a la corrosión.

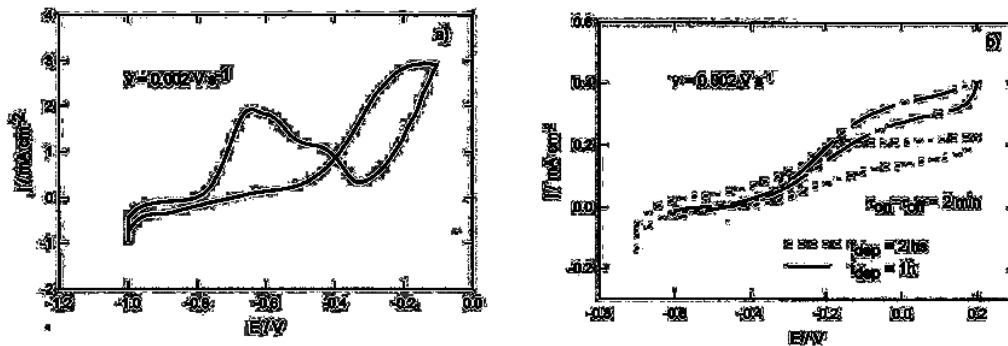


Fig.2. Voltamperogramas obtenidos en solución buffer fosfato-borato (pH= 7.6) conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, empleando como electrodo de trabajo: a) acero (sustrato); b) aleación Ni-W obtenida a diferentes  $t_{\text{dep}}$  y  $\tau_{i=0} = \tau_{i,\text{red}} = 2\text{ min}$ .

#### Referencias

1. M. Obradović, J. Stevanović, A. Despić R. Stevanović and J. Stoch, J. Serb. Chem. Soc. 66 (2001) 899-912.
2. F.Z. Yang, Y.F. Guo, L. Huang, S.K. Xu and S.M. Zhou, Chin. J. Chem. 22 (2004) 228-231.
3. T. Yamasaki, Mater. Phys. Mech. 1 (2000) 127-132.
4. H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten and M.L. Donten, J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 237-244.
5. A.J. Detor and C.A. Schuh, Acta Mater. 55 (2007) 371-379.
6. C.A. Acosta, R.C. Salvarezza, H.A. Videla and A.J. Arvia, Corros. Sci. 25 (1985) 291-303.