

## Caracterización de una Aleación de Cuproníquel obtenida por Electrodeposición en baño de Citrato de Sodio

L. T. Boet<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Sección de Química, Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”, Puerto Ordaz, Venezuela.

\*Autor de Correspondencia, E-mail: lboet@unexpo.edu.ve, Tlf.: +584242957295.

### RESUMEN

Sintetizar una aleación Cuproníquel, como en el caso particular de un proceso electrolítico, representa un desafío, debido a la disminución del uso de baños electrolíticos a nivel mundial por normas ambientales, que limitan su aplicación. En la siguiente investigación se preparó una aleación Cuproníquel mediante un proceso electrolítico con citrato de Sodio. El recubrimiento de la aleación Cuproníquel obtenida presentaba una rugosidad variable y superficies localizadas poco adherentes, con espesor constante, la morfología de crecimiento es nodular y granos finos, con dureza similar al sustrato Cuprozinc. El comportamiento ante la corrosión y la resistencia eléctrica de poro se determinó a partir de la técnica potenciodinámica y el grado de porosidad mediante análisis de imágenes. Los resultados obtenidos permitieron establecer que los recubrimientos logrados proporcionan una buena capacidad protectora, ya que estos poros no se encontraban interconectados. Con respecto a la corrosión en ambiente salino, exhibió una baja velocidad de corrosión de 0,554 mpy, una resistencia de polarización de 8,942 K $\Omega$ .cm<sup>2</sup> y un potencial de corrosión de -301,6 mV.

**Palabras claves:** Aleación cuproníquel, electrodeposición, corrosión, adherencia, recubrimiento.

### Characterization of a Cupronickel Alloy obtained by Electrodeposition in a Sodium Citrate bath

### ABSTRACT

Synthesizing a Cupronickel alloy, as in the particular case of an electrolytic process, represents a challenge, due to the decrease in the use of electrolytic baths worldwide due to environmental regulations, which limit its application. In the following investigation, a Cupronickel alloy is prepared by sodium citrate bath. The Cupronickel alloy presents variable roughness and poorly adherent localized surfaces, with nodular growth and fine grains, with similar hardness to the substrate, the electrical resistance of the pore is determined from potentiodynamic techniques and the degree of porosity through image analysis, the results obtained allow to establish that the coatings provide a good protective capacity, since these pores are not interconnected. With respect to corrosion in a saline environment, it exhibits excellent corrosion resistance, 8,942 K $\Omega$ .cm<sup>2</sup>, a corrosion rate of 0,554 mpy, and presents a corrosion potential of -301,6 mV.

**Keywords:** Cupronickel alloy; electroplating; corrosion; adherent; coatings.

### INTRODUCCIÓN

Las aleaciones comerciales Cuproníquel se obtienen, generalmente, por forjado y por fundición en diversos procesos de colada. Exhiben buenas propiedades mecánicas tanto a bajas como a elevadas temperaturas; tienen propiedades físicas especiales, como por ejemplo, alta resistividad eléctrica y bajo coeficiente térmico. Se utilizan ampliamente para aplicaciones marinas debido a su excelente resistencia a la corrosión en agua de mar. Han brindado un servicio confiable durante décadas al tiempo que ofrecen soluciones efectivas a los desafíos

tecnológicos actuales [1]. La adición de níquel al cobre mejora la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión, sin alterar la ductilidad.

Las aleaciones Cuproníquel con el elemento químico Indio [2] (CuNiIn), se han estudiado a partir de disoluciones acuosas de Cobre, nitratos de Níquel y sulfato de Indio mediante pirólisis por ultrasonidos asistida por reducción de hidrógeno (USP-HR), este tipo de aleación exhibe morfología que cambia de poligonal a esférica cuando la temperatura de reacción es mayor.

Se han obtenido películas delgadas de Cuproníquel sobre sustrato de Silicio a temperatura ambiente por evaporación térmica [3]. El patrón XRD revela la formación de una bicapa sobre sustrato con ferromagnetismo débil a temperatura ambiente debido a la interacción del Cobre con el Níquel en la interfase.

En este sentido, considerar sintetizar una aleación Cuproníquel a través de un proceso de electrodeposición, representa un reto. La disminución del uso de baños electrolíticos a nivel mundial debido a las normas ambientales, limitan su aplicación. Aunque entre los métodos utilizados en el presente para recubrir superficies es uno de los más económicos.

En esta investigación se caracterizó una aleación Cuproníquel obtenida por un proceso electrolítico, con un baño de sulfato de Cobre, Sulfato de Níquel y citrato de Sodio, utilizando un sustrato metálico de una aleación Cuprozinc. Para tal fin, se realizó caracterización morfológica, composición química y propiedades por microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB), además del comportamiento ante la corrosión a través de las técnicas de polarización potenciodinámica de Tafel y Resistencia a la Polarización. Las propiedades evaluadas fueron el cálculo del espesor, la medición de la resistencia eléctrica de poro, la cuantificación de la porosidad [4], la rugosidad y la dureza, así como la adherencia con el sustrato.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las aleaciones cuproníquel se obtuvieron a partir de un baño de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), en un electrolito de citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), con una razón molar iónica Níquel(II)/Cobre(II) de 11,65, a una densidad de corriente de 7,0 y 5,6  $\text{A}/\text{dm}^2$ , con una temperatura de 25 °C y un pH de 6. La intensidad de corriente directa se aplicó a través de un Galvanostato BK Precision CE, Model 1626A DC Power Supli. Como sustrato se usó una muestra de

aleación Cuprozinc en forma de cilíndrica de 22,0 mm de diámetro y 0,47 mm de espesor.

La caracterización morfológica y composición química del recubrimiento de aleación Cuproníquel electrodepositado, se realizó a través de las técnicas MO y MEB acoplada con EDX. Se usaron dos microscopios electrónicos de barrido, un equipo marca Philip, modelo Quanta 200 acoplado a un analizador de energía electrodispersiva (EDX) marca Oxford para análisis químico, con las técnicas o modos de imágenes de: fotoelectrones, electrones retrodispersados y electrones secundarios, respectivamente. Y otro, marca Philip 420T, donde, además, se realiza un análisis tipo Line Scan. La microscopía óptica MO se realizó con un Microscopio Óptico Nikon Eclipse TS100.

La velocidad de corrosión y el potencial de corrosión se determinaron por la técnica de polarización potenciodinámica de Tafel y la resistencia eléctrica de poro, y la porosidad por la técnica de resistencia a la polarización, empleando un equipo Potenciostato/galvanostato Gamry DHC2, con el software Echem analyst y Gamry Framework. Para el ensayo se usó una disolución de cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ ) al 3,5 %, dos contraelectrodos de platino, un electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , a temperatura ambiente.

Con el fin de evaluar el poder protector del recubrimiento depositado y su resistencia ante la corrosión se usó la ecuación (1), donde,  $R_e$  es la resistencia eléctrica de poro,  $R_r$  es la resistencia de polarización del recubrimiento más sustrato y,  $R_s$  es la resistencia de polarización del sustrato.

$$R_e = R_r - R_s \quad (1)$$

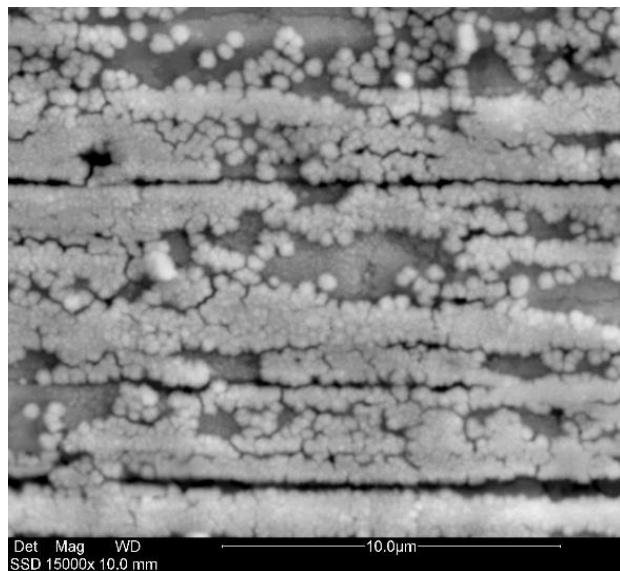
Se evaluó el grado de porosidad del recubrimiento por vía de análisis de imágenes aplicando el software IMAGE J. La adherencia y el espesor se determinaron empleando un equipo de MEB, marca Philip 420T. Para dicho ensayo se utilizó una sección transversal de la muestra. El método

perfilométrico tradicional fue el seleccionado para la medición de la rugosidad de los recubrimientos en el equipo Surtronic 25 marca Taylor Hobson, a través del promedio aritmético de los valores absolutos de las distancias desde la línea media al perfil, denominado  $R_a$ .

Las propiedades mecánicas se estudiaron determinando la dureza de la aleación, utilizando un durómetro de banco marca Wolper. Para ello se aplicó una carga de 100 Kgf en la superficie de la muestra de acuerdo a la norma ASTM E-10.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se detalla una micrografía de la morfología que se generó con 7,0 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C, a la muestra se le denominó A, y reportó un contenido de Níquel promedio de 27,79 % (tabla I), se consiguieron restos de oxígeno y carbono en el recubrimiento, los cuales pudieron generarse en el proceso o por el ambiente en el caso del oxígeno. La morfología presentó una forma tipo coliflor.

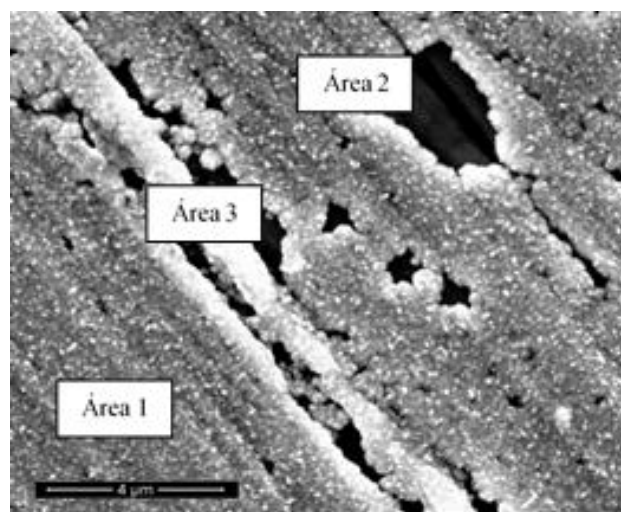


**Fig. 1.** Micrografía MEB de la morfología de la muestra A, obtenida con 7,0 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C.

**Tabla I.** Análisis químico por EDX de la muestra A, obtenida con 7,0 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C.

| ESPECTRO | C (%)         | O (%)         | Ni (%)         | Cu (%)         | Zn (%)         |
|----------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 1        | 6,37          | 3,98          | 18,74          | 42,39          | 28,51          |
| 2        | 7,07          | 4,28          | 22,40          | 39,95          | 26,30          |
| 3        | 10,39         | 7,53          | 12,00          | 41,51          | 28,56          |
| Media    | 7,94<br>±2,15 | 5,26<br>±1,97 | 17,72<br>±5,28 | 41,28<br>±1,24 | 27,79<br>±1,29 |
| Máx.     | 10,39         | 7,53          | 22,40          | 42,39          | 28,56          |
| Mín.     | 6,37          | 3,98          | 12,00          | 39,95          | 26,30          |

Otra muestra, a la que se le denominó B, observada en la figura 2, obtenida con 5,6 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C, destacó depósitos de recubrimiento con una fase simple rica en cobre con estructura granular con poros y huecos (ver tabla II).



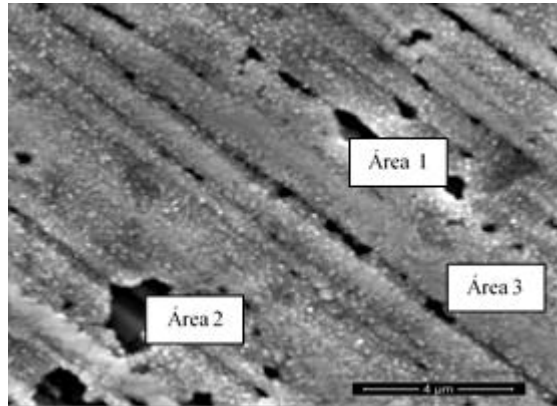
**Fig. 2.** Micrografía MEB 20000X, muestra B obtenida con 5,6 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C.

**Tabla II.** Análisis químico por EDX de una Muestra B obtenida con 5,6 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C.

| ESPECTRO | Ni    | Cu    | Zn    |
|----------|-------|-------|-------|
| Área 1   | 21,89 | 53,93 | 24,18 |
| Área 2   | -     | 55,71 | 44,23 |
| Área 3   | 1,36  | 64,76 | 33,88 |

En la figura 3 se observa la muestra C, obtenida en iguales condiciones que la muestra B, se destacan, también,

depósitos de recubrimiento con una fase de alta composición de cobre con estructura granular, mostrando poros y huecos. La composición se muestra en la tabla III.

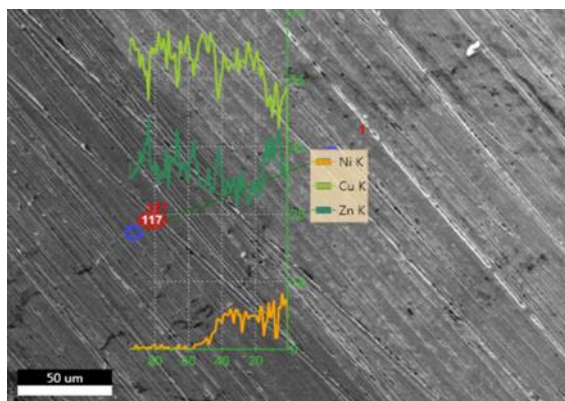


**Fig. 3.** Micrografía MEB 20000X, muestra C obtenida con 5,6 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C.

**Tabla III.** Análisis químico por EDX de la muestra C obtenida con 5,6 A/dm<sup>2</sup>, pH 6 y 25 °C.

| ESPECTRO | Ni    | Cu    | Zn    |
|----------|-------|-------|-------|
| Área 1   | 5,15  | 56,30 | 33,46 |
| Área 2   | 1,13  | 54,50 | 44,16 |
| Área 3   | 20,76 | 57,80 | 21,44 |

En la figura 4 se observa la muestra C, con un análisis tipo Line Scan, en el cual se puede observar la migración del níquel en la muestra, pues esta técnica realiza el análisis punto a punto en la interfase Sustrato-Recubrimiento del material.



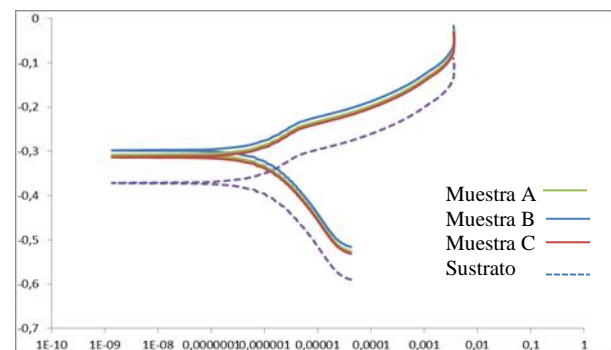
**Fig. 4.** Line scan con MEB 500x, micrografía del área depositada en la interfase, muestra C.

En cuanto al comportamiento de las muestras con respecto a la corrosión, en la tabla IV, se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de Tafel (figura 5), donde se detalla que el potencial del recubrimiento en las condiciones estudiadas, es menos negativo que el potencial del sustrato. Con respecto a la velocidad de corrosión, se observa un promedio de 0,554 mpy, valor que indica una corrosión pobre [5]. Adicionalmente, se detalla que el recubrimiento tiene una velocidad de corrosión mucho menor que el sustrato. Estos resultados demuestran que la aleación de CuNi en las condiciones estudiadas presenta un buen desempeño en ambientes salinos.

**Tabla IV.** Valores obtenidos en el ensayo de Tafel.

| MUESTRAS | E <sub>corr</sub> (mV) | V <sub>corr</sub> (mpy) |
|----------|------------------------|-------------------------|
| Sustrato | -363,0±0,1             | 9,89±0,01               |
| C        | -307,0±5,4             | 0,673±0,119             |
| B        | -298,0±3,6             | 0,311±0,243             |
| A        | -300,0±1,6             | 0,679±0,125             |
| Media    | -301,7±5,3             | 0,554±0,061             |

Donde mV son milivoltios, E<sub>corr</sub> es el potencial de corrosión, V<sub>corr</sub> es la velocidad de corrosión y mph es mils por año.



**Fig. 5.** Curva de Tafel: línea punteada es el sustrato y las líneas continuas el recubrimiento.

Se determinó la dureza, la cual arrojó los valores mostrados en la tabla V. Se observa que los valores

medidos para el sustrato concuerdan con los reportados para una aleación de latón comercial y no difieren en gran medida con el recubrimiento. Es decir que el Níquel no incrementa la dureza del material en el espesor y composición encontrados.

**Tabla V.** Valores de dureza.

|  |          |    |    |    |    |
|--|----------|----|----|----|----|
| <b>Sustrato Rockwell<sup>(1)</sup> HB</b>      | 72       | 71 | 70 | 70 | 74 |
| <b>VALOR TEÓRICO<sup>(2)</sup> (HB)</b>        | 50-70 HB |    |    |    |    |
| <b>CuNi/Sustrato Rockwell<sup>(1)</sup> HB</b> | 72       | 70 | 70 | 71 | 74 |
| <b>Promedio convertido (BRINELL)</b>           | 124 B    |    |    |    |    |

El método perfilométrico tradicional fue el utilizado para la medición de la rugosidad, a través de  $Ra$ , donde  $Ra$  representa el promedio aritmético de los valores absolutos de las distancias desde la línea media al perfil. La cual reportó los valores tales como se muestran en la tabla VI, donde se observa que presenta un perfil variable teniendo un promedio de 0,22  $\mu\text{m}$ .

**Tabla VI.** Valores de rugosidad.

| Mediciones   | Sustrato $Ra$ ( $\mu\text{m}$ ) | CuNi $Ra$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1            | 0,08                            | 0,16                        |
| 2            | 0,10                            | 0,32                        |
| 3            | 0,08                            | 0,26                        |
| 4            | 0,08                            | 0,24                        |
| 5            | 0,08                            | 0,18                        |
| 6            | 0,08                            | 0,18                        |
| <b>Media</b> | <b>0,08</b>                     | <b>0,22</b>                 |

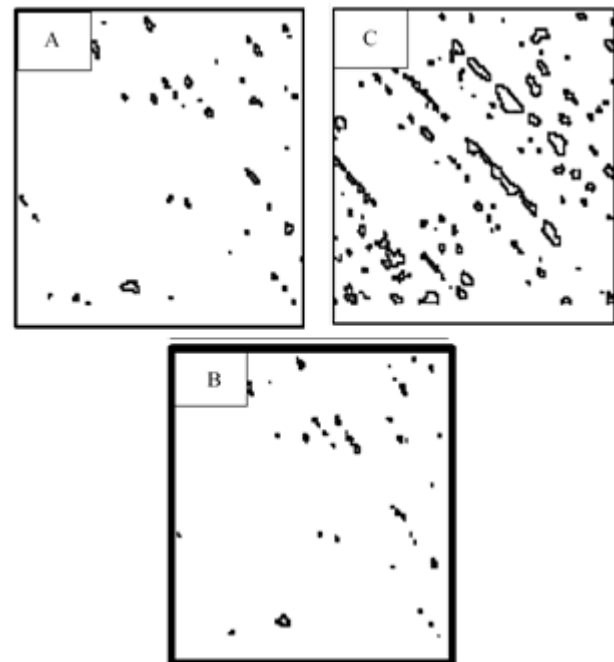
La resistencia eléctrica de poro se especifica en la tabla VII; se presentan los valores promedios de la resistencia eléctrica de poro ( $Re$ ) con respecto al sustrato, obtenidos aplicando la técnica de resistencia a la polarización,  $Rp$  y la ecuación 1. Se destaca que, la resistencia a la

polarización del sustrato es menor que la reportada para las muestras con recubrimiento. En general la resistencia a la polarización es similar para las tres muestras estudiadas

**Tabla VII.** Valores de Resistencia Eléctrica.

| MATERIAL        | $Rp(K\Omega.cm^2)$                | $Re(K\Omega.cm^2)$                |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| SustratoCuZn    | 1,164 $\pm$ 0,001                 |                                   |
| CuZn/CuNi       | 8,010 $\pm$ 0,932                 | 6,846 $\pm$ ,932                  |
|                 | 9,784 $\pm$ 0,841                 | 8,620 $\pm$ 0,841                 |
|                 | 9,033 $\pm$ 0,091                 | 7,869 $\pm$ 0,091                 |
| <b>Promedio</b> | <b>8,942<math>\pm</math>0,622</b> | <b>6,373<math>\pm</math>0,622</b> |

El grado de porosidad del recubrimiento se midió mediante el análisis del programa computacional IMAGE J, como se puede observar en la figura 6 y la tabla VIII. La muestra B, resalta el menor porcentaje de porosidad del recubrimiento, que es de 0,410 %, con un número total de 50 poros, con un tamaño promedio 0,073 %, esto nos indica que el recubrimiento es menos poroso con respecto a los demás.

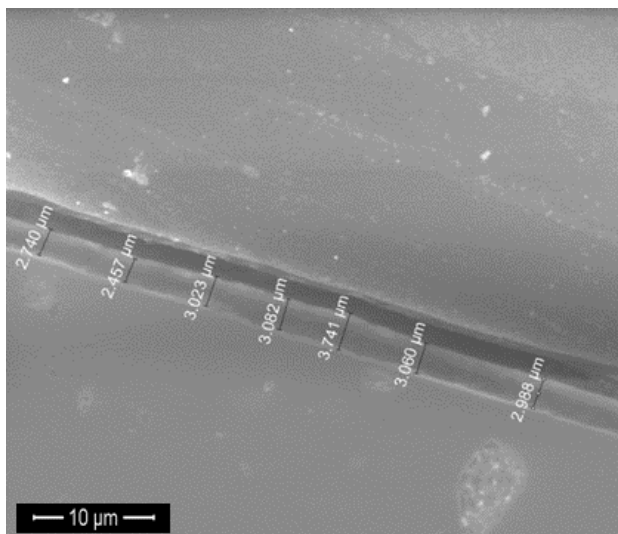


**Fig. 6.** Poros seleccionados por el programa IMAGE J.

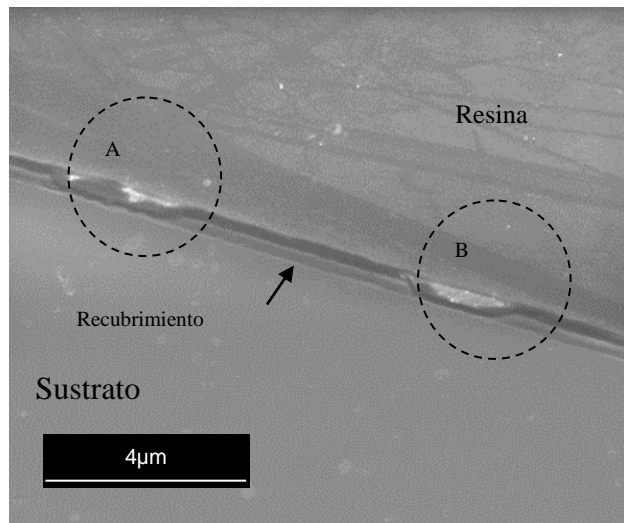
**Tabla VIII.** Resultados cuantitativos de la porosidad para las condiciones estudiadas utilizando IMAGE J.

| Muestras | Número de poros | Tamaño promedio | %Área de porosidad | Perímetro del poro |
|----------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| A        | 59              | 0,137           | 0,756              | 1,329              |
| C        | 167             | 0,278           | 5,234              | 1,825              |
| B        | 50              | 0,073           | 0,410              | 0,979              |

El recubrimiento obtenido con la muestra C, fue sometido a un estudio de análisis de imágenes, mediante un corte transversal, obteniéndose la apariencia mostrada en la figura 7. Se observa el espesor del recubrimiento obtenido durante 120 segundos bajo las condiciones de estudio, teniendo un promedio de 3,013  $\mu\text{m}$ . Siendo el espesor teórico estimado de 3,562  $\mu\text{m}$ , por lo cual la diferencia entre el valor teórico y experimental es de 15,41 %. Se detalla un recubrimiento uniforme y un espesor prácticamente constante.

**Fig. 7.** Espesor del recubrimiento de la muestra C, MEB 5000x, sección transversal.

La adherencia se destaca en la figura 8, la cual muestra un perfil transversal del recubrimiento donde se observan zonas poco adherentes.

**Fig. 8.** Adherencia, muestra C, MEB 2000x.

## CONCLUSIONES

La morfología del recubrimiento compuesto por una aleación Cuproníquel, aplicando mayor densidad de corriente en el proceso de electrodeposición, es tipo coliflor, y a menor densidad de corriente es de crecimiento nodular y granos finos.

Con respecto a la corrosión de la aleación Cuproníquel, exhibe una velocidad promedio de 0,554 mpy, una resistencia a la polarización en ambiente salino de 8,942  $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  y un potencial de corrosión promedio de -301,6 mV.

La aleación Cuproníquel obtenida presenta un espesor constante y superficies localizadas poco adherentes, con dureza similar al sustrato Cuprozinc y rugosidad variable. El recubrimiento a pesar de tener poros, tienen la capacidad de aislar y proteger al sustrato de sustancias líquidas y efectos corrosivos.

## AGRADECIMIENTOS

Extendiendo un agradecimiento a la Universidad UNEXPO, Vicerrectorado Puerto Ordaz, específicamente a la Dirección de Investigación y Postgrado, al Centro de Investigaciones de Estudios de Corrosión y Biomateriales y a la Sección de Química del Departamento de Estudios

Generales, por todo el apoyo brindado en el desarrollo de esta investigación.

## REFERENCIAS

- [1] Powell, C., y Tur, M. (2020) “*Copper-nickel alloys for Marine Environments: Properties and applications*” [Presentación en línea]. Disponible en: [https://www.copper.org/applications/marine/cuni/visual\\_overview/presentation\\_html5.html](https://www.copper.org/applications/marine/cuni/visual_overview/presentation_html5.html)
- [2] Apaydin, R. O., Edin, B., y Gurmen, S. (2016) “Single-Step production of nanostructured copper-Nickel (CuNi) and Cooper-Nickel-Indium (CuNiIn) Alloy Particles” *Metall Mater Trans A* 47: 3744-3752.
- [3] Paride, S. K., Madicherla, V. R. R., y Varma, S., “Structural and Magnetic behavior of Cu/Ni bilayer on Si(100) surface” *Adv Sci Lett* 22: 488-490.
- [4] Bukhaltsev, E. (2017) “*Porosity*”. School of Chemistry, Tel Aviv University. Disponible en: [http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208\\_08.pdf](http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208_08.pdf)
- [5] Boet L. (2017) “*Mecanismos de degradación por corrosión*” UCT. 21(85), págs. 160-165. Disponible en: <https://www.google.com/search?q=Boet+2017+UCT&oq=Boet+2017+UCT&aqs=chrome..69i57j33.8315j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8>