

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ELECTRODEPOSITO DE UNA ALEACION Pb-Cd A PARTIR DE
PERCLORATOS DE Pb-Cd**



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
JULIO MANCILLA PRADO
MEXICO DF.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

SUMARIO	5
CAPITULO I. Introducción	7
CAPITULO II. Condiciones generales para electrode- positar aleaciones.	10
II.1 Generalidades	10
II.2 Consideraciones prácticas para elec- trodepositar aleaciones.	10
II.3 Métodos de acercamiento de potenciales	11
II.4 Importancia de los potenciales diná- micos en la electrodeposición de a- leaciones.	15
II.5 Variables involucradas en el depósi- to de aleaciones.	17
II.6 Tipos de sistemas para electrodeposi- tar aleaciones.	18
a).- Codeposición Regular.	18
b).- Codeposición Irregular	19
c).- Codeposición de Equilibrio	19
d).- Codeposición Anómala	19
e).- Codeposición Inducida	19
II.7 Curvas de Polarización (E-i)	20
CAPITULO III. Parte Experimental	24
III.1 Experimentos previos exploratorios	24
III.2 Procedimiento Experimental.	26
a).- Materias Primas	26
b).- Preparación de los Baños	27
c).- Equipo y Condiciones de Depósito	27
d).- Análisis	28
e).- Preparación Térmica de la Alea- ción Pb - Cd.	30

	PAGINA
f).- Curvas de Polarización	30
CAPITULO IV. Resultados	36
IV.1 Curvas de Polarización de los metales originales.	35
IV.2 Curvas E-log i para la deposición de la aleación.	35
IV.3 Composición de la aleación como función de la densidad de corriente.	35
IV.4 Relación de las curvas E-log i de los metales depositados individualmente con aquellas curvas obtenidas de la codepositación del metal.	36
IV.5 Estudio físico de la aleación obtenida.	67
CAPITULO V. Discusión	73
CAPITULO VI. Conclusiones	80
Bibliografía	82
Apéndice	84

SUMARIO

Se presenta el desarrollo de una aleación Pb-Cd mediante la electrólisis de sales de Pb y Cd en ácido perclórico. El estudio se enfoca en determinar el comportamiento catódico de la aleación mediante curvas de polarización ($E-i$), y estudiar el efecto de algunas variables de operación, tales como la presencia de agente aditivos (Resorcinol y Pepsina), así como la densidad de corriente sobre las propiedades del depósito. Se obtuvieron depósitos con contenidos de cadmio de 20 a 71% con un baño electrolítico cuya composición es: $[Cd] = 1.86M$, $[Pb] = 0.1147$, $[HClO_4] = 4.47M$, Resorcinol 10 g/l y Pepsina 1 g/l. Se obtuvieron buenos depósitos para densidades de corriente de $1.17 A/dm^2$ a $7.87 A/dm^2$. Dicha aleación tiene propiedades antifriccionales y puede tener aplicación en el recubrimiento de piezas sujetas a desgaste, como cojinetes y particularmente en máquinas que trabajan bajo condiciones de servicio severas.

En la última parte de la investigación, se hace una comparación de la estructura de las aleaciones electrodepositadas con aquellas preparadas térmicamente. Se sugiere que la aleación Pb-Cd depositada electrolíticamente, tiene fases metaestables.

CAPITULO I

El desarrollo de técnicas para electrodepositar aleaciones ha sido menor que para el caso de metales puros, y esto se debe a que el control que se requiere para depositar una aleación es más complicado que para depositar un solo metal.

Las propiedades de las aleaciones convencionales son de interés particular porque para una aplicación dada, - una aleación debe poseer propiedades considerablemente mejores que las de un metal puro. Dichas aleaciones generalmente son de mejor apariencia, duras, pueden ser más resistentes a la corrosión que los metales que la componen individualmente, poseen propiedades especiales, tales como alta permeabilidad magnética, no mostrada por los metales base, etc.

La dureza de las aleaciones electrodepositadas puede ser considerablemente mayor que el de el electrodepósito de los metales individuales. También su dureza normalmente es mayor que el de la correspondiente aleación térmica la cual es endurecida por tratamientos metalúrgicos convencionales, tales como tratamientos térmicos o trabajado en frío. Algunas de las aleaciones electrodepositadas pueden vencer algunas de las dificultades en la preparación de la aleación térmica. Las aleaciones electrodepositadas poseen una estructura diferente a la aleación preparada - en equilibrio térmico.

Se han empleado algunas aleaciones electrodepositadas para impartir resistencia al desgaste a las superficies, otras aleaciones de bajo punto de fusión se han utilizado en la industria de la electrónica por su fácil solubilidad, asimismo han sido útiles en el campo de la computación.

Los depósitos de cadmio se han obtenido a partir de baños de cianuro y de baños ácidos como sulfato y fluoborato (2).

De igual manera el plomo ha sido depositado de una variedad de soluciones: Soluciones ácidas de nitrato, acetato, fluosilicato, fluoborato, perclorato, oxalato, sulfamato, soluciones de complejos y cianuros (2) (3).

Se han obtenido aleaciones antifriccionales de plata, cadmio, estaño, plomo, y aleación cadmio-plomo (40%), a partir de baños de cianuro de plata, sulfato de cadmio, -- y acetato de plomo respectivamente (4) (5), aleaciones Pb-Cd a partir de sulfato de cadmio y acetato de plomo (6) y aleaciones estaño-plomo-cadmio a partir de fluoborato de estaño, fluoborato de cadmio (7) (8).

Ahora bien, aparte del valor del depósito de la aleación en sí, vía nuevos baños electrolíticos, y olvidándose por lo pronto de la importancia práctica de las aleaciones antifricción Pb-Cd, el proceso de depositar electrolíticamente aleaciones tiene en sí ciertos usos tanto teóricos -- como prácticos. El estudio de electrodepósitos deberá de beneficiar el conocimiento teórico de la electroquímica y de la metalurgia. Con respecto a esta última disciplina, -- el depósito de aleaciones supersaturadas será de interés -- para el desarrollo de teorías que relacionen estructura y propiedades.

Este trabajo representa un pequeño intento de contribuir al conocimiento de este campo particular de la electroquímica.

CAPITULO II

CONDICIONES GENERALES PARA ELECTRODEPOSITAR ALEACIONES

II.1 Generalidades

La definición de aleación nos dice que es una sustancia que tiene propiedades metálicas y se compone de dos ó más elementos de los cuales por lo menos uno es metal.

El electrodepósito de aleaciones se refiere a depósitos catódicos que caen dentro de la definición de aleación.

La deposición simultánea de dos o más metales se logra frecuentemente por electrólisis de una disolución de sales mezcladas, a una densidad de corriente alta; sin embargo los depósitos obtenidos de esta manera pueden no ser aleaciones y generalmente son depósitos frágiles, no adherentes y esponjosos.

II.2 Consideraciones Prácticas para Electrodepositar Aleaciones.

Un estudio enfocado a desarrollar un método práctico para electrodepositar una aleación involucra tres etapas. La primera etapa consiste en desarrollar un baño electrolítico adecuado para efectuar la deposición. Esto requiere un conocimiento práctico de la electroquímica de los elementos, la solubilidad de sus sales y la química de sus complejos. Una vez encontrado el baño electrolítico adecuado, la siguiente etapa del estudio será determinar el efecto de todas las variables importantes sobre la composición del depósito. Dentro de esta etapa, se deberá realizar un estudio relacionado con conductas corriente-potencial para permitir mediciones cualitativas de los efectos de las variables operacionales sobre la composición de la aleación electrodepositada. Por último deberá

hacerse un estudio sobre las propiedades físicas y mecánicas de los depósitos.

La consideración práctica más importante para poder codepositar dos metales, es que sus potenciales de deposición deberán estar lo más cerca posible uno del otro, con una diferencia máxima entre ambos de 0.2 volts. Esto es - debido al hecho de que el metal más noble (más positivo - en la tabla de potenciales estandar de reducción, Fig. 1) se deposita preferencialmente y frecuentemente impide que se deposite el metal menos noble, sin emplear una excesiva densidad de corriente.

II.3 Métodos de Acercamiento de Potenciales.

Los potenciales de reposo de los metales pueden acercarse cambiando la concentración de las sales o usando metales en forma de complejos. Así, disminuyendo la concentración del metal más noble en el baño podemos acercar - los potenciales de reposo; sin embargo, esto no es suficiente para cambiar el potencial de ambos metales y hacer práctica la deposición.

De acuerdo a la ecuación de Nernst, a 25°C

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log M^{z+}$$

Donde M^{z+} es la concentración molar del metal, n es el número de equivalentes por mol y E° es el potencial - estandar de electrodo. Se puede considerar que el potencial de equilibrio de un metal está en función de la concentración de su sal. Una disminución de cien veces la - concentración de una sal divalente del metal más noble, logra hacer el potencial de electrodo cerca de 0.06 volt más negativo.

FIGURA I
 POTENCIALES ESTANDAR DE ELECTRODO

REACCION DE MEDIA CELDA	VOLT
1. $Al^{3+} + 3e \text{ ---- } Al$	-1.66
2. $Ti^{++} + 2e \text{ ---- } Ti$	-1.63
3. $TiF_6^{-} + 4e \text{ ---- } Ti + 6F$	-1.19
4. $Mn^{++} + 2e \text{ ---- } Mn$	-1.18
5. $TiO^{++} + 2H^{+} + 4e \text{ --- } Ti \pm H_2O$	-0.89
6. $Zn^{++} + 2e \text{ --- } Zn$	-0.763
7. $Cr^{3+} + 3e \text{ --- } Cr$	-0.74
8. $Ga^{3+} + 3e \text{ ---- } Ga$	-0.53
9. $Fe^{++} + 2e \text{ ---- } Fe$	-0.440
10. $Cd^{++} + 2e \text{ ---- } Cd$	-0.403
11. $In^{3+} + 3e \text{ ---- } In$	-0.342
12. $Tl^{+} + e \text{ ---- } Tl$	-0.336
13. $Co^{++} + 2e \text{ ---- } Co$	-0.277
14. $V(OH)_4^{\pm} + 4H^{+} + 5e \text{ --}V+4H_2O$	-0.253
15. $Ni^{++} + 2e \text{ ---- } Ni$	-0.250
16. $Mo^{3+} + 3e \text{ ---- } Mo$	-0.2
17. $Sn^{++} + 2e \text{ ---- } Sn$	-0.136
18. $Pb^{++} + 2e \text{ ---- } Pb$	-0.126
19. $WO_3 + 6H^{+} + 6e \text{ --- } W + 3H_2O$	-0.09
20. $GeO_2 + 4H^{+} + 4e \text{ -- } Ge + 2H_2O$	-0.15
21. $2H^{+} + 2e \text{ ---- } H_2$	-0.000
22. $Sb_2O_3 + 6H^{+} + 6e \text{ ---- } 2 Sb + 3H_2O$	-0.152
23. $SbO^{+} + 2H^{+} + 3e \text{ --- } Sb + H_2O$	0.212
24. $BiO^{+} + 2H^{+} + 3e \text{ --- } Bi + H_2O$	0.32
25. $Cu^{++} + 2e \text{ ---- } Cu$	0.337

26.	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} \text{ --- } \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.363
27.	$\text{Cu}^+ + \text{e} \text{ ---- } \text{Cu}$	0.521
28.	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \text{ --- } \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.529
29.	$\text{PtBr}_4^{--} + 2\text{e} \text{ --- } \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0.58
30.	$\text{RuCl}_5^{--} + 3\text{e} \text{ --- } \text{Ru} + 5\text{Cl}^-$	0.60
31.	$\text{PdCl}_5^{--} + 2\text{e} \text{ --- } \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62
32.	$\text{PtCl}_4^{--} + 2\text{e} \text{ --- } \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73
33.	$\text{IrCl}_6^{3-} + 3\text{e} \text{ --- } \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.77
34.	$\text{Hg}_2^{++} + 2\text{e} \text{ ---- } 2\text{Hg}$	0.789
35.	$\text{Ag}^+ + \text{e} \text{ --- } \text{Ag}$	0.799
36.	$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e} \text{ --- } \text{Rh}$	0.8
37.	$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \text{ --- } \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.85
38.	$\text{Pd}^{++} + 2\text{e} \text{ --- } \text{Pd}$	0.987
39.	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \text{ --- } \text{Au}$	1.50
40.	$\text{Au}^+ + \text{e} \text{ ---- } \text{Au}$	1.68

Esto es un acercamiento pequeño hacia el metal menos noble, lo cual no resulta práctico dado que cuando la concentración del metal más noble es menos del uno por ciento con respecto al otro, los cambios en la concentración durante la deposición no permiten que los resultados sean reproducibles. Sin embargo la variación en la concentración relativa de los metales en el baño, es comunmente empleada para regular la composición de la aleación.

Los baños de iones complejos tienen mejor poder cubriente, producen depósitos de grano más fino, tersos, brillantes, y permiten que un metal más activo pueda cubrirse con un metal más noble. La gran ventaja de los baños de iones complejos es que tales baños generalmente acercan los potenciales de los metales para su deposición.

Los baños de iones complejos se pueden dividir en dos grupos: Los baños de complejos individuales, en los cuales los iones complejos de los metales originales son formados por un solo agente complejante, y los baños de complejos --mezclados, los cuales pueden ser baños que contengan uno solo de los metales de origen en la forma de complejo o baños en los cuales ambos metales de origen están complejados por diferentes agentes de complejación.

Considerando el potencial de reposo de los metales en soluciones de iones complejos, se puede observar que la diferencia entre los potenciales de dos metales en la Fig. 2, es menor que la diferencia entre dichos metales en la Fig. 1.

En general, los potenciales de reposo de los metales en solución de iones complejos pueden acercarse por una de las siguientes formas:

- (a) Disminuyendo la concentración del ión metálico -- más fácil de depositar, incrementando la concentración del ión metálico más difícil de depositar.

- (b) Variando la concentración del agente complejante. Generalmente un incremento en la concentración - del agente complejante hace los potenciales de - los metales más negativos.
- (c) El ión metálico puede introducirse en el baño en forma de diferentes tipos de complejos.

II.4 Importancia de los potenciales dinámicos en la electrodeposición de aleaciones.

En referencia a los potenciales a los cuales se depositan los metales, los potenciales dinámicos son por supuesto, mucho más importante que los potenciales de reposo. Las condiciones que acercan entre si los potenciales de reposo de los metales, también atraen sus potenciales dinámicos.

El potencial dinámico en la deposición de un metal - es siempre más negativo que el potencial de reposo, por - una cantidad llamada polarización.

Las relaciones entre el potencial dinámico y la densidad de corriente para la deposición de un metal o una - aleación, se representa por curvas de potencial (E), contra el logaritmo de la densidad de corriente (i), siendo específicas para cada sistema.

Los potenciales dinámicos de dos metales pueden acercarse mutuamente mediante las siguientes formas:

- a) Incrementando la densidad de corriente.
- b) Utilizando electrolitos en los cuales los metales se encuentran como complejos.
- c) Usando agentes aditivos en el baño electrolítico.

Estas consideraciones son efectivas si la polarización

Figura 2

POTENCIALES DE EQUILIBRIO DE ELECTRODO DE
METALES EN SOLUCIONES BASICAS

REACCION DE MEDIA CELDA	VOLT	DIFERENCIA DE POTENCIALES DE TABLA 1 Y 2
1. $\text{Cr(OH)}_3 + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.3	0.56
2. $\text{Zn(CN)}_4 + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1.26	0.50
3. $\text{H}_2\text{GaO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.122	1.37
4. $\text{ZnO}_2^{--} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216	0.45
5. $\text{CrO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.2	0.46
6. $\text{WO}_4^{--} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1.05	0.96
7. $\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1.05	0.85
8. $\text{Cd(CN)}_4^{--} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1.03	0.63
9. $\text{HSnO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.94	0.78
10. $\text{Ni(NH}_3)_6^{++} + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0.47	0.22
11. $\text{Hg(CN)}_4^{--} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0.37	1.16
12. $\text{Ag(CN)}_2^- + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31	1.11
13. $\text{Cu(NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	+0.12	0.22
14. $\text{AgCN} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	+0.017	0.78
15. $\text{Ag(NH}_3)_2^+ + \text{e}^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0.373	0.43

del metal más noble es mayor que la del metal menos noble.

II.5 Variables involucradas en el depósito de Aleaciones.

Una vez encontrado el baño electrolítico adecuado para electrodepositar la aleación, el siguiente paso consistirá en determinar la influencia de todas las variables operacionales.

La composición de una aleación es función de un gran número de variables de las cuales las principales son las siguientes:

- A. Variables referentes a la composición del baño -- electrolítico.
 - 1. La concentración de cada metal en la solución:
 - a. La relación de concentración de los metales entre sí.
 - b. La concentración total de metal.
 - 2. La concentración de agentes complejantes.
 - 3. El pH del baño electrolítico.
 - 4. Presencia de agentes aditivos.
- B. Variables de Operación del baño electrolítico.
 - 1.- Densidad de corriente.
 - 2.- Temperatura.
 - 3.- Agitación del baño
- C. Otras variables.
 - 1.- Eficiencia de corriente catódica.
 - 2.- Forma del cátodo.
 - 3.- Metal base
 - 4.- Tipo de corriente.

II.6 Tipos de Sistemas de electrodepositar Aleaciones.

Brenner (1), ha descrito cinco clases de Sistemas de Electrodeposición:

- 1.- Codeposición Regular
- 2.- Codeposición Irregular
- 3.- Codeposición en Equilibrio
- 4.- Codeposición Anómala
- 5.- Codeposición Inducida

La división de los procesos de electrodeposición se basa en una característica distintiva de cada tipo, aunque se puede decir que los cinco tipos difieren entre sí en muchos aspectos.

a).- Codeposición Regular

Se considera un proceso de tipo regular cuando la deposición está controlada por el proceso de difusión. El -- efecto de las variables de operación sobre la composición del depósito, está determinado por cambios en la concentración de los iones metálicos en la capa de difusión catódica. En estos sistemas, el porcentaje de metal más noble en la aleación se incrementa: al aumentar la concentración -- del ión metálico en la capa de difusión catódica, augmentando el contenido de metal en el baño, disminuyendo la densidad de corriente, aumentando la temperatura del baño e incrementando la agitación en el baño. La deposición regular es más fácil que ocurra en baños de iones simples, pero -- puede ocurrir en baños de iones complejos. Es más probable que ocurra en soluciones en las cuales los potenciales de reposo de los metales están separados y con metales que no forman soluciones sólidas.

b).- Codeposición Irregular

La codeposición irregular es controlada por el potencial catódico y por el fenómeno de difusión. El efecto de las variables en este proceso, es menor que en los sistemas de tipo regular. Este tipo de sistema suele ocurrir - en soluciones de complejos, particularmente en sistemas - en los cuales el potencial de reposo de ambos metales es afectado por la concentración de los complejos.

c).- Codeposición de Equilibrio

La codeposición de equilibrio se caracteriza porque la deposición se efectúa a partir de una disolución en la cual ambos metales están en equilibrio químico. En estos sistemas la relación de ambos metales en el depósito es - la misma que la relación en el baño, cuando se depositan a densidad de corriente baja.

d).- Codeposición Anómala

Este sistema se caracteriza porque el metal menos noble se deposita preferencialmente, siendo posible solo bajo ciertas condiciones de concentración y con un control adecuado de las variables de operación, pues de otra manera cae dentro de uno de los otros tres tipos de sistemas. La codeposición anómala ocurre tanto en baños de iones - simples, como complejos.

e).- Codeposición Inducida

La codeposición inducida se distingue por el hecho - de que algunos metales se pueden depositar como aleaciones, a pesar de que no es posible depositar estos metales en forma individual. El metal que estimula la deposición

es llamado metal inductor y el metal que no puede depositarse por sí mismo es llamado metal renuente. Los efectos de las variables de operación sobre la composición de la aleación en la codeposición inducida son caprichosos e impredecibles en comparación con otros sistemas.

II.7 Curvas de Polarización (E-i)

Las curvas de polarización son gráficas que muestran la variación de la densidad de corriente contra el potencial.

En la electrodeposición de aleaciones es necesario -- construir estas gráficas (E-i) para cada uno de los metales y para la aleación, con objeto de estudiar el comportamiento electroquímico de cada uno de los elementos que componen el baño y estudiar el efecto de las variables de operación sobre las propiedades del depósito.

Si se inventara un sistema en el cual dos metales tuvieran equilibrio de potenciales suficiente para cada uno, ocurriría un depósito inicial simultáneo en alguna proporción determinada solamente por las concentraciones de los dos metales y, por lo tanto, de sus iones en ese baño. Si no hubiera polarización de cátodo por el depósito de ninguno de los metales, entonces los dos metales se depositarían en la misma proporción en todas las densidades de corriente. Estas condiciones no se alcanzan nunca en ninguno de los sistemas de aleación, porque generalmente las curvas de polarización de cátodo de cualquiera de los metales en sus sales tienen pendientes de consideración, es decir, la polarización aumenta con el aumento en la densidad de corriente (3).

Existen por lo menos tres sistemas como resultado de las diferencias en sus respectivas curvas de polarización catódicas en un determinado tipo de baño; como se muestra -

esquemáticamente en la Fig. 3, en cada una de las cuales - para simplificar los potenciales de reposo de ambos metales hipotéticos A y B se les da el mismo valor de potencial.

El caso (a) muestra la condición en que la polarización del metal B en el cátodo es mucho menor que la del metal A.

El caso (b) representa las curvas de polarización de ambos metales, las cuales son casi paralelas. A cualquier potencial catódico hasta A, solo se deposita metal B. Cuando se alcanza el potencial A, comienza a depositar el metal A y conforme el potencial y la densidad de corriente aumentan la proporción del metal B disminuye en el depósito.

En el caso (c) la polarización del metal B es mayor que la del metal A; por lo tanto, a potenciales más allá de la intersección de las dos curvas aumenta la proporción de A.

Las curvas de polarización no pueden interpretarse -- por su forma sin ningún conocimiento de la naturaleza del depósito y de la eficiencia de corriente catódica. Frecuentemente las curvas E-i de los metales individuales incluyen los potenciales de descarga de hidrógeno y por lo tanto estas curvas no pueden considerarse como características para la deposición del metal y no se deben comparar con la curva para la deposición de la aleación.

En resumen se puede decir lo siguiente sobre las curvas E-i:

- 1.- Las curvas de polarización para cada metal en particular no necesitan coincidir en un punto común para que la codeposición sea posible.

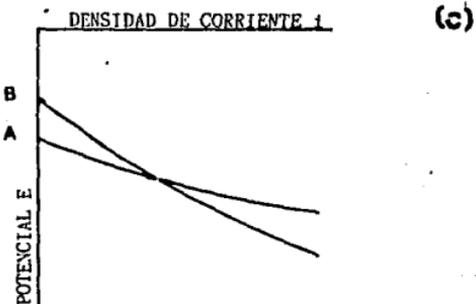
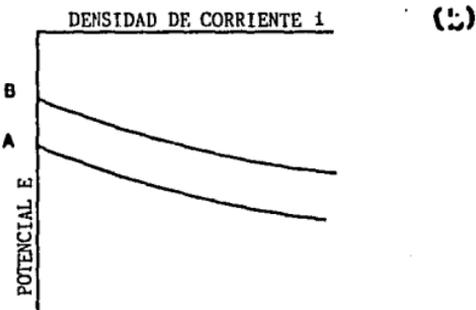
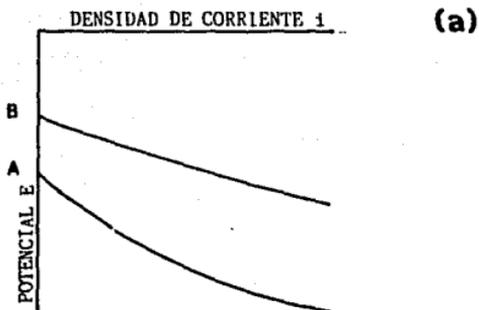


Fig. 3 TIPOS DE CURVAS DE POLARIZACION EN EL DEPOSITO DE ALEACIONES.

- 2.- La composición de la aleación no puede estimarse de las curvas E-i de los metales individuales obtenidas por separado.
- 3.- La posición de la curva E-i para el depósito de la aleación no refleja la estructura de ésta. Las curvas E-i para aleaciones que forman soluciones sólidas y para aleaciones que forman mezclas simples frecuentemente se sitúan entre las curvas de los metales individuales.
- 4.- Los cinco tipos de sistemas de electrodepósito de aleaciones, no tienen curvas E-i características del sistema.
- 5.- Se debe tener precaución al interpretar las curvas, particularmente la curva del metal más noble, porque la curva puede prolongarse más allá de la corriente límite e incluir el potencial de descarga de hidrógeno.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- Experimentos Previos Exploratorios

Basados en analogías de otros métodos prácticos llevados a cabo con éxito, el Laboratorio de Corrosión del Departamento de I.Q.M. estudió en el pasado ciertos baños -- electrolíticos para estudiar el depósito de la aleación -- Pb-Cd. Se ensayaron baños de sulfamatos, acetatos, citratos, cianuros y etilendiamina en donde el pH lo permitía.

El trabajo experimental de esta etapa primaria fué el de estudiar la estabilidad y solubilidad de las soluciones seleccionadas. A manera de breve reporte, a continuación -- se exponen algunos resultados de ensayos intentados:

- 1) Etilendiamina de Pb y Cd.
 Concentración metálica: 0.2M de Pb y 0.2M de Cd.
 Concentración del complejante: Etilendiamina 0.1M
 Observaciones: Para un gran intervalo de pH, las -- soluciones de etilendiamina fueron inestables.

- 2) Citrato de Pb y Cd.
 Concentración metálica: Pb 0.07M-Cd 0.14M.
 Pb 0.014M-Cd 0.28M
 Concentración del complejante: Solución de ácido -- cítrico 0.1 y 1M.
 Observaciones: Para las concentraciones metálicas elevadas y arriba de $\text{pH} = 5$, la solubilidad estaba restringida.

- 3) Citrato de Pb - Cianuro de Cd.
 Concentración metálica: Pb 0.07M - Cd 0.14M
 Concentración del complejante: 37 g KCN/litro y -- ácido cítrico 0.1M.

Observaciones: Esta solución es muy estable en todo el intervalo alcalino de pH. Sin embargo, la --electrólisis de esta solución dió depósitos poco adherentes y masivos. El uso de aditivos o el incremento del contenido metálico no ayudó mucho.

4) Sulfamatos de Pb - Cd.

Concentración metálica: Pb 0.14M - Cd 0.28M

Pb 0.35M - Cd 0.70M

Concentración del complejante: Solución de ácido - sulfámico 1 y 2M.

Observaciones: Depósitos insatisfactorios. Naturaleza pulvorienta del depósito con muchas inclusiones. La presencia de aditivos, mejoró el depósito pero se volvía muy frágil.

5) Acetatos de Pb - Cd.

Concentración metálica: Pb 0.25M - Cd 0.50M

Pb 0.50M - Cd 1.8M

Concentración del complejante: Acido acético 4M.

Observaciones: Se asemeja mucho al baño de sulfamatos. No fué suficiente un aumento en el contenido metálico para mejorar las propiedades físicas del depósito.

6) Percloratos de Pb - Cd.

Concentración metálica: Pb 0.45M y Cd 1.47M

Concentración del complejante: Acido perclórico 4M.

Observaciones: Solución muy estable, conteniendo 260 g de metal en el baño. Se consiguieron depósitos uniformes y finos para densidades de corriente que van desde 5mA/cm^2 hasta 70mA/cm^2 .

Como conclusión de estos resultados exploratorios, se puede decir que se encontraron grandes diferencias en las solubilidades y estabilidades de los baños, así como en la morfología de los depósitos. Desde el punto de vista de estabilidad de baño y calidad en el depósito, el electrolito perclorato dió en esta etapa los mejores resultados, lo cual originó que se estudiara más profundamente.

Después de la selección del baño de percloratos como el más adecuado, la próxima etapa estuvo dirigida al estudio de los efectos de parámetros tales como la proporción de metal en el baño, uso de aditivos y densidad de corriente, sobre la composición del depósito y sus relaciones corriente-potencial.

Se emplearon los aditivos resorcinol y pepsina ya que aparte de promover el cadmio en el depósito, tienen la ventaja de actuar como refinadores de grano y de mejorar la adherencia y por lo tanto de extender los valores de densidad de corriente hasta valores más altos, arriba de 100mA/cm^2 . Su uso resultó esencial para la obtención de los mejores resultados.

III.2.- Procedimiento Experimental

a).- Materias Primas

Se utilizaron los siguientes reactivos grado analítico para la preparación de los baños:

- 1.- Oxido de cadmio CdO
- 2.- Carbonato de plomo PbCO₃
- 3.- Acido perclórico HClO₄
- 4.- Resorcinol
- 5.- Pepsina

b).- Preparación de los Baños.

Se disolvió primero el PbCO₃, lentamente y con agitación intensa en una disolución de HClO₄ y H₂O, hasta su disolución total. Posteriormente se disolvió el CdO, agregándose lentamente y con agitación continua, incrementando paulatinamente la concentración de HClO₄, hasta la disolución total del CdO; completando al final la concentración requerida de HClO₄. Una vez disuelto el plomo y el cadmio se añadió [Resorcinol y Pepsina] con agitación. Todo esto a temperatura ambiente.

c).- Equipo y Condiciones de Depósito.

Para la construcción de las curvas de polarización se dispuso del siguiente equipo:

- a.- Potenciostato-Galvanostato PG/2EV. Marca Vimar.
 Voltaje de salida 30 volts.
 Corriente de salida 1 amp.
 Estabilidad 1 mV.
 Tiempo de respuesta 5 μ seg.
- b.- Graficador X-Y tipo 3036 Recorder marca: YEW Electronics.
- c.- Generador de barrido G.B. RTLDY. Chemical Electronics.

d.- Celda estándar de tres electrodos. Fig. 4

1.- Electrodo de trabajo:

- a) Sustrato de cobre
- b) Sustrato de acero al carbono

2.- Electrodo auxiliar: Electrodo de Platino

3.- Electrodo de referencia: Electrodo saturado de calomel.

Se utilizaron dos sustratos diferentes, uno ferroso y el otro no ferroso, ya que las aplicaciones de un material antifricción electrolítico puede recaer en cualquier sustrato.

d).- Análisis

Todos los análisis requeridos para el depósito se hicieron vía:

- a.- Fluorescencia de rayos "X"
- b.- Absorción atómica.

Para el análisis por fluorescencia se preparó una superficie depositada sobre la cual se hizo el análisis sin ningún tratamiento previo a la superficie del depósito.

Para el análisis por absorción atómica se depositó la aleación sobre laminillas de cobre previamente pesadas y una vez hecho el depósito se pesó nuevamente. Se disolvió la muestra con 5 ml. de HNO₃ y se prepararon soluciones de 1 a 3 ppm de cadmio y de 20 a 30 ppm para el caso del plomo.

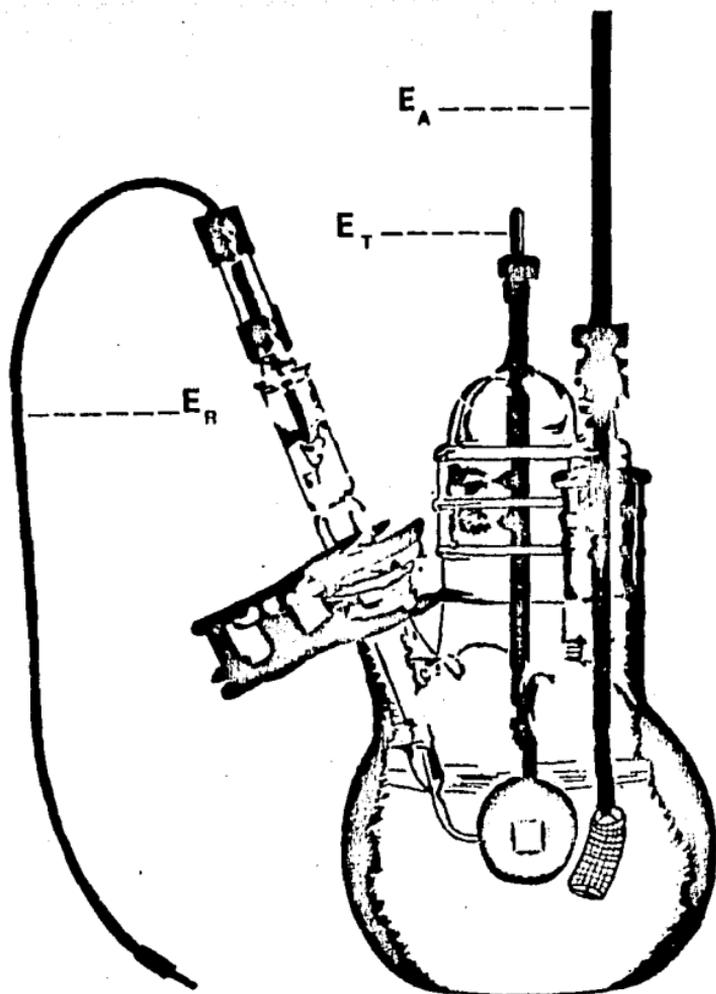


Fig.4 Celda estandar de tres electrodos

E_A = Electrodo auxiliar

E_T = Electrodo de trabajo

E_R = Electrodo de referencia

e).- Preparación Térmica de la Aleación Pb-Cd.

Se prepararon aleaciones térmicas de 100 g de peso, - en crisoles refractarios en una mufla eléctrica a 600°C. - Se utilizó carbonato de sodio como fundente y una capa de carbón sobre la muestra para evitar la rápida oxidación. Se vació la aleación en moldes de acero.

Para observación de la microestructura de las muestras, se pulieron a espejo en paño con alúmina de 0.3 micras, y se atacaron con una disolución de: CH_3COOH (98.5%) 75 ml.- y H_2O , (30%) 25 ml. durante 5 seg., utilizando un microscopio óptico para su análisis metalográfico.

La morfología de los depósitos se observó mediante un microscopio electrónico de barrido, sin ningún tratamiento superficial a los depósitos.

f).- Curvas de Polarización.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas (E-i), partiendo del potencial de reposo, con una velocidad de barrido de 50 mV/min., en un rango de 600 a 800 mV en - la dirección catódica, a temperatura ambiente (21°C) y sin agitación para los siguientes baños:

BAÑO ELEC- TROLITICO	COMPUESTO	COMO METAL			SUSTRATO
		g/l	M/l	%	
1	CdO HClO ₄	189.5 400.0	1.47	63.9	Cobre
2	CdO HClO ₄ RESORCINOL PEPSINA	189.5 400.0 10.0 1.0	1.47	63.9	cobre
3	PbCO ₃ HClO ₄	120.4 400.0	0.45	36.1	cobre
4	PbCO ₃ HClO ₄ RESORCINOL PEPSINA	120.4 400.0 10.0 1.0	0.45	36.1	cobre
5	CdO PbCO ₃ HClO ₄	189.5 120.4 400.0	1.47 0.45	63.9 36.1	cobre

BAÑO ELECTROLITICO	COMPUESTO	COMO METAL			SUSTRATO
		g/l	M/l	%	
6	CdO	189.5	1.47	63.9	Cobre
	PbCO ₃	120.4	0.45	36.1	
	HClO ₄	400.0			
	RESORCINOL	10.0			
	PEPSINA	1.0			
7	CdO	189.5	1.47	63.9	Acero al carbono
	PbCO ₃	120.4	0.45	36.1	
	HClO ₄	400.0			
8	CdO	189.5	1.47	63.9	acero al carbono
	PbCO ₃	120.4	0.45	36.1	
	HClO ₄	400.0			
	RESORCINOL	10.0			
	PEPSINA	1.0			
9	CdO	240.6	1.86	90.0	cobre
	HClO ₄	447.0			
10	CdO	240.6	1.86	90.0	cobre
	HClO ₄	447.0			
	RESORCINOL	10.0			
	PEPSINA	1.0			
11	PbCO ₃	30.0	0.1147	10.0	cobre

BAÑO ELEC- TROLITICO	COMPUESTO	COMO METAL			SUSTRATO
		g/l	M/l	%	
11	HClO ₄	447.0			
12	PbCO ₃ HClO ₄ RESORCINOL PEPSINA	30.0 447.0 10.0 1.0	0.1147	10.0	cobre
13	CdO PbCO ₃ HClO ₄	240.6 30.0 447.0	1.86 0.1147	90.0 10.0	cobre
14	CdO PbCO ₃ HClO ₄ RESORCINOL PEPSINA	240.6 30.0 447.0 10.0 1.0	1.86 0.1147	90.0 10.0	cobre
15	CdO HClO ₄ RESORCINOL PEPSINA	240.6 447.0 10.0 1.0	1.86	90.0	Acero al carbono
16	PbCO ₃ HClO ₄ RESORCINOL PEPSINA	30.0 447.0 10.0 1.0	0.1147	10.0	acero al carbono

BAÑO ELEC- TROLITICO	COMPUESTO	COMO METAL			SUSTRATO
		g/l	M/l	%	
17	CdO	240.6	1.86	90.0	acero al carbono
	PbCO ₃	30.0	0.1147	10.0	
	HClO ₄	447.0			
	RESORCINOL	10.0			
	PEPSINA	1.0			

CAPITULO IV

RESULTADOS

IV.1.- Curvas de Polarización de los Metales Originales

Es importante ante todo, obtener las curvas de polarización para cada metal individual ya que permite la predicción cualitativa de los efectos de las variables de depósito en la composición final. Las Fig. 5, 6, 8, y 9 muestran tales curvas.

El efecto del resorcinol y pepsina se manifiesta claramente en las curvas, permitiendo una deposición más fácil ya que el acercamiento sobre las curvas es mayor que sin dichos agentes aditivos.

IV.2.- Curvas E - log i para la Deposición de la Aleación

La mejor manera para comprender el valor del potencial catódico en la interpretación y explicación del fenómeno de la deposición de una aleación es comparar objetivamente las curvas típicas de deposición de los metales por separado con aquellas para la codeposición. Las Figuras 5, 6, 8, y 9, muestran este comportamiento.

IV.3.- Composición de la Aleación como Función de la Densidad de Corriente.

Es un hecho sabido que la composición del depósito depende de la concentración de Pb y Cd en el electrolito y de la densidad de corriente catódica empleada. La Figura 13 ilustra este comportamiento.

IV.4.- Relación de las Curvas E - log i de los Metales Depositados Individualmente con Aquellas Curvas Obtenidas de la Codeposición del Metal.

Las curvas de codeposición de los metales individuales requiere saber la composición del depósito y derivarse de la curva de la aleación general.

El procedimiento para obtener las relaciones verdaderas de densidad de corriente-potencial para la deposición de los metales individuales consiste en resolver la aleación de dos o más componentes de densidades de corriente parciales, una para cada metal. Para hacer ésto, se deberá saber la composición de la aleación, expresada en equivalentes, a lo largo del intervalo de densidad de corriente empleada. Asumiendo una eficiencia del 100%, la densidad de corriente parcial para cada metal se obtiene multiplicando la i de la aleación codepositada por la fracción del metal (expresada en equivalentes) del depósito. Fig. 14, Baño 14.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Relación E - i para el baño No. 1

Cd = 1.47 M
 HClO₄ = 4 M
 Sin Aditivos

E_T = Cobre E rep = + 0.090 mV
 E_A = Platino E inicial = + 100 mV
 E_R = Calomel V barrido = 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)	
+ 100	0	
+ 50	0.15	
0	0.15	
- 50	0.17	
- 100	0.18	E _T = ELECTRODO DE TRABAJO
- 150	0.18	E _A = ELECTRODO AUXILIAR
- 200	0.19	E _R = ELECTRODO DE REFERENCIA
- 250	0.20	E rep = POTENCIAL DE REPOSO
- 300	0.18	E inicial = POTENCIAL INICIAL
- 350	0.17	V Barrido = VELOCIDAD DE BARRIDO
- 400	0.77	
- 450	93.20	
- 500	107.99	
- 540	115.38	
- 600	539.94	
- 650	695.26	
- 700	858.00	
- 750	1057.69	

Relación E - i para el baño No. 2

Cd	=	1.47 M
HClO ₄	=	4 M
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T = Cu	E rep	= + 170 mV
E _A = Pt	E inicial	= + 200 mV
E _R = Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 200	0
+ 150	0.46
+ 100	0.57
+ 50	0.58
0	0.58
- 50	0.58
- 100	0.58
- 150	0.58
- 200	0.58
- 250	0.58
- 300	0.58
- 350	0.58
- 400	0.65
- 450	6.27
- 500	7.57
- 550	10.23
- 600	63.90
- 650	65.00

Relación E - i para el baño No. 3

Pb = 0.45 M

HClO₄ = 4 M

Sin Aditivos

E _T	= Cu	E rep	= + 66 mV
E _A	= Pt	E inicial	= +100 mV
E _R	= Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 100	0
+ 50	0.33
0	0.37
- 50	0.35
- 100	0.33
- 150	0.31
- 200	0.32
- 250	0.32
- 300	0.30
- 350	0.28
- 400	0.29
- 450	0.30
- 500	0.34
- 550	0.30
- 600	1.07
- 650	53.00
- 700	83.0
- 750	114.0
- 800	145.0
- 850	176.0
- 900	208.0

Relación E - i para el baño No. 4

Pb	=	0.45 M
HClO ₄	=	4 M
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T	=	Cu	E rep	=	+ 64 mV
E _A	=	Pt	E inicial	=	+ 100 mV
E _R	=	Calomel	V barrido	=	50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 100	0
+ 50	0.10
0	0.11
- 50	0.11
- 100	0.11
- 150	0.12
- 200	0.12
- 250	0.12
- 300	0.12
- 350	0.12
- 400	0.12
- 450	0.12
- 500	0.12
- 550	0.12
- 600	0.26
- 650	10.65
- 700	47.33
- 750	69.82
- 800	93.49
- 850	117.16

Relación E - i para el baño No. 5

Cd = 1.47 M

Pb = 0.45 M

HClO₄ = 4 M

Sin Aditivos

E _T	=	Cu	E rep	=	+ 120 mV
E _A	=	Pt	E inicial	=	+ 200 mV
E _R	=	Calomel	V barrido	=	50 mV/min

E (mV)	i (mA/cm ²)
--------	-------------------------

+ 100	0
+ 150	0.05
+ 100	0.06
+ 50	0.07
0	0.07
- 50	0.08
- 100	0.07
- 150	0.08
- 200	0.08
- 250	0.08
- 300	0.08
- 350	16.56
- 400	26.03
- 450	39.91
- 500	41.42
- 550	46.74
- 600	58.58
- 650	79.70
- 700	99.41
- 750	120.71

Relación E - i para el baño No. 6

Cd	=	1.47 M
Pb	=	0.45 M
HClO ₄	=	4 M
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T	=	Cu	E reposo	=	+	291 mV
E _A	=	Pt	E inicial	=	+	300 mV
E _R	=	Calome1	V barrido	=		50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 300	0
+ 250	0.00
+ 200	0.00
+ 150	0.02
+ 100	0.01
+ 50	0.02
0	0.02
- 50	0.02
- 100	0.01
- 150	0.02
- 200	9.76
- 250	20.71
- 300	30.77
- 350	36.68
- 400	38.46
- 450	39.64
- 500	44.97
- 550	63.02
- 600	89.64
- 650	119.52

Relación E - i para el baño No.7

Cd = 1.47 M
 Pb = 0.45 M
 HClO₄ = 4.0 M

Sin Aditivos

E_T = Acero al Carbono E rep = - 318 mV
 E_A = Pt E inicial = - 300 mV
 E_R = Calomel V barrido = 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
- 300	0
- 350	12.0
- 400	40.0
- 450	58.0
- 500	68.0
- 550	76.0
- 600	132.0

Relación E - i para el baño No. 8

Cd = 1.47 M
 Pb = 0.45 M
 HClO₄ = 4.0 M
 Resorcinol = 10 g/l
 Pepsina = 1 g/l

E_T = Acero al Carbono E rep = - 330 mV
 E_A = Pt E inicial = - 300 mV
 E_R = Calomel V barrido = 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
- 300	0
- 350	0.0
- 400	6.0
- 450	20.0
- 500	36.0
- 550	48.0
- 600	58.0
- 650	64.0
- 700	76.0
- 750	104.0

Relación E - i para el baño No. 9

Cd = 1.86 M

HClO₄ = 4.47 M

Sin Aditivos

E _T = Cobre	E rep	= + 121 mV
E _A = Pt	E inicial	= + 150 mV
E _R = Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 150	0
+ 100	0.10
+ 50	0.32
0	0.40
- 50	0.25
- 100	0.17
- 150	0.14
- 200	0.13
- 250	0.13
- 300	0.12
- 350	0.12
- 400	0.12
- 450	0.12
- 500	0.11
- 550	0.14
- 600	18.88
- 650	41.42
- 700	64.32
- 750	88.05
- 800	112.43
- 850	137.28
- 900	162.13

Relación E - i para el baño No. 10

Cd	=	1.86 M
HClO ₄	=	4.47 M
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T = Cobre	E rep	= + 130 mV
E _A = Pt	E inicial	= + 150 mV
E _R = Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 150	0
+ 100	0.02
+ 50	0.04
0	0.04
- 50	0.05
- 100	0.05
- 150	0.05
- 200	0.06
- 250	0.06
- 300	0.05
- 350	0.04
- 400	0.03
- 450	0.03
- 500	0.04
- 550	0.58
- 600	16.86
- 650	37.45
- 700	57.51
- 750	76.15
- 800	95.97
- 850	114.79
- 900	139.64
- 950	146.15

Relación E - i para el baño No. 11

Pb	=	0.1147
HClO ₄	=	4.47
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T = Cobre	E rep	= + 50 mV
E _A = pH	E inicial	= + 50 mV
E _R = Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 50	0
0	0.02
- 50	0.03
- 100	0.03
- 150	0.03
- 200	0.03
- 250	0.03
- 300	0.02
- 350	0.02
- 400	0.03
- 450	2.85
- 500	7.69
- 550	10.82
- 600	11.83
- 650	12.36
- 700	12.78
- 750	13.96
- 800	20.71
- 850	47.15

Relación E - i para el baño No. 12

Pb = 0.1147 M

HClO₄ = 4.47 M

Sin Aditivos

E_T = CobreE_A = PtE_R = Calomel

E rep = + 53 mV

E inicial = + 100 mV

V barrido = 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 100	0
+ 50	0.0
0	0.03
- 50	0.05
- 100	0.04
- 150	0.03
- 200	0.03
- 250	0.04
- 300	0.03
- 400	0.03
- 450	11.00
- 500	12.31
- 550	12.66
- 600	13.25
- 650	26.39
- 700	60.35

Relación E - i para el baño No: 13

Cd = 1.86 M
 Pb = 0.1147 M
 HClO₄ = 4.47 M

Sin Aditivos

E_T = Cobre E rep = + 121 mV
 E_A = Pt E inicial = + 121 mV
 E_R = Calomel V barrido = 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 121	0
+ 100	0.01
+ 50	0.03
0	0.03
- 50	0.03
- 100	0.03
- 150	0.03
- 200	0.02
- 250	0.02
- 300	0.02
- 350	5.44
- 400	6.90
- 450	7.08
- 500	7.18
- 550	19.82
- 600	110.65

Relación E - i para el baño No. 14

Cd	=	1.86 M
Pb	=	0.1147 M
HClO ₄	=	4.47 M
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T = Cobre	E rep	= + 121 mV
E _A = Pt	E inicial	= + 121 mV
E _R = Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
+ 121	0
+ 100	0.0
+ 50	0.02
0	0.02
- 50	0.02
- 100	0.02
- 150	0.02
- 200	0.02
- 250	0.02
- 300	0.01
- 350	1.18
- 400	3.41
- 450	5.76
- 500	6.69
- 550	7.14
- 600	16.44
- 650	35.56
- 700	58.99
- 750	85.50
- 800	118.28

Relación E - i para el baño No. 15

Cd	=	1.86	M
HClO ₄	=	4.47	M
Resorcinol	=	10	g/l
Pepsina	=	1	g/l

E _T = Acero al carbono	E reposo =	- 380 mV
E _A = Pt	E inicial =	- 380 mV
E _R = Calomel	V barrido =	50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
- 380	0.0
- 400	0.01
- 450	0.03
- 500	0.03
- 550	0.10
- 600	0.53
- 650	26.06
- 700	53.57
- 750	76.08
- 800	98.82
- 850	123.89
- 900	151.17
- 950	179.90
- 1000	212.01
- 1050	246.23
- 1100	283.94
- 1150	328.30
- 1200	380.43

Relación E - i Para el baño No. 16

Pb	=	0.1147	M
HClO ₄	=	4.47	M
Resorcinol	=	10	g/l
Pepsina	=	1	g/l

E _T = Acero al carbono	E rep	=	- 389 mV
E _A = Platino	E inicial	=	- 350 mV
E _R = Calomel	V barrido	=	50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
- 350	0
- 400	0.03
- 450	0.50
- 500	0.83
- 550	1.92
- 600	6.02
- 650	8.84
- 700	11.63
- 750	12.75
- 800	13.60
- 850	17.38
- 900	72.54
- 950	144.30
- 1000	199.20
- 1050	255.10

Relación E - i para el baño No. 17

Pb	=	0.1147 M
Cd	=	1.86 M
HClO ₄	=	4.47 M
Resorcinol	=	10 g/l
Pepsina	=	1 g/l

E _T = Acero al carbono	E rep	= - 291 mV
E _A = Platino	E inicial	= - 275 mV
E _R = Calomel	V barrido	= 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
- 275	0
- 300	0.0
- 350	0.02
- 400	1.24
- 450	2.86
- 500	5.55
- 550	6.93
- 600	10.05
- 650	35.71
- 700	81.74
- 750	135.10
- 800	203.97
- 850	320.54

Relación E - i, para la descarga de H₂ sobre depósito de Cd, en solución de HClO₄ 4.47 M.

E _T	= Depósito de Cd	E rep	= - 879 mV
E _A	= Electrodo de Platino	E inicial	= - 900 mV
E _R	= Calomel	V barrido	= 80 mV/min.

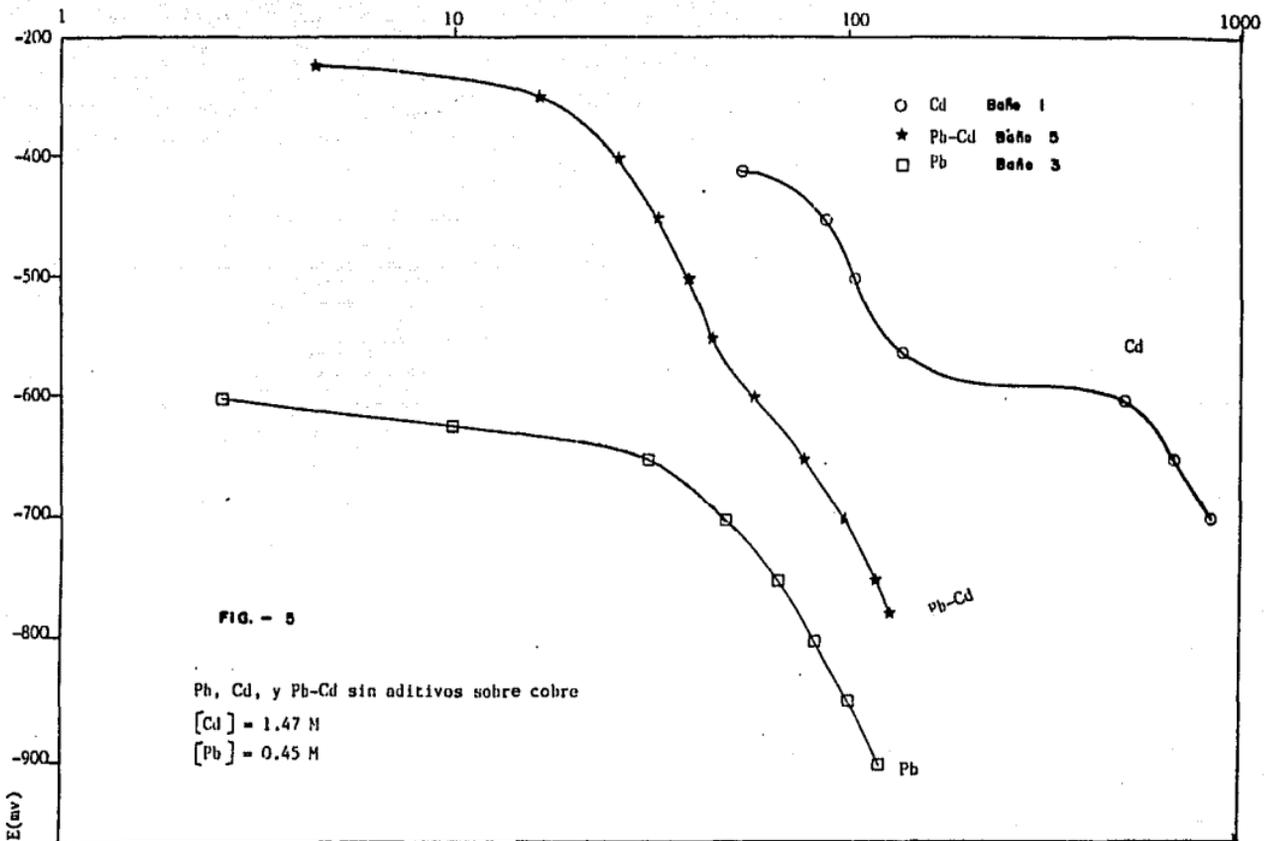
E (mV)	i (mA/cm ²)
- 900	0.36
- 950	0.66
- 1000	1.83
- 1050	2.78
- 1100	3.19
- 1150	4.43
- 1200	7.1
- 1250	14.14
- 1300	32.54

Relación $E - i$ para la descarga de H_2 , sobre depósito de Pb, en solución de $HClO_4$ 4.47 M

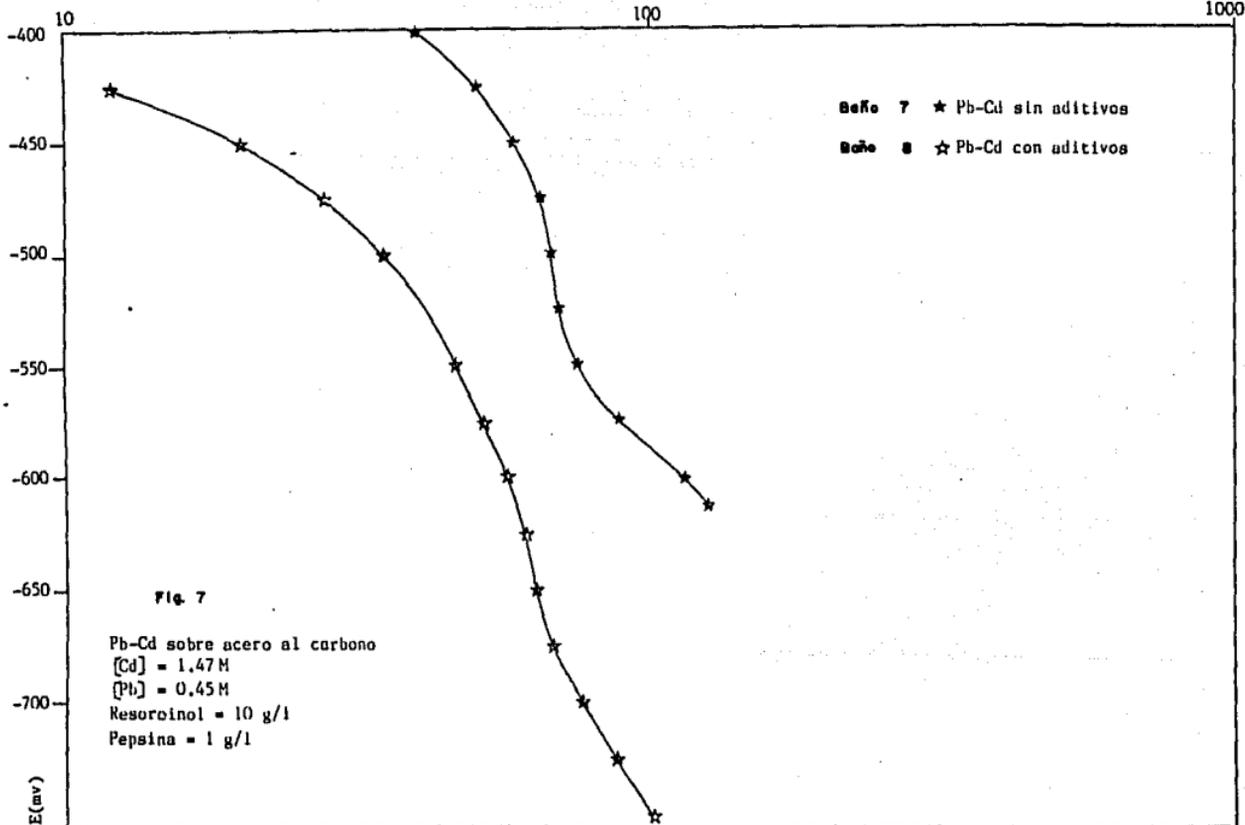
E_T = Depósito de Pb E_{rep} = - 587 mV
 E_A = Electrodo de platino $E_{inicial}$ = - 600 mV
 E_R = Calomel $V_{barrido}$ = 50 mV/min.

E (mV)	i (mA/cm ²)
- 600	- 3.2
- 650	- 4.09
- 700	-11.94
- 750	-31.0
- 800	-63.5
- 850	-108.0
- 900	-174.6
- 950	-275.0

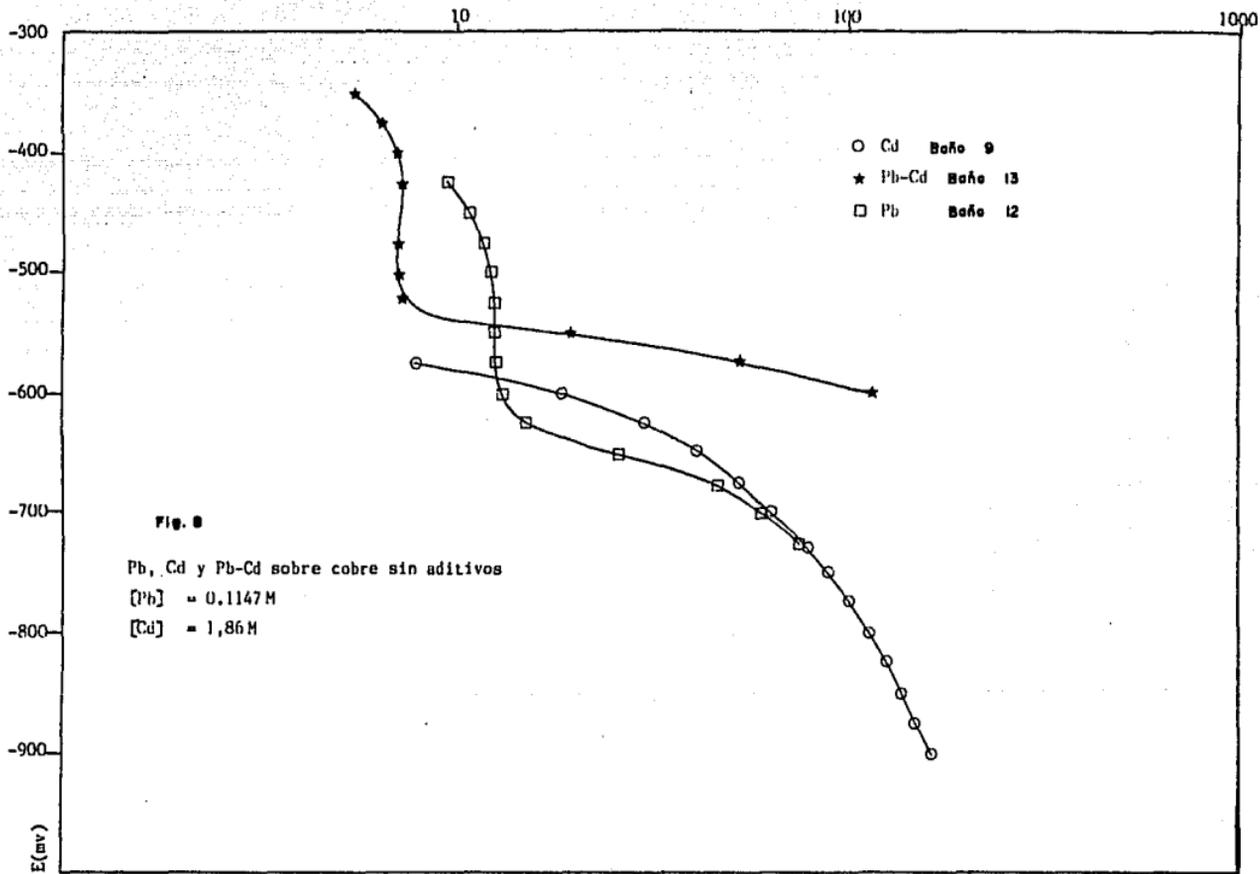
$\text{Log } I \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$



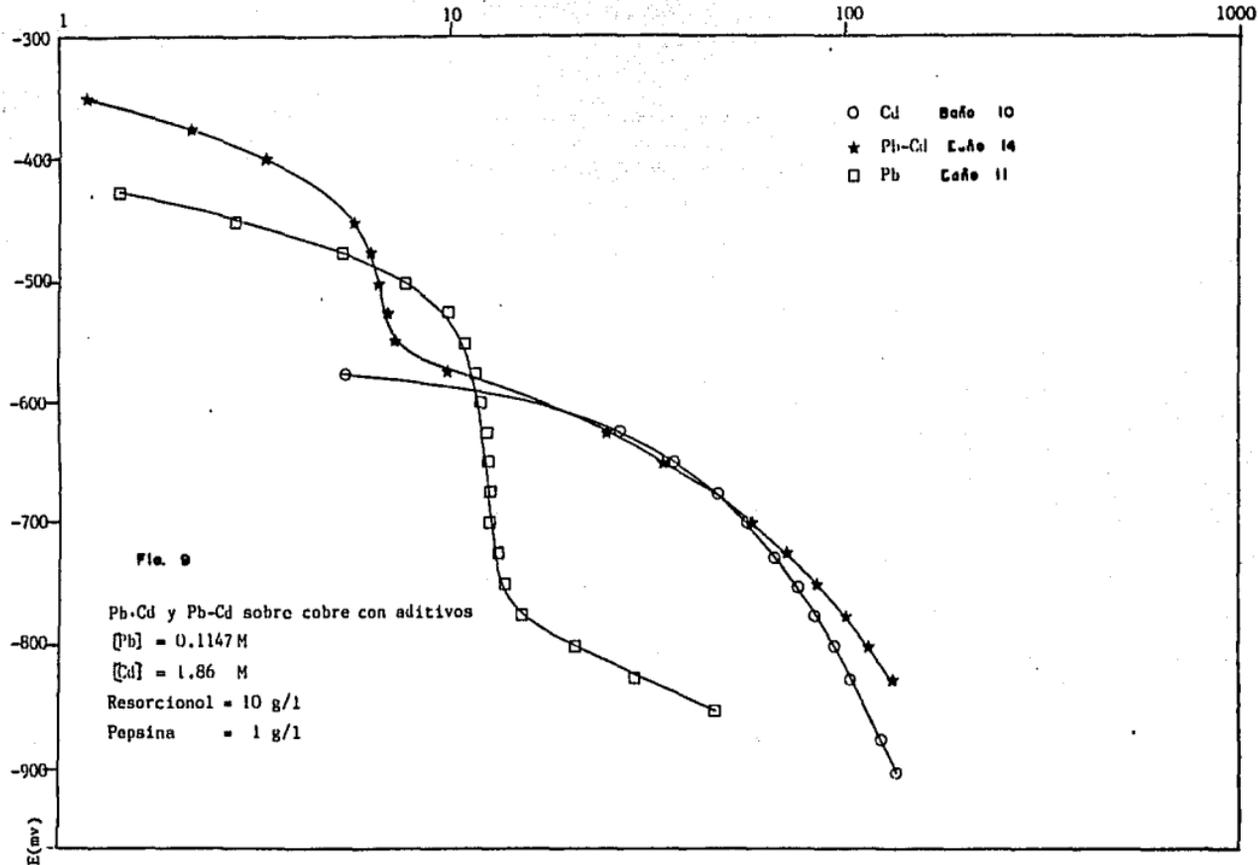
Log $i \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$



$\text{Log } I \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$



Log $i \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$

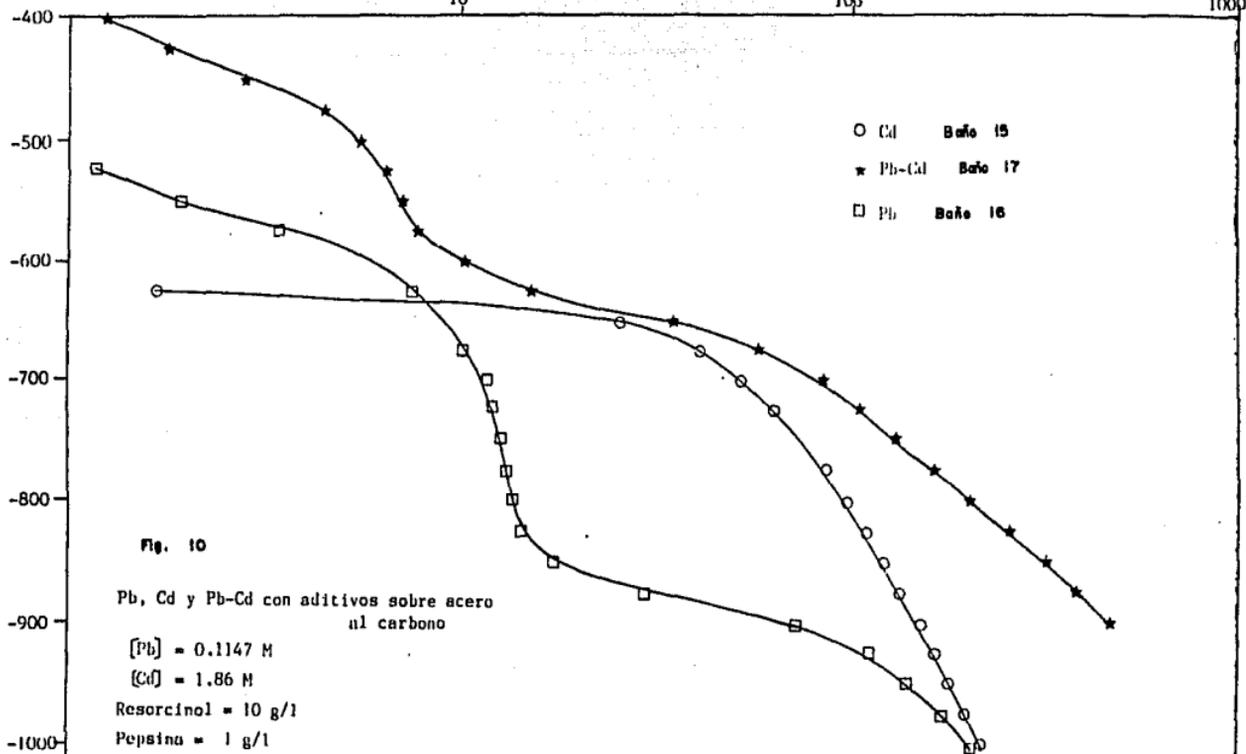


$\text{Log } i \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)$

10

100

1000



MUESTRA	Pb+Cd		TIEMPO (min.)	$\frac{mA}{cm^2}$	ANALISIS QUIMICO (mg)			(mg) Pb+Cd	% Cd	% Pb
	PESO DEL DEPOSITO (mg)	PESO DEL COBRE (mg)			Cu	Pb	Cd			
1	12.45	124.0	15:00	6.3	128.5	9.5	2.4	11.9	20.0	80.0
2	17.15	124.7	15:00	9.8	128.5	12.0	4.5	16.5	27.3	72.7
3	25.02	134.1	10:00	25.0	140.0	9.0	3.3	12.3	26.8	73.2
4	32.3	140.7	10:00	35.6	137.0	14.0	14.5	28.5	59.2	40.8
5	29.55	264.2	6:48	58.9	131.0	10.0	12.1	22.1	54.8	45.2
6	32.35	136.0	5:00	85.5	120.5	9.75	22.0	31.75	69.3	30.7
7	34.75	144.	4:00	118	147.5	9.5	23.8	33.0	72.1	27.9
8	32.35	137.2	3:03	137.0	141.0	8.0	20.0	28.0	71.4	28.6

Fig.11 . Resultados de análisis químicos en depósitos Pb-Cd obtenidos con el baño 14,
(Cd)=1.86 M, (Pb)=0.1147 M, (HClO₄)=4.47 M, Resorcinol 10 g/l, Pepsina 1 g/l.

E (mV)	$I \frac{mA}{0.12}$	g Cd	g Pb	Equivalentes de Cadmio.	Equivalentes de Pb.	%eqCd	%eqPb	iCd	iPb
- 475	6.3	0.0024	0.0095	4.27×10^{-5}	9.17×10^{-5}	32	68	2.016	4.234
- 575	9.8	0.0045	0.012	8.0×10^{-5}	1.16×10^{-4}	40.8	59.2	3.9934	5.8016
- 625	25.0	0.0033	0.009	5.87×10^{-5}	9.68×10^{-5}	40.3	59.7	10.075	14.925
- 650	35.6	0.0145	0.014	2.59×10^{-4}	1.35×10^{-4}	65.6	34.4	23.3556	12.2464
- 675	59.9	0.0121	0.010	2.15×10^{-4}	9.65×10^{-5}	69.0	31.0	40.641	18.259
- 750	85.5	0.022	0.00975	3.91×10^{-4}	4.41×10^{-5}	80.6	19.4	68.913	16.587
- 800	118	0.0239	0.0095	4.23×10^{-4}	9.17×10^{-5}	82.2	17.8	96.996	21.004
- 825	137.0	0.020	0.0030	3.55×10^{-4}	7.72×10^{-5}	82.1	17.9	112.447	24.523

Fig.12. Corrientes parciales de Pb y Cd calculados a partir de los datos de corriente obtenidos para la aleación Pb - Cd, del baño I4.

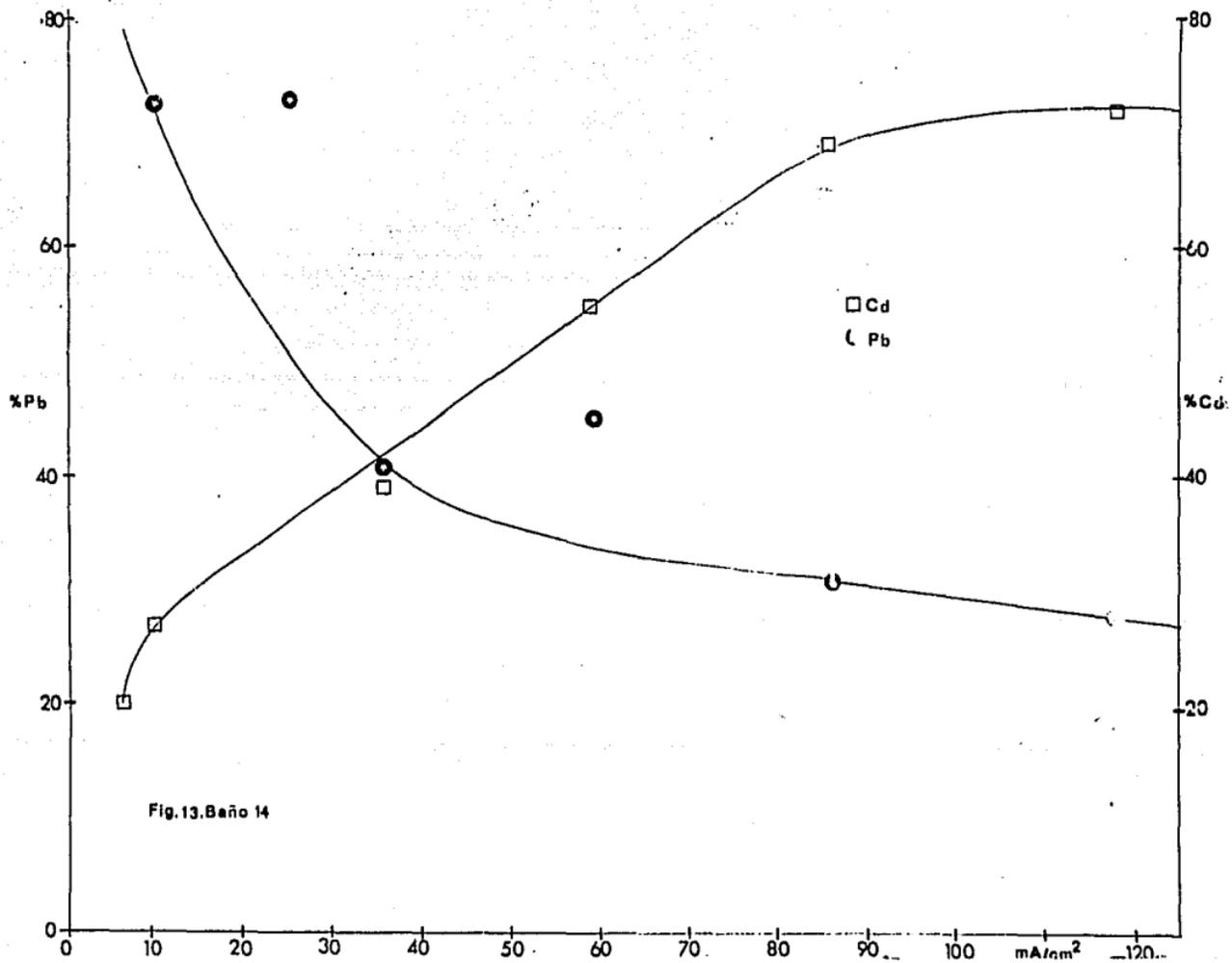
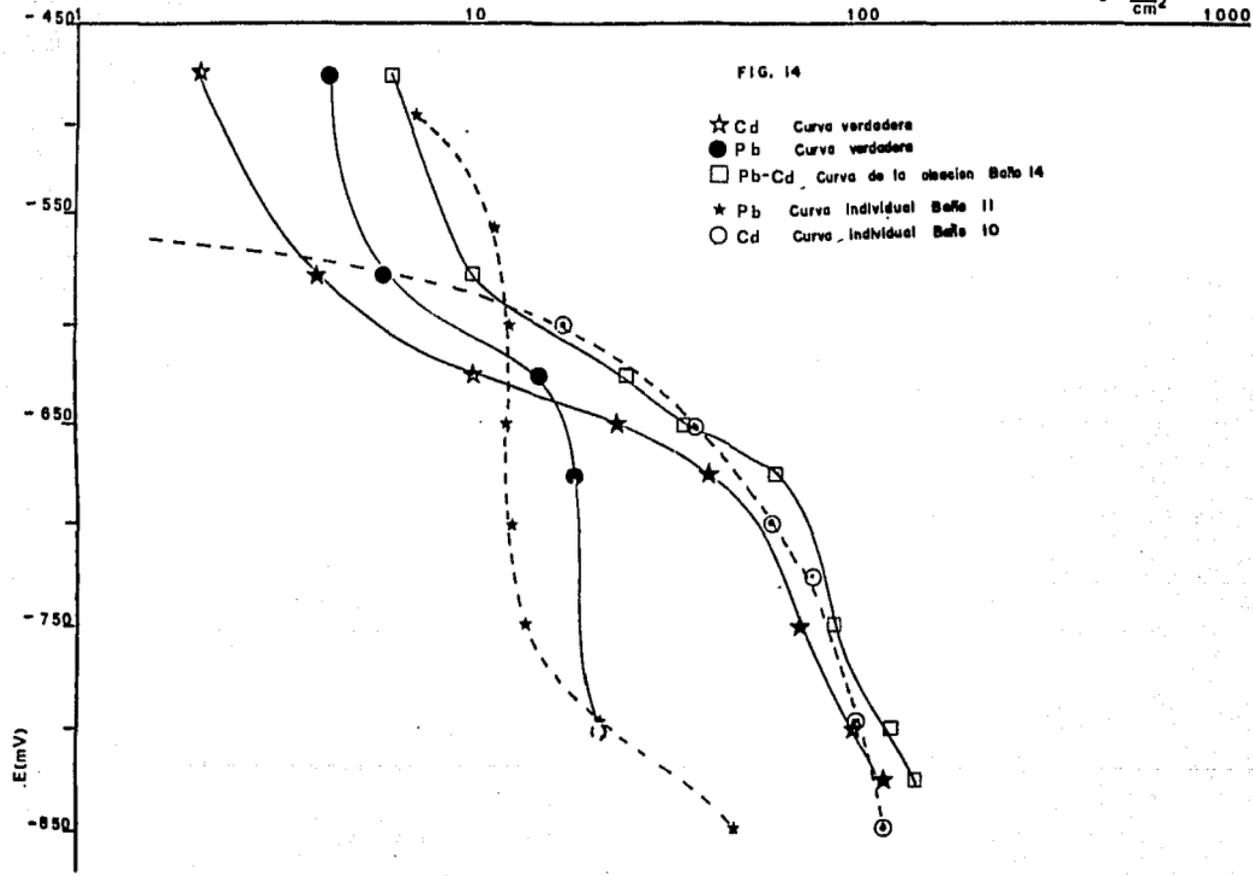


Fig.13. Baño 14



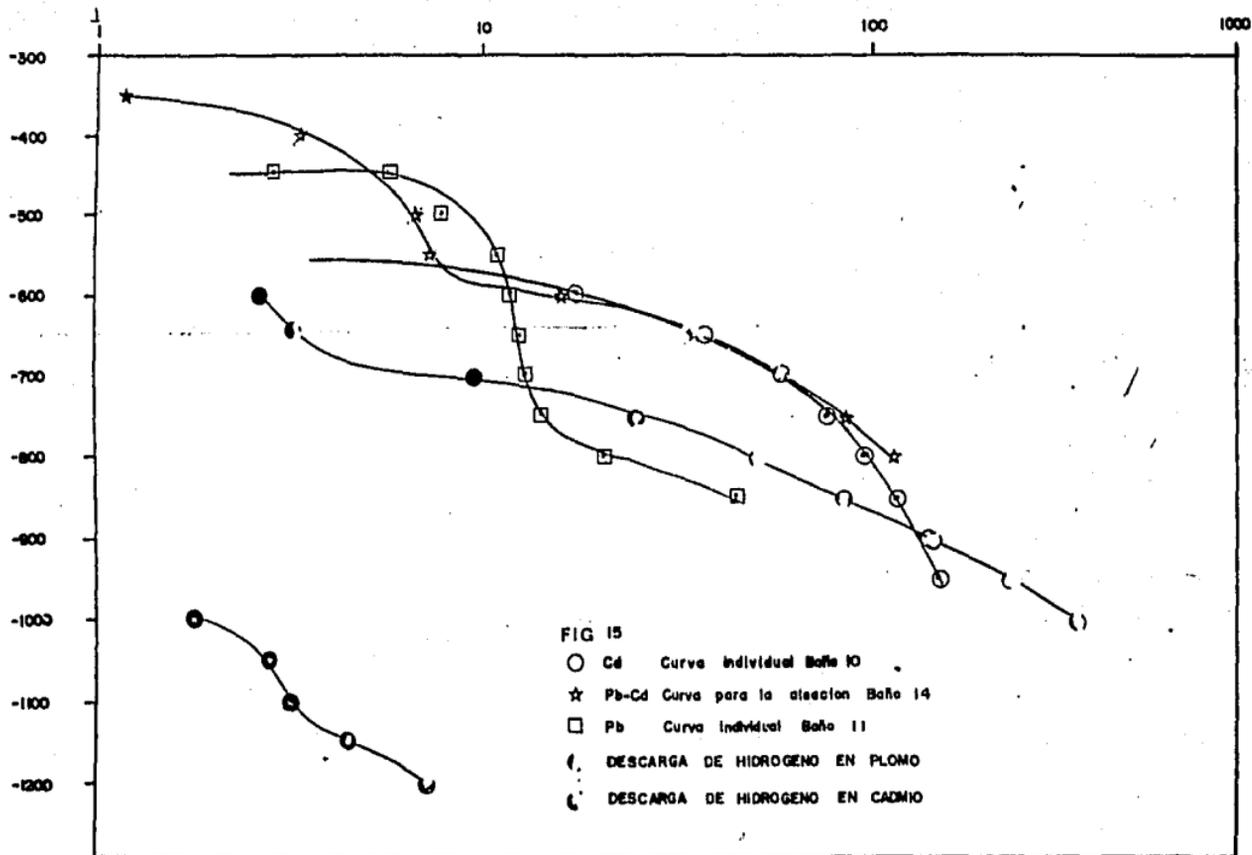


FIG 15

- Cd Curva individual Baño 10
- ☆ Pb-Cd Curva para la asecion Baño 14
- Pb Curva individual Baño 11
- ⊖ DESCARGA DE HIDROGENO EN PLOMO
- DESCARGA DE HIDROGENO EN CADMIO

IV.5.- Estudio Físico de la Aleación Obtenida

Es necesario caracterizar metalográficamente a la aleación para establecer su uso como material antifricción.

Los metales antifricción consisten en cristales duros embebidos en una matriz suave y caen en dos tipos diferentes: aquellos de base estaño y los de base plomo. Los cristales duros reciben la carga y resisten a la abrasión, mientras que la matriz proporciona la plasticidad adecuada. Una aleación plomo-cadmio con contenidos de cadmio alrededor de 20% cae en la categoría de metales antifricción eutécticos base plomo. En este caso, el eutéctico está constituido de finas partículas de solución sólida y cadmio. Ver Fig. 23.

Un exámen metalográfico de la aleación no dió mucha información acerca de su estructura. Esta es similar a la obtenida de los metales individuales ya que su grano es más pequeño que los de una aleación térmica.

Fases individuales no pudieron ser resueltas después de su deposición. Esto está en contraste con la microestructura de las aleaciones térmicamente preparadas en donde se observan claramente dos fases visibles al microscopio. La aleación electrodepositada posee una estructura últrafina. (Figuras 20 y 21). Sin embargo, debido al hecho de que una aleación electrodepositada no se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico y que la electrocristalización toma lugar en solución acuosa a temperatura ambiente, muy por abajo de las temperaturas en donde ocurre la difusión, parece ser imposible que las fases presentes en los electrodeósitos -

de Pb-Cd corresponden a aquellas de las aleaciones térmicas. La precipitación de una segunda fase (eutéctico) no ocurre a temperatura ambiente debido a la falta de movilidad de los átomos a esa temperatura. Esto se demuestra por la aplicación de un tratamiento térmico a la aleación obtenida por electrodeposito, Figura 21, - donde después de haberse recocado, muestra crecimiento de una de las fases.

Se sugiere que las aleaciones electrolíticas del tipo Pb-Cd existen en un estado metaestable y que pueden ser llevadas a un equilibrio termodinámico por un tratamiento térmico adecuado, esperando paralelamente, un cambio en propiedades mecánicas. Esto es debido a que, después de la recristalización vía térmica, se espera una mayor homogeneidad y tamaño de grano más pequeño - que el encontrado en aleaciones térmicas correspondientes. Esto impartiría indudablemente mejores propiedades antifricción a estas aleaciones.

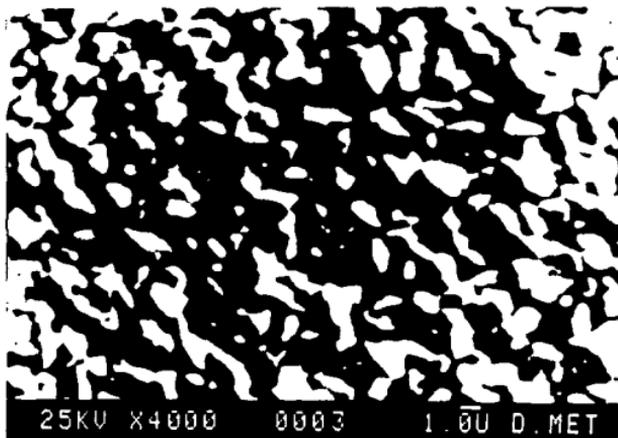


Fig. 16 Estructura de un depósito Pb-Cd con aditivos.
Vista en el microscopio electrónico a 4000 aumentos.

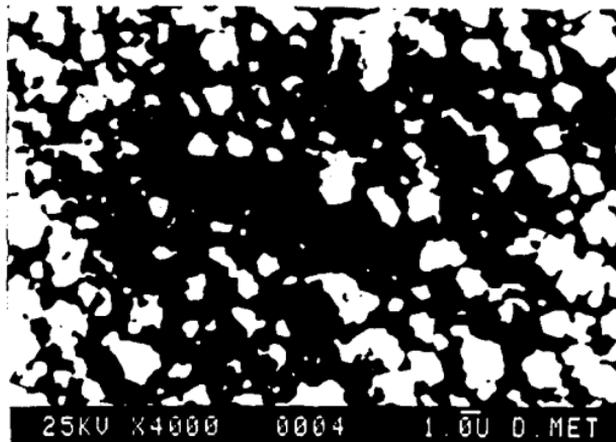


Fig. 17 Estructura del depósito Pb-Cd sin Aditivos.
Vista en el microscopio electrónico a 4000 aumentos.



Fig. 18 Depósito de Cd puro, 27.9 mA/cm², 15 min. 300 X.
 Atacada con CH₃COOH 75 ml, H₂O₂(30%) 25 ml, 5 seg.
 [Cd]=1.86 M, [HClO₄]=4.47 M, Resorcinol 10 g/l,
 Pepsina 1 g/l.

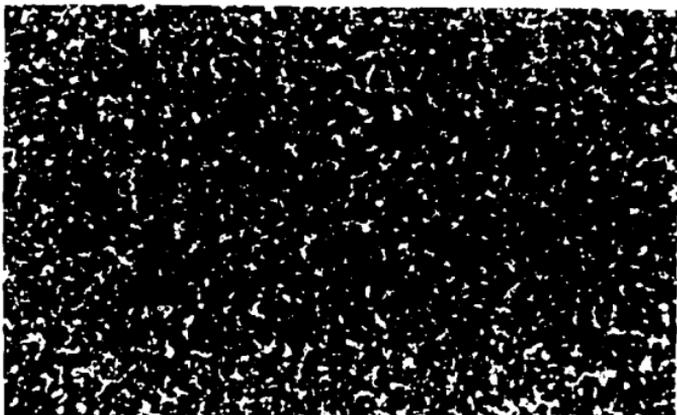


Fig. 19 Depósito de Pb puro, 12.87 mA/cm², 15 min. 300 x
 Atacada con CH₃COOH 75 ml, H₂O₂(30%), 25 ml, 5 seg.
 [Pb]=0.1147 M, [HClO₄]= 4.47 M, Resorcinol = 10 g/l
 Pepsina = 1 g/l.

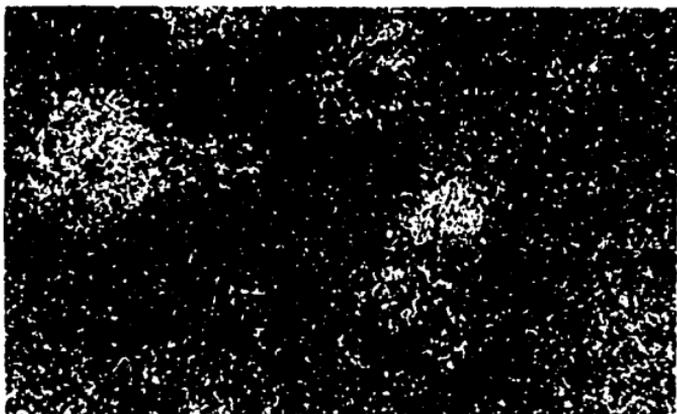


Fig. 20 Depósito Pb-Cd con aditivos. 9.88 mA/cm², 15 min. 300 X. Atacada con CH₃COOH 75 ml, H₂O₂ (30%), 25 ml, 5 seg. [Cd]=1.86 M, [Pb]=0.1147 M, [HClO₄]=4.47 M, Resorcinol= 10 g/l, Pepsina 1 g/l.

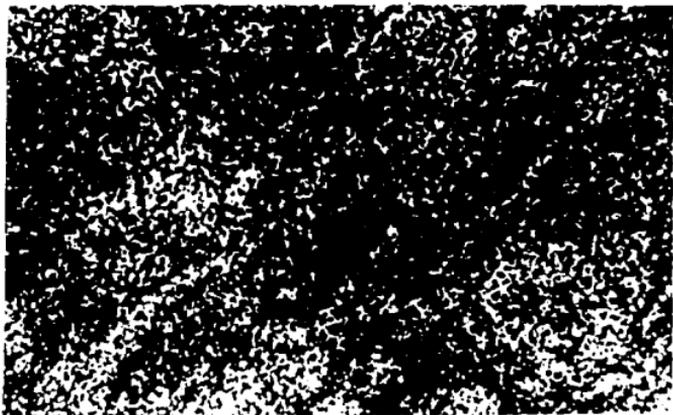


Fig. 21 Depósito Pb-Cd con aditivos. 9.88 mA/cm², 15 min. 300 X. Atacada con CH₃COOH 75 ml, H₂O₂ (30%), 25 ml, 5 seg. Ebullición a 200°C. [Cd]=1.86 M, [Pb]=0.1147 M, [HClO₄]=4.47 M, Resorcinol=10 g/l, Pepsina = 1 g/l.

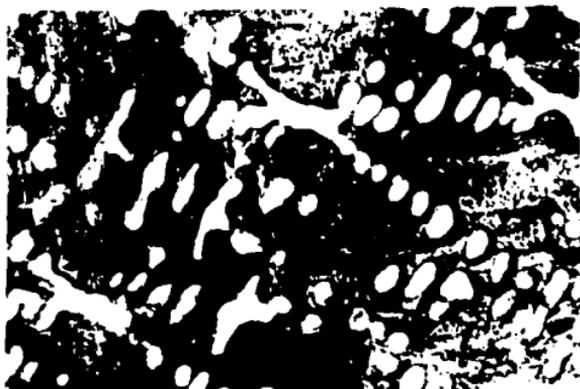


Fig. 22. Aleación térmica Pb-Cd (Pb=83.35%, Cd=14.65
Recocida 1 hr. a 200°C. 75X. Atacada con
 CH_3COOH 75 ml, H_2O_2 (30%) 25 ml. 5 seg.

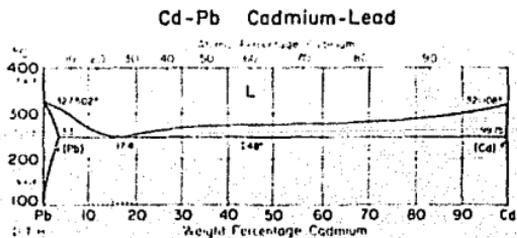


Fig. 23. Diagrama de Fases de la aleación Pb-Cd.

DISCUSION

De la experiencia adquirida a través del estudio electroquímico, para desarrollar una aleación antifricción Pb-Cd, se pueden hacer las siguientes observaciones generales:

- El propósito de la variación de la concentración relativa de plomo y cadmio en la solución en los dos baños desarrollados y estudiados en este proyecto ($[Cd]=1.47M-[Pb]=0.45M$) y ($[Cd]=1.86M-[Pb]=0.1147M$) fue solamente con el fin de regular ampliamente la composición de la aleación. Sin embargo, a pesar de conseguir este objetivo, fue evidente que el baño que prometía más en cuanto a composición del depósito, adherencia, dureza y composición era el baño que contenía $[Cd]=1.86M - Pb=0.1147 M$. La aleación resultante conteniendo entre un 20 y un 80% de Cd, con las características fisicoquímicas de una aleación antifricción, y obtenida de este último baño, es el que aquí se propone.

Sin dejar pasar por alto el efecto que ejerce el contenido de cadmio en el baño sobre la conducta electroquímica del depósito de la aleación, podemos observar de las Figuras 6 y 9 las conductas para las aleaciones de Pb-Cd obtenidas en baños conteniendo $Cd=1.47 M$ y $Cd=1.86 M$ respectivamente, en presencia de aditivos y sobre un sustrato de cobre. Existe una desviación en el potencial en la dirección negativa al aumentar el contenido de cadmio en la solución. Esto es, el sistema Pb-Cd se prolonga más al haber mayor cantidad de cadmio metálico en solución.

- El empleo de sustratos diferentes como el de cobre y acero al carbono que aquí se usaron, fue con el propósito de evaluar las propiedades físicas del depósito sobre estos sustratos. Se puede decir que son buenas y similares para ambos metales.

CAPITULO V.

Por lo que respecta a su conducta electroquímica, se puede decir de que a pesar de que se emplearon cobre y acero bajo carbono como sustratos, el depósito de las primeras monocapas de metal Pb ó Cd o de la aleación Pb-Cd, hace desaparecer por completo la conducta característica, que le impartía un sustrato diferente. De aquí que las conductas electroquímicas de deposición para Pb, Cd y la aleación Pb-Cd sean muy similares para ambos sustratos bajo las mismas condiciones. Esto se puede observar en las Figuras 9 y 10. Tal vez, la conducta de polarización de tanto los metales Pb y Cd individuales como de la aleación sobre cobre sean ligeramente más noble al inicio del depósito, ya que por la nobleza del mismo sustrato hace que los potenciales de deposición sean más positivos.

Sin embargo, y como se dijo arriba, esta diferencia desaparece tan pronto el electrodo se recubre de los metales o aleación aquí estudiados.

- El empleo de los aditivos orgánicos, resorcinol y pepsina en la concentración de 10 g/l y 1 g/l respectivamente, fue con el propósito de mejorar el depósito de la aleación a través de un incremento en la polarización del sistema. Aparte de promover favorablemente al cadmio en el depósito, estos aditivos tienen la ventaja de ser refinadores de grano y de mejorar la adherencia, extendiendo con ésto las densidades de corriente prácticas a valores más altos. Para densidades de corriente altas, 80 mA/cm² y mayores, no hubo evidencia de la formación de dendritas en los bordes del depósito, como los observados cuando no se emplearon aditivos algunos. Por esto, el uso de ellos se considera esencial para obtener los resultados óptimos.

El efecto polarizador de la pepsina y el resorcinol se ponen claramente de manifiesto en las curvas de deposición de los metales Pb y Cd

depositados individualmente sobre cobre (Figuras 5 y 6), permitiendo una codeposición más fácil ya que permiten un acercamiento mayor de dichas curvas.

El efecto de estos aditivos en la codeposición de Pb-Cd se evidencia en la Figura 7.

Composición de la Aleación como Función de la Densidad de Corriente.

Tal y como se observa en las Figuras 8, 9 y 10, la forma peculiar de las curvas de polarización para la depositación individual de los metales Pb y Cd en todos estos casos indican una polarización más acusada para el depósito del metal más noble, Pb, en este caso, el cual es el que se encuentra en una concentración más baja en el baño. Para estos casos, se observa de las curvas que la depositación del plomo está controlada fuertemente por un proceso límite de transporte de iones Pb hacia el cátodo, definiéndose claramente una corriente límite, la cual se sitúa alrededor de los 10 mA/cm^2 . Este no es el caso para el cadmio, el cual en su alta concentración en el baño no presenta estos problemas difusionales sino hasta densidades de corriente muy elevadas (100 mA/cm^2) que es donde comienza a manifestarse una limitante de transporte por medio de un abatimiento en el potencial catódico. Aún así, y a pesar de que el Pb es el metal más noble, su curva de polarización cruza tempranamente a la curva de polarización del cadmio, infiriéndose de esto que para densidades de corriente arriba de los 10 mA/cm^2 , la velocidad de depósito del metal más noble se encuentra cerca, o bien, definitivamente limitado, a su valor de corriente límite que la velocidad del metal menos noble. Un aumento en

la densidad de corriente, por lo tanto, deberá de ser causado principalmente por un aumento en la velocidad de deposición del metal menos noble.

La Figura 13 muestra como el contenido de cadmio en la aleación aumenta con la densidad de corriente. Asimismo se muestra la disminución correspondiente de Pb en el depósito. Puede observarse que la composición de Cd en el depósito tiende a una composición límite aproximada a 70% para valores mayores de 100 mA/cm^2 . Esta conducta coincide con la información contenida en las Figuras 8, 9 y 10, las cuales nos muestran, tal y como se explicó arriba, una tendencia de limitarse en la velocidad de depósito de cadmio, debido a problemas difusionales.

Incrementos experimentales en la densidad de corriente, después de los valores límites de densidad de corriente para Pb y Cd, pueden estar relacionadas con el desprendimiento de Hidrógeno. Medidas del desprendimiento de este gas se analizaron más adelante ya que este fenómeno afectaría particularmente las curvas de codeposición de los metales individuales derivadas de la curva de polarización de la aleación, cuando se asume que la eficiencia faradaica con respecto a la deposición metálica es 100%.

Relación E-log i para la Deposición de los Metales Individuales y la aleación.

Una inspección de las Figuras 5, 6, 8, 9, y 10, muestran que no existe una relación uniforme entre la posición de las curvas de los metales individuales y la de la curva para la depositación de la aleación. La curva de la aleación puede caer entre las curvas de los metales individuales, Figura 5. A veces la curva del depósito de la aleación corta la

curva de algunos de los metales individuales y cae parcialmente entre las curvas y parcialmente hacia la derecha de ellas, Figuras 8 y 9. Otras veces la curva se sitúa a la derecha de las curvas individuales, Figuras 6 y 10.

Lo anterior demuestra que la predicción de la forma y posición de la curva de la aleación a partir de la de los metales individuales no puede ser hecha.

La posición de la curva de la aleación entre las curvas de los metales, Figura 5, indica que la codeposición ha permitido al metal menos noble (Cd) depositar a potenciales más positivos y ha causado una polarización mayor al metal más noble (Pb). En cambio, cuando la curva de la aleación se encuentra hacia la derecha de las curvas de ambos metales individuales, Figuras 6 y 10, indica que este fenómeno pudo haber sido causado por una disminución en la energía libre que ocurre durante la formación de una solución sólida (ver apéndice). La aleación de plomo-cadmio aquí desarrollada, es una solución sólida de cadmio en plomo de acuerdo a consideraciones metalúrgicas.

Relación E - log i de los Metales Individuales comparada con las curvas de los metales derivadas de la curva de polarización de la aleación.

Asumiendo un 100% de eficiencia faradaica para la depositación de los metales que constituyen la aleación Pb-Cd y para la depositación de la misma aleación, se presentan en la Figura 14, las relaciones E-log i para los depósitos individuales de Pb y Cd como líneas punteadas y las curvas E-log i de los mismos metales pero derivadas de la curva de polarización.

zación para la aleación Pb-Cd como líneas sólidas.

Una comparación de las curvas verdaderas E-log i para plomo y cadmio en el depósito con las curvas correspondientes para su depositación individual, muestra que la codepositación ha desviado el potencial del cadmio en la dirección negativa y, a su vez, el potencial del plomo ha sido desviado ligeramente en la dirección positiva para potenciales catódicos más negativos que - 600 mV.

Lo anterior indica que el depósito de cadmio en la aleación es más susceptible a ser interferido por otras especies iónicas en solución que en el caso del plomo.

Desprendimiento de Hidrógeno sobre el Sistema Considerado.

Con el fin de asegurar que la eficiencia faradaica para la codepositación de los metales Pb-Cd era del 100%, se ensayaron conductas de polarización de la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno sobre Pb y Cd. Para estos estudios se utilizó exclusivamente el mismo ácido a la concentración nominal, sin la presencia de iones Pb y Cd en el baño. Los resultados se dan en la Figura 15. En esta misma gráfica se incluyen las relaciones E-log i para la deposición de los metales Pb y Cd, así como la aleación Pb-Cd bajo las condiciones mostradas.

De la información obtenida se observa que el hidrógeno requiere de sobrepotencial negativo para que pueda desprender sobre plomo o cadmio. Se puede decir en base a esto, que la relación de desprendimiento de hidrógeno para el sistema en estudio es inexistente para el cadmio y toma valores de i muy pequeños para el plomo en el intervalo de potenciales empleados en el estudio. Por lo tanto, la suposición de una eficiencia faradaica virtualmente del 100% para la depositación de Pb y Cd y su code

posición, es correcta, dentro del intervalo de potenciales de -300 a -750 mV aproximadamente.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

1. Este trabajo ha demostrado que es posible depositar una aleación Pb-Cd a partir de un baño de percloratos. Los depósitos obtenidos son densos, adherentes y uniformes en apariencia con una composición práctica que va desde 20% hasta 80% en Cd.
2. El baño de percloratos $[Cd]=1.86$ M empleado, pertenece al sistema de tipo regular y el efecto de las variables de depósito en la composición del mismo está de acuerdo con los esperados para un sistema de depósito controlado por difusión. La principal característica de las curvas del tipo regular, es que el porcentaje del metal más noble en el depósito es afectado grandemente por variaciones pequeñas en el porcentaje metálico del mismo en el baño.
3. Se demuestra que las relaciones E-log i para la codepositación son muy diferentes a las obtenidas para los metales originales por separado. Las curvas E-log i para éstos últimos tienen muy poco efecto en predecir tanto la curva de polarización de la codepositación como su composición.
4. Se ha demostrado que las relaciones verdaderas E-log i para la codepositación de Pb y Cd son diferentes de las relaciones obtenidas para el depósito individual de estos metales. La información obtenida indica que existe una importante interacción de los metales presentes en el baño, la cual altera los potenciales de descarga de ambos metales durante su codepositación. Por lo tanto, las curvas E-log i de los metales individuales tienen muy poco efecto en predecir la curva E-log i para la codepositación de la aleación.
5. Se demuestra que la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno,

tanto para Cd como para Pb, es prácticamente inexistente dentro del intervalo de potencial estudiado de - 300 a -750 mV vs. electrodo saturado de calomel.

6. Análisis preliminares de la microestructura de la aleación Pb-Cd, sugiere que la aleación obtenida electrolíticamente no está obtenida en condiciones al equilibrio y por lo tanto es metaestable. El cadmio es tú en este caso en una condición de solución sólida supersaturada.

BIBLIOGRAFIA

1. BRENNER, A. Electrodeposition of alloys. New York. Academica Press. 1963.
2. LOWENHEIM, A. F. Modern electroplating. John Wiley & Sons, INC. 1953.
3. BLOOM, W. AND HAGABOOM, B. G. Galvanotecnia y Galvanoplastia. Tr Compañía Editorial Continental 1979.
4. DEMITROVICH, V.M., KOCHMAN, E. D., and ZAIDEMSHEIN, G.J. Antifricción properties of some electroplates. Sovrem. Metody Zashchity, Met. OT Karrozii Saratov. VOI 93, Pag 11, U.S.S.R. 1979.
5. KOCHMAN, E.D., GUSEV, V.M. KOMAROV, N.V. Cadmium lead alloy electroplating. (PATENTE) U.S.S.R. 399,577. 1974.
6. KOCHMAN, E.D., KRAUTSOVA, R.L., CHESNOKOVA, O.V. Electrolytic plating of cadmium alloy. (PATENTE) U.S.S.R. 213,508. 1976.
7. KONDRATOVA, A.G., DASHKO, N.M., POKHIMURSKII, V.L. Solution for electro deposition of tin-lead, cadmium alloy. (PATENTE) U.S.S.R. 586,204/18-21 boletin No. 48. 1977.
8. BUTTERFIELD, R. and ATKINSON, G.C. Berings with lead-cadmium-tin alloy electroplates (PATENTE) Brit. 1.353,149. 1974.
9. BOCKRIS, CONWAY, YEAGER, and WITHE. Comprehensive treatise of Electrochemistry, Vol. 2, Electrochemical Processing, 1981.
10. CANNON and BRASTED. Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. VII. New York 1958.
11. CANNON and BRASTED. Comprehensive Inorganic Chemistry . Vol. VII New York 1958.
12. LL SHEIR. Corrosión Control V. 2. New-Butterworth 1979.
13. COSTA. J. M. Fundamentos de electródica. Ed-Alhambra Madrid.. 1981.
14. FAUST. C.L. Trans. Electrochem. Soc. Vol. 78 Pag 383. 1940.
15. FAUST. C. L. Trans. Electrochem. Soc. Vol. 80. Pag 301. 1941.

16. GABE, D. R. Fundamentos del tratamiento y protección de superficies - metálicas. Tr. J. CLIMENT. Ed. Alhambra, Madrid. 1975.
17. GOREA, S., BAJA, P. and GABOR, S. Acid Cadmium plating baths and Method. (PATENTE) ROM. RO76, 861. 1981.
18. HUME-ROTHERY, O. BE., F.R.S. Electrons, Atoms, Metals and Alloys. - Dover Publications, INC. New York, 1963.
19. METALS HANDBOOK Vol 8. Metallography, structures and Phase Diagrams. American Society for Metals. Eight edition. 1973.
20. MILLAZO. G. Electrochemistry. Elsevier Publishing Company. London 1963.
21. OTIMES, K.R.K. Encyclopedia of Chemical Technology. Third edition. John Wiley & Sons. 1983. U.S.A.
22. TESIS DOCTORAL. "Contribución al Estudio Electroquímico de Electrode pósitos de Rutenio y Platino / Rutenio. Marco Antonio Quiroz A. U.A.M. Iztapalapa. 1985.

APENDICE

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS DE LA ELECTRODEPOSICION DE ALEACIONES

I. INTRODUCCION

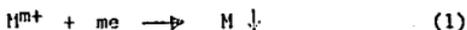
La codeposición catódica de diferentes elementos con formación de aleaciones metálicas o compuestos, a partir de soluciones electrolíticas acuosas, ha sido objeto de numerosos trabajos y se conoce desde hace tiempo. Elementos no metálicos tales como S, Se, Te, y As y semi-metálicos como Sb y Bi, pueden ser depositados catódicamente a partir de soluciones de iones complejos o moleculares (1), y la codeposición catódica de uno de estos elementos metálicos, es también posible con formación de compuestos. Algunos ejemplos encontrados, son la formación de compuestos de CdSe y Ag₂Se, y aleación de Ni-P y Ca-P, además de Cu_{3-x}As.

Las interacciones entre los componentes en el depósito, desplazan usualmente el potencial de deposición del depósito hacia valores de potencial más positivo, respecto al potencial de deposición del componente menos noble, lo que ha dado por llamarse codeposición inducida. En algunos casos, por ejemplo para aleaciones de Ni y Sn, el potencial de deposición es desplazado aún a potenciales más positivos, que el correspondiente al componente más noble, efecto que hasta hace poco tiempo no había podido ser explicado, sino hasta la aparición del tratamiento termodinámico de la formación de codepositos.

Las bases termodinámicas de la codeposición, y la naturaleza de la especie determinante del potencial, han sido tratadas con detalle y puestas a punto por Kroger, y serán resumidas aquí en sus aspectos más esenciales.

II. TRATAMIENTO TERMODINAMICO.

Consideramos dos cationes metálicos M^{m+} + N^{n+} en solución, en presencia de un solvente S. El depósito de cada uno de los metales, corresponde a las reacciones redox siguientes, suponiendo que ambas son reversibles:



Para las cuales, los potenciales de equilibrio están dados por expresiones siguientes:

$$E_M = E_M^\circ + \frac{RT}{mF} \ln \frac{M^{m+}}{M} \quad (3)$$

$$y \quad E_N = E_N^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{N^{n+}}{N} \quad (4)$$

en donde, $a_{M^{m+}}$ y $a_{N^{n+}}$ son las actividades de las especies M^{m+} y N^{n+} en el electrolito a la interfase durante la deposición y, a_M y a_N son las actividades de M y N en el depósito

Si se asume que el metal M es menos noble que el metal N, es decir $E_M^\circ < E_N^\circ$, se tienen dos casos a considerar:

1. Si no hay formación de aleación.

Esto significa que $a_M = a_N = 1$. Entonces (3) y (4), dependerán solamente de las concentraciones de los iones en solución. Los depósitos de M y N se producirán, si los sistemas son reversibles, sólo si el potencial del electrodo de trabajo es inferior a los potenciales de equilibrio dados por las expresiones (3) y (4). Se observan entonces tres dominios:

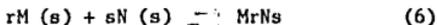
- I) si $E > E_N$, no se forma ningún depósito
 II) si $E_M = E = E_N$, se da la formación del depósito de N.
 III) Si $E_M > E$, hay la formación de depósitos de M y N en una relación igual a:

$$r = n \frac{M^{m+}}{m} / m \frac{N^{n+}}{n} \quad (5)$$

Por lo tanto, la codeposición tomará lugar si el potencial del electrodo de trabajo, es inferior al potencial de equilibrio del metal menos noble.

2. Formación de Aleaciones.

En este caso, las actividades de los metales M y N en el depósito, esto es a_M y a_N , no son ya iguales a la unidad. Se considera que la aleación formada es MrNs, y la actividad de los metales es relacionada a la energía libre de formación de la aleación MrNs, $\Delta G(\text{MrNs})$. Sea la reacción de formación de MrNs,



Al equilibrio:

$$\frac{a_{\text{MrNs}}}{a_M^r a_N^s} = \exp(-\Delta G(\text{MrNs})/RT) \quad (7)$$

ó, ya que $a_{\text{MrNs}} \approx 1$,

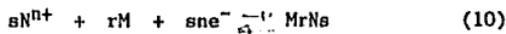
$$\frac{1}{a_M^r a_N^s} = \exp(-\Delta G(\text{MrNs})/RT) \quad (8)$$

Los varios límites de a_M y a_N , están determinados por las actividades correspondientes a las fases coexistentes en el diagrama de fases. Así, en el caso en donde el metal M está en equilibrio con la aleación MrNs, $a_M = 1$ pero $a_N = \exp(-\Delta G(\text{MrNs})/sRT)$ y el cambio de potencial del sistema N/N^{0+} debido a la formación de la aleación, da el nuevo

valor de potencial (E_N^1) cuya expresión es:

$$E_N^1 = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{N^{n+}} \right) = \frac{-\Delta G^\circ(\text{MrNs})}{nF}$$

que corresponde esquemáticamente a la reacción



En el caso en donde N sea el que esté en equilibrio con la aleación MrNs, ($\lambda_N = 1$ y $\lambda_M = \exp(-\Delta G^\circ(\text{MrNs})/RT)$), el potencial del sistema M/M^{m+} tiene ahora por expresión:

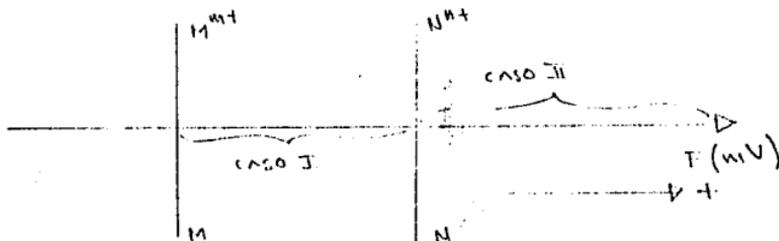
$$E_M^1 = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\lambda_M^{m+} \right) = \frac{-\Delta G^\circ(\text{MrNs})}{rM F} \quad (11)$$

que corresponderá esquemáticamente a la reacción electroquímica.



Como se considera que la aleación se forma, entonces $\Delta G^\circ(\text{MrNs}) < 0$ y la variación de potencial en (9) y (11) será siempre positiva. El exponente 1 en estas expresiones de potencial, corresponde a los casos límites.

A fin de ilustrar el comportamiento electroquímico de las especies metálicas M y N en la misma solución, durante el proceso de codepósito, se traza el diagrama siguiente:



A partir de este diagrama, se deduce que el metal M y el ión N^{n+} no pueden coexistir en la misma solución, ya que reaccionarían químicamente entre sí. Esta es la razón por la cual el equilibrio electroquímico - presentado en la ecuación (10) es sólo hipotética. De esta manera, para analizar las especies químicas en solución que determinan el potencial de depósito de la aleación, es necesario tomar en cuenta sólo la reacción - electroquímica establecida por la ecuación (12).

Según la ecuación (12) la actividad del metal N, $\{N\}$, es igual a 1, por lo que el potencial del sistema $N^{n+}/MrNs$ tiene como expresión la ecuación (4), mientras que en el sistema $M^{m+}/MrNs$ el potencial se puede expresar según la ecuación (11).

Para que haya codepósito de los iones N^{n+} y M^{m+} para formar la aleación $MrNs$, los potenciales E_N (expresión 4) y E_M (expresión 11) deben ser iguales, por consiguiente:

$$E_M + \frac{RT}{nF} \ln(a_{M^{m+}}) - \frac{\Delta G^\circ(MrNs)}{r m F} = E_N + \frac{RT}{nF} \ln(a_{N^{n+}}) \quad (13)$$

o bien

$$\frac{RT}{F} \ln \left[(a_{M^{m+}})^{1/m} / (a_{N^{n+}})^{1/n} \right] = (E_N - E_M) + \frac{\Delta G^\circ MrNs}{r m F} \quad (14)$$

La expresión (14) indica que pueden ser distinguidos dos casos dependiendo de si $(E_N - E_M)$ es mayor o menor a $\Delta G^\circ (MrNs)/r m F$.

Caso I. Si $(E_N - E_M) > \frac{\Delta G^\circ (MrNs)}{r m F}$, esto significa que para que haya formación de aleación siempre $(a_{M^{m+}})^{1/m} > (a_{N^{n+}})^{1/n}$, para que esta condición se cumpla, el potencial de depósito debe ser mayor al potencial de

equilibrio E_M y menor al potencial de equilibrio E_N . Por consiguiente, la concentración del ión metálico M^{m+} en solución es la determinante del potencial de formación de la aleación. La región de potencial en donde la aleación se forma, se muestra en el diagrama anterior.

Caso II. Si $(E_M^\circ - E_N^\circ) < \left[\frac{\Delta G^\circ(MrNs)}{rME} \right]^{1/2}$, de acuerdo a la ecuación (14), entonces $A_{M^{m+}} \ll A_{N^{n+}}$. Esta condición se cumple si la actividad de la especie M^{m+} , es pequeña y si el potencial de depósito es superior al potencial de equilibrio E_N . Entonces, el valor de potencial al cual se forma la aleación es una función de la actividad de los iones M^{m+} y N^{n+} en solución (ver diagrama).

Es importante observar, que para este caso, la formación de la aleación se efectúa a potenciales más positivos que el correspondiente al metal más noble.

La contribución de cada uno de los componentes de la aleación al potencial, es función únicamente de la composición tanto en la solución como en fase sólida, y el potencial estará dado por la ley de Nernst. Esto implica que las especies M^{m+} y N^{n+} son reducidas a velocidades altas y que sus corrientes de intercambio son del mismo orden de magnitud. En caso contrario intervendrían otros factores, y las predicciones serán mucho más complejas (22).