



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS
COMPUESTOS O DE METALES ALEADOS
CON PROPIEDADES ESPECIALES**

Ing. Leandro N. Bengoa

2015

Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata
Tesis Doctoral

*Director: Dr. Walter A. Egli
Co-Director: Dr. Marcelo J.L. Gines*

*'The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways
of thinking about them'*

Sir W. L. Bragg



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O DE METALES ALEADOS CON PROPIEDADES ESPECIALES

Tesis de Doctorado

Ing. Leandro N. Bengoa

*Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
como requisito para la obtención del grado académico de*

Doctor en Ingeniería

Director: Dr. Walter A. Egli

Co-Director: Dr. Marcelo J.L. Gines

*Jurados de tesis: Dr. Fernando Zinola
Dr. Abel Chialvo
Dra. Patricia Scilardi*

La Plata, 12/11/2015



AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Walter A. Egli y Marcelo J.L. Ginés por su guía, enseñanza, apoyo y contención a lo largo de todos estos años.

Mis agradecimientos al Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas por haberme brindado un espacio en sus instalaciones.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad de La Plata por la posibilidad de continuar mis estudios accediendo al grado de doctor.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a TenarisSiderca por su apoyo económico.

A Pablo R. Seré por su apoyo y ayuda en todo momento, y sobre todo por los mates compartidos.

A los técnicos del área ANELPIRE, Gabriel Mendivil y Néstor Álvarez por su asesoramiento electroquímico e informático, y en especial por su compañía en el laboratorio.

A Alejandro Di Sarli y Cecilia Elsner por tener siempre sus puertas abiertas para mis consultas.

A Paola y a Julieta por las horas compartidas soportando mi música y mis cambios de humor.

A Ricardo Gregorutti por su voluntad y paciencia cada vez que necesité de su ayuda.

A los integrantes del laboratorio de electrónica del CINDECA, Ingenieros Juan J. Julio y Martín Ramón, por sus rápidas y eficientes soluciones.

A mis padres, mi hermana y mis abuelas, quienes me han brindado su amor y su cariño a lo largo de toda mi vida y han permitido que hoy esté en este lugar.

A Flor, mi compañera, que ha transitado todo este camino a mi lado motivándome continuamente y sosteniéndome en los momentos difíciles.



ÍNDICE

RESUMEN	1
Capítulo 1 – INTRODUCCIÓN	3
1.1 – Introducción general	3
1.2 – Objetivos	5
1.3 – Conceptos teóricos	6
1.3.1 – Reacciones electroquímicas heterogéneas	6
1.3.2 – Morfología del depósito	13
1.3.3 – Depósito de aleaciones	15
1.3.4 – Depósito de materiales compuestos: codepósito de partículas	20
Capítulo 2 – TÉCNICAS EMPLEADAS	22
2.1 – Técnicas electroquímicas	22
2.1.1 – Técnicas de barrido de potencial: Voltamperometría lineal (VL) y cíclica (VC)	22
2.1.2 – Electrodepósitos galvanostáticos y potencioestáticos	23
2.1.3 – Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	24
2.1.4 – Geometrías de electrodos	25
2.2 – Caracterización de partículas	29
2.2.1 – Determinación del área específica de las partículas por adsorción de N ₂ (BET)	29
2.2.2 – Determinación del potencial Z (ζ)	31
2.2.3 – Determinación del punto de carga cero (pH _{PZC})	33
2.2.4 – Distribución de tamaños de partículas	34
2.3 – Caracterización y evaluación de los depósitos obtenidos	35
2.3.1 – Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia dispersiva de energía (EDE)	35
2.3.2 – Difracción de rayos X (DRX)	36
2.3.3 – Propiedades de los recubrimientos	38
Capítulo 3 – OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE BRONCE CON ELECTROLITOS LIBRES DE CIANUROS	43
3.1 – Introducción	43
3.2 – Materiales y métodos	47
3.3 – Resultados	51
3.3.1 – Depósitos de estaño	51



3.3.2 – Depósitos de bronce	61
3.4 – Conclusiones	76
Capítulo 4 – OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS COMPUESTOS: CODEPÓSITO ELECTROLÍTICO DE PARTÍCULAS	79
4.1 – Introducción	79
4.2 – Materiales y métodos	85
4.3 – Resultados	89
4.3.1 – Caracterización de partículas de alúmina	89
4.3.2 – Depósitos de Ni-Al ₂ O ₃	92
4.3.3 – Depósitos de Cu-Al ₂ O ₃	101
4.4 – Conclusiones	123
Capítulo 5 – OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS AUTOLUBRICADOS POR VÍA ELECTROLÍTICA	125
5.1 – Introducción	125
5.2 – Materiales y métodos	126
5.3 – Resultados	128
5.4 – Conclusiones	138
CONCLUSIONES GENERALES	139
NOMENCLATURA	142
BIBLIOGRAFÍA	148



RESUMEN

El presente trabajo de tesis se enfoca en el estudio del electrodepósito de metales aleados y materiales compuestos. Es sabido que las aleaciones presentan características especiales que no se encuentran en los metales individuales, así como también suelen mostrar mejoras en propiedades relevantes como la dureza, ductilidad, tensiones internas y el comportamiento tribológico. Considerando el gran número de aleaciones que han sido producidas por vía electrolítica y que además sus propiedades varían con la proporción de sus componentes, resulta evidente la gran versatilidad del electrodepósito de aleaciones como tratamiento superficial, lo que a su vez justifica el gran interés por este tema surgido en las últimas décadas. Un punto en común de estos sistemas es que su electroquímica es compleja y generalmente involucra la presencia de aditivos de gran toxicidad en el baño electrolítico, que implican un gran peligro durante el uso y el desecho del mismo. Un claro ejemplo es la obtención a nivel industrial de recubrimientos de aleaciones Cu-Sn, conocidas como bronce, a partir de baños alcalinos conteniendo cianuro, compuesto de gran toxicidad para el ser humano y el medio ambiente. Muchos estudios se han enfocado en el electrodepósito de aleaciones metálicas y en el desarrollo de nuevos electrolitos eco-compatibles libres de cianuro. Sin embargo, ninguno de ellos es capaz de producir depósitos de la misma calidad que los baños cianurados, debiéndose analizar otras alternativas a las existentes.

Por su parte, el proceso de depósito de materiales compuestos consiste en la incorporación de pequeñas partículas en la matriz metálica durante la electrólisis. Las partículas sólidas o líquidas se mantienen en suspensión en la solución electrolítica ya sea por agitación mecánica o por el agregado de sustancias específicas a la solución. Esta técnica permite generar recubrimientos compuestos que tienen propiedades únicas, resultantes de la combinación de las características propias del metal que forma el soporte del recubrimiento con las de las partículas (materiales cerámicos, compuestos orgánicos, minerales, etc.). Las aplicaciones de este tipo de recubrimientos incluyen el aumento de la resistencia al desgaste y a la abrasión, superficies auto lubricadas, aumento de dureza,

aleaciones endurecidas por dispersión, protección anticorrosiva y resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

Considerando que el depósito de metales aleaciones y el codepósito de partículas permiten la obtención de recubrimientos con propiedades especiales, se evaluó la posibilidad de desarrollar depósitos autolubricantes con alta resistencia al desgaste a partir de ambas empleando electrolitos de bajo impacto ambiental. Con dicho fin se realizaron las siguientes actividades:

Depósito de aleaciones

1. Formulación de un electrolito libre de cianuro que permite la obtención de recubrimientos de bronce.
2. Obtención de depósitos de bronce lisos y adherentes con altos contenidos de Sn y evaluación de sus propiedades tribológicas.

Depósito de materiales compuestos

1. Dado que el mecanismo por el cual las partículas se incorporan en un recubrimiento metálicelectrolítico no está elucidado completamente, se buscó lograr un avance en el modelado e interpretación del proceso de electrodeposición de materiales compuestos.
2. Desarrollo y optimización de recubrimientos de uso industrial. Los estudios se enfocaron en el desarrollo de recubrimientos autolubricados.

Los estudios realizados en este trabajo permitieron el desarrollo de un baño de bronce libre de cianuro que permite obtener recubrimientos de alta dureza con contenidos de Sn de hasta 20 % p/p con adecuadas propiedades tribológicas.

También fue posible identificar las distintas etapas que intervienen en el mecanismo de codepósito, encontrándose que la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie de las partículas es necesaria su incorporación en el depósito, y desarrollar un modelo empírico capaz de describir el codepósito de alúmina con Cu.

Por último se desarrolló una técnica por la cual es posible la obtención de depósitos autolubricantes a partir de emulsiones de aceites lubricantes en el baño electrolítico.



Capítulo 1 – INTRODUCCIÓN

1.1 – INTRODUCCIÓN GENERAL

El electrodeposición de metales, más conocido en la industria como galvanoplastia, es una técnica ampliamente utilizada desde mediados del siglo XIX [1]. La misma permite modificar las propiedades superficiales de un sustrato metálico, o en algunos casos de un material no metálico [2, 3], por formación de un depósito de un material distinto al sustrato. De esta forma es posible mejorar la apariencia o la resistencia a la corrosión y abrasión del material base. Éste es en general un material de bajo costo y alta disponibilidad, cuyo rango de aplicaciones se multiplica como resultado de este tratamiento superficial [4]. Es evidente que para que esto sea efectivo el depósito debe ser no poroso y cubrir completamente al sustrato. A lo largo del tiempo, se han desarrollado electrolitos que permiten realizar el depósito de una gran variedad de metales puros [5-7], entre lo que pueden destacarse el cobre, el níquel, el cinc y el estaño. En la mayoría de los casos, los materiales utilizados como recubrimiento poseen adecuadas propiedades superficiales (resistencia a la corrosión, abrasión, lubricidad, aspecto) pero no presentan buenas propiedades constructivas (resistencia a la tracción, dureza), como es el caso del cobre, el oro o la plata. A su vez, el alto costo de estos metales hace inviable la construcción de piezas completas incluso si las características de los mismos fuesen las necesarias.

Sin embargo el electrodeposición no se encuentra restringido a metales individuales. De hecho el depósito de aleaciones es tan antiguo como el de metales puros [8]. Las aleaciones presentan características especiales que no se encuentran en los metales individuales, así como también suelen mostrar mejoras en propiedades relevantes como la dureza, ductilidad, comportamiento tribológico y tensiones internas [9]. Una gran variedad de aleaciones han sido producidas por vía electrolítica hasta el momento [10] a partir de electrolitos que generalmente contienen en su formulación aditivos de gran toxicidad que implican un gran peligro durante el uso y el desecho del mismo. Un claro ejemplo es la obtención a nivel industrial de recubrimientos de aleaciones Cu-Sn, conocidas como bronce, a partir de baños alcalinos conteniendo cianuro [11, 12], compuesto de gran toxicidad para el ser humano y el medio ambiente [13]. En las últimas décadas ha surgido

un gran interés en el electrodeposición de aleaciones metálicas [8] con un fuerte enfoque en el desarrollo de nuevos baños eco-compatibles [14-20]. Sin embargo, la gran mayoría de estos electrolitos no han sido capaces de producir depósitos de la misma calidad que los baños industriales, debiéndose analizar otras alternativas a las ya propuestas.

Más de un siglo después del descubrimiento de la galvanoplastia, cerca de 1960, comenzó a desarrollarse la producción de recubrimientos metálicos compuestos por vía electroquímica [21]. Esto fue posible debido a la existencia del proceso llamado codepósito, por el cual partículas presentes en el baño se incorporan en la matriz metálica en crecimiento. De esta forma se obtienen depósitos metálicos con una segunda fase dispersa, la cual puede ser cerámica, metálica o incluso orgánica (polímero). Esta técnica permite generar recubrimientos que tienen propiedades únicas, resultantes de la combinación de las características propias de la fase dispersa con las propiedades del metal que forma el recubrimiento electrolítico. El número de combinaciones metal-partícula posibles hace de esta técnica una gran herramienta para el desarrollo de depósitos con aplicaciones prácticas en una enorme variedad de campos. Entre ellas podemos mencionar [22], el desarrollo de depósitos con alta resistencia al desgaste y a la corrosión [23-29], autolubricantes [30-35] y de alta dureza (por dispersión de una fase dura) [36] son las más importantes que ya han sido estudiadas. A su vez, han sido sugeridas un gran número de posibles aplicaciones nuevas para este tipo de recubrimientos [37] y muchas otras quedan por ser descubiertas. Por lo tanto, queda mucho trabajo por realizar en el campo de los depósitos compuestos, pero no solo en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades especiales, sino también desde un marco teórico. Pese a que existen varias hipótesis que intentan explicar el mecanismo por el cual una partícula es incorporada al recubrimiento [22, 38-41], los datos experimentales disponibles en la bibliografía son diversos y se ajustan a una teoría u otra de manera inconsistente.

Lo expuesto anteriormente pone en evidencia la vasta cantidad de alternativas que provee la galvanoplastia como tratamiento superficial. Muchos metales pueden ser electrodepositados y sus propiedades pueden ajustarse modificando la química del electrolito utilizado y las variables electroquímicas del sistema. Por su parte, el depósito de metales aleados y materiales compuestos ha permitido extender el uso de esta técnica a un amplio rango de aplicaciones de interés ingenieril. Es cierto que ha habido un gran

avance en estos campos, habiéndose desarrollado recubrimientos con excelentes propiedades. No obstante, muchas otras combinaciones no han sido evaluadas hasta el momento, ya sea de metales capaces de formar aleaciones como de sistemas metal-partícula para la obtención de depósitos compuestos. Incluso aquellos sistemas que son aplicados a nivel industrial, requieren de nuevos desarrollos para poder ajustar los procesos a las nuevas legislaciones medio ambientales. Es común que los baños electrolíticos presenten en su formulación componentes de alta toxicidad que deben ser reemplazados para reducir los costos asociados al tratamiento de efluentes. En conclusión, es posible afirmar que el electrodeposición de metales aleados y recubrimientos compuestos constituyen tópicos en los cuales, pese a que han sido estudiados desde hace tiempo y se han logrado importantes avances, todavía queda mucho por hacer.

1.2 – OBJETIVOS

Este trabajo de tesis se enfoca en el electrodeposición de metales aleados y materiales compuestos. Considerando que ambas técnicas permiten la obtención de recubrimientos con propiedades especiales, se propone evaluar la posibilidad de desarrollar depósitos autolubricantes con alta resistencia al desgaste a partir de ambas. En base a esto se proponen los siguientes objetivos:

Depósito de aleaciones

Las aleaciones Cu-Sn han demostrado poseer un buen comportamiento tribológico en condiciones industriales [42, 43]. Sin embargo, estos recubrimientos se obtienen a partir de baños con cianuro. Por dicha razón se plantea:

1. Formular un electrolito libre de cianuro que permita la obtención de recubrimientos de bronce. Se propone partir de baños utilizados a nivel industrial para la obtención de depósitos de Sn.
2. Obtener depósitos de bronce lisos, de espesores de interés tecnológico y adherentes con altos contenidos de Sn y evaluar sus propiedades tribológicas.

Depósito de materiales compuestos

Como fue resaltado previamente, no ha sido posible establecer definitivamente aquellas variables que controlan el proceso de codepósito. Por ende se propone:

1. Lograr un avance en el modelado e interpretación del proceso de electrodeposición de materiales compuestos desde el punto de investigación básica (mecanismo).
2. Desarrollar y optimizar recubrimientos de uso industrial. Los estudios se enfocarán en el desarrollo de recubrimientos autolubricados.

1.3 – CONCEPTOS TEÓRICOS

1.3.1 – Reacciones electroquímicas heterogéneas

El depósito electrolítico de metales simples o aleados involucra la reducción de iones presentes en solución sobre la superficie de otro material denominado sustrato (Ec. 1.1), donde z es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, O es la especie oxidada y R_{ed} es la especie reducida. Para que esto ocurra los electrones son provistos por una fuente externa de corriente continua [44]. Es decir, la obtención de recubrimientos metálicos por esta vía implica un consumo energético.



Desde un punto de vista operativo, para obtener un depósito el sustrato se sumerge en el electrolito que contiene alguna sal del metal que va a conformar el recubrimiento. También se pone en contacto con la solución un contraelectrodo (**CE**) que permite cerrar el circuito (Figura 1.1). Este último puede constituirse con el metal a depositar, el cual se disuelve a medida que avanza el proceso; o ser insoluble, en cuyo caso la concentración del ion activo se mantiene por otros medios (agregado de sales o disolución química).

Desde un punto de vista teórico, el electrodeposición es una reacción electroquímica heterogénea, ya que ocurre sobre la superficie de un electrodo sólido. El mecanismo de este tipo de reacciones ha sido discutido ampliamente en la bibliografía para el caso general, como para un amplio número de situaciones particulares [45, 46].

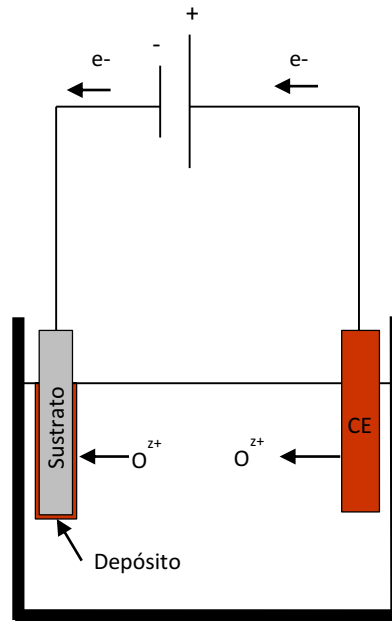


Figura 1.1 – Esquema del instrumental utilizado para el electrodeposición de metales

El proceso consta de varias etapas en serie cada una de las cuales es capaz de controlar o limitar la velocidad de la reacción en distintas condiciones. Se debe mencionar que para reacciones electroquímicas, la velocidad de reacción es representada a través de la densidad de corriente (I). El camino general que sigue una reacción de este tipo se representa en la figura 1.2, en la cual se observa que los principales fenómenos que tiene lugar son:

1. Transporte de materia de la especie electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Esto puede ocurrir a través de un mecanismo difusivo puro o difusivo-convectivo dependiendo de la fluidodinámica del sistema.
2. Reacciones químicas que ocurren antes o después de la transferencia de electrones. Pueden ser homogéneas o heterogéneas
3. Otras reacciones superficiales como adsorción de intermediarios, desorción o cristalización. Esta última es relevante para el caso del electrodeposición
4. Transferencia de electrones a través de la interfase electrodo-solución. Esta etapa es propiamente la reacción electroquímica y su velocidad quedará determinada por la cinética de la misma.

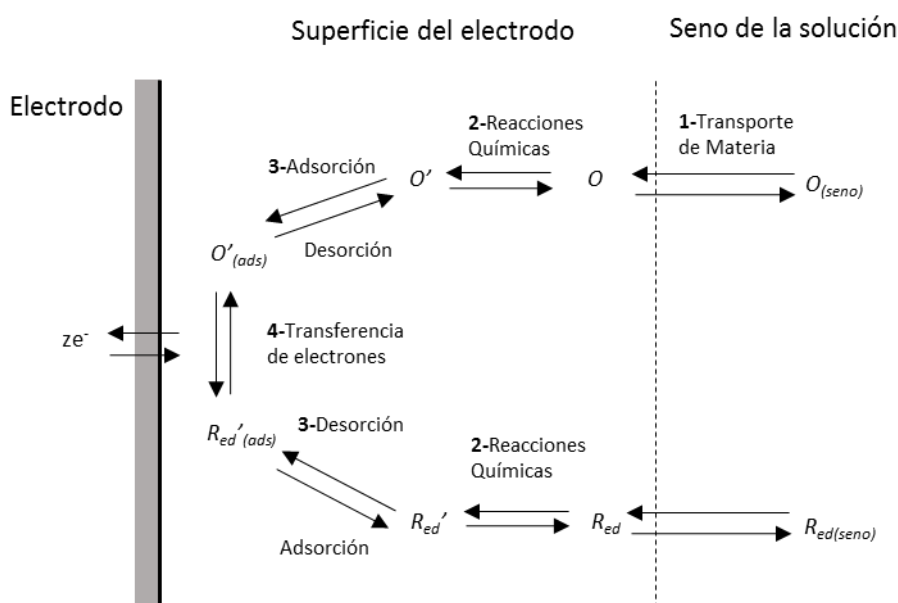


Figura 1.2 – Camino general seguido por una reacción electroquímica heterogénea

Es importante mencionar que la velocidad de algunos de estos procesos, como la adsorción y desorción de compuestos o la transferencia de carga a través de la interfase, dependen del potencial del electrodo (E). Este último se define como la diferencia de potencial a través de la interfase metal-solución y es medido en escalas relativas a electrodos de referencia debido a la imposibilidad de cuantificar su valor real. El desarrollo de dicha diferencia de potencial, los factores que influyen en la misma, así como técnicas de medición se encuentran detallados en los libros básicos de electroquímica [45-49]

En general las reacciones se encuentran controladas por limitaciones cinéticas o por transferencia de materia. En la primera condición, la velocidad a la que llegan los iones a la superficie es mayor que la velocidad a la cual son consumidos y se dice que la reacción está controlada por transferencia de carga o bajo control activado. Cuando el transporte de reactivos a la superficie del electrodo es limitante, se dice que el sistema se encuentra bajo control difusional. Para una misma reacción estos comportamientos se observan en distintas regiones de potencial. Sin embargo, los mismos corresponden a casos límites y, de hecho, existe un rango de E para el cual las velocidades de ambos procesos son comparables en el cual el sistema se halla bajo control mixto. A continuación se detallan cada uno de estos tipos de control y las ecuaciones que los describen.

Control activado

La transferencia de electrones a través de la interfase es un proceso que depende del potencial E . Por lo tanto bajo control activado la velocidad de la reacción depende de dicha variable. La ecuación más simple que permite describir la dependencia de la densidad de corriente con el potencial es la de Butler-Volmer (Ec. 1.2), la cual se obtiene al aplicar la teoría cinética del complejo activado a reacciones con transferencia de carga [45]. En dicha expresión se ha tomado por convención que la corriente sea negativa para los procesos catódicos, y será considerado de esta manera en todo el trabajo de tesis.

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{Ec. 1.2}$$

$$\eta = E - E_{rev} \quad \text{Ec. 1.3}$$

$$E_{rev} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C_O}{C_{Red}}\right) \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde I_0 es la densidad corriente de intercambio, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódico y catódico respectivamente. Se ve que la dependencia con el potencial esta expresada a través del sobrepotencial (η) (Ec. 1.3), variable que cuantifica el alejamiento respecto del potencial de equilibrio o reversible (E_{rev}), mejor conocido como potencial de Nernst (Ec. 1.4). En la definición de E_{rev} , $E^{0'}$ es el potencial formal mientras que C_O y C_{Red} son las concentraciones de las especies oxidada y reducida, respectivamente.

De la ecuación 1.2, resulta claro que el proceso catódico se activa a valores negativos de η mientras que la reacción anódica es favorecida por valores positivos del sobrepotencial. La ecuación 1.2 representa el caso general en la que ambas contribuciones deben ser tenidas en cuenta. Sin embargo, cuando el sobrepotencial es lo suficientemente catódico (< 0) el término anódico puede despreciarse, obteniéndose una dependencia exponencial entre la densidad de corriente y el sobrepotencial (Ec 1.5 y 1.6). Este comportamiento experimental fue reportado por Tafel en 1905, previo al desarrollo teórico de Butler-Volmer [44, 45], y por dicha razón la región de potencial donde se cumple lleva



su nombre. De hecho, esta es la expresión matemática más utilizada para describir un proceso electroquímico bajo control activado y determinar los parámetros cinéticos correspondientes.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \quad \text{Ec. 1.5}$$

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha_c F} \log I_0 - \frac{2,3RT}{\alpha_c F} \log I = A + B \log I \quad \text{Ec. 1.6}$$

Control difusional

El flujo de especies electroactivas desde el seno de la solución hacia la superficie de reacción depende de un gran número de variables, como la concentración, la hidrodinámica, el coeficiente de difusión (D) y otras propiedades del electrolito. Sin embargo, en contraste con el proceso de transferencia de carga, el transporte de materia es independiente de η . A bajos sobrepotenciales la velocidad a la que reaccionan los iones en la superficie del electrodo es tal que el flujo de materia es suficiente como para evitar el desarrollo de perfiles de concentración. A medida que el sobrepotencial se hace más catódico, la concentración del ión metálico en la superficie del electrodo va disminuyendo. Finalmente se alcanza un valor de sobrepotencial para el cual la concentración de iones en la superficie es aproximadamente nula y bajo dichas condiciones la reacción solo puede avanzar a la misma velocidad con la que los reactivos llegan a la interfase. La densidad de corriente asociada a esta situación, corresponde al valor máximo posible para un dado sistema y se denomina corriente límite (I_L). Bajo estas condiciones la curva I vs E adopta una forma de meseta característica de este mecanismo de control (Figura 1.3). La ecuación 1.7 permite estimar el valor de I_L cuando el espesor de la película difusional (δ) puede ser calculado. Esto solo es posible para sistemas con geometrías simples en las cuales las ecuaciones de cantidad de movimiento y transporte de materia pueden ser resueltas.

$$I_L = \frac{zFD C_{ox}}{\delta} \quad \text{Ec. 1.7}$$

En esta expresión, la influencia de la fluidodinámica en I_L queda expresada de manera implícita a través de δ .

Control mixto

Los dos casos anteriores corresponden a situaciones límites, en las cuales la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo es igual a su concentración en el seno (control activado) o es nula (control difusional). En el rango de potencial donde C_0 varía entre dichos extremos las velocidades de los procesos de transferencia de carga y de transporte de materia son comparables. La ecuación 1.8 describe la relación corriente-potencial correspondiente a esta condición, denominada control mixto. En la figura 1.3 se muestra la variación de I a lo largo de todo el rango de η , donde pueden verse claramente los comportamientos asociados a cada tipo de control.

$$I = I_0 \left[\left(1 - \frac{I}{I_{L,a}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{I}{I_{L,c}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right] \quad \text{Ec. 1.8}$$

Nucleación y crecimiento

Hasta el momento se han discutido aspectos generales de las reacciones electroquímicas y se han descrito los tipos de control cinético más comunes. Sin embargo el electrodeposición de un metal involucra la formación de una nueva fase sólida sobre un sustrato que en la mayoría de los casos tiene una composición diferente. Esto hace necesario considerar algunas cuestiones adicionales al momento de tratar este proceso.

En primer lugar, a los mecanismos limitantes de la velocidad de la reacción, debemos sumarle la nucleación y el crecimiento de la nueva fase. Este proceso ocurre luego de la reducción de los iones del metal, lo que lleva a la formación de átomos sin carga adsorbidos sobre la superficie (adátomos). Estos adátomos deben difundir lateralmente sobre la superficie hasta ubicarse en puntos de baja energía para finalmente incorporarse en la red cristalina [50, 51]. Lógicamente, estos procesos tienen su propia cinética, la cual depende del potencial del electrodo [52], y bajo ciertas condiciones pueden limitar la velocidad del proceso electroquímico. Por otro lado, el proceso de nucleación requiere una energía superior a la necesaria para lograr el depósito sobre el mismo material. Esto lleva a que la

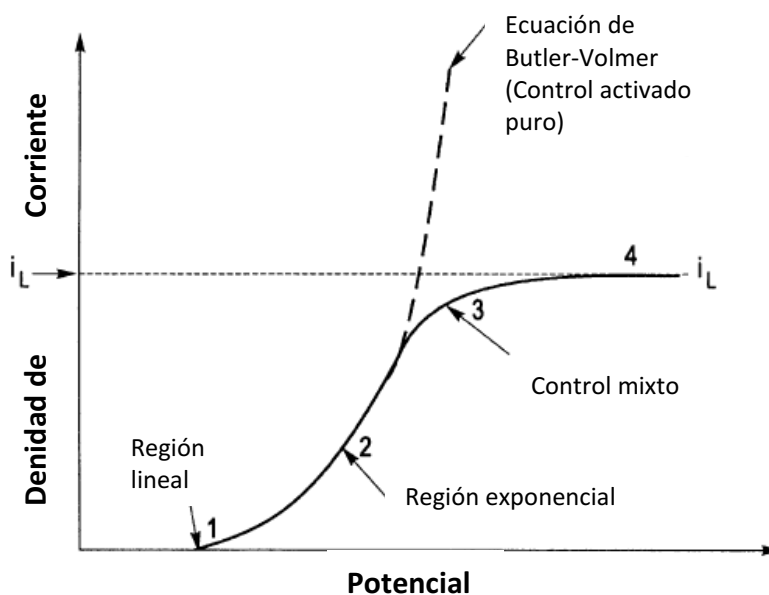


Figura 1.3 – Variación de la densidad de corriente con el potencial donde se distinguen las distintas regiones asociadas a cada tipo de control. (Fuente: M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of electrochemical deposition)

reacción se inicie a valores de potencial distintos al $E_{rev.}$, resultando en lo que se conoce como sobrepotencial de cristalización. Dependiendo de la magnitud de este parámetro, el proceso de nucleación puede tener influencia o no en la velocidad de formación del depósito metálico. Se puede determinar dicho efecto por técnicas de análisis electroquímico. Por ejemplo, el cruce observado entre las ramas catódicas y anódicas de un voltamperograma cíclico (ver sección 2.1.1), mostrado en la figura 1.4, constituye un claro indicio de un sistema donde la nucleación es limitante del proceso electroquímico [53]. Dicho cruce se produce debido a que la descarga del ion metálico se inicia a un valor de $E < E_{rev.}$. Sin embargo, durante el barrido en la dirección anódica el depósito ocurre sobre los núcleos formados durante el barrido catódico, y el depósito continúa hasta $E_{rev.}$ potencial a partir del cual comienza la disolución del metal. La diferencia entre el valor de potencial al cual comienza el proceso catódico y $E_{rev.}$ se denomina sobrepotencial de nucleación. Adicionalmente, el proceso de nucleación puede estar limitado por el transporte de materia o no, y cada una de estas condiciones presenta respuestas características fácilmente identificables mediante voltamperometría cíclica.

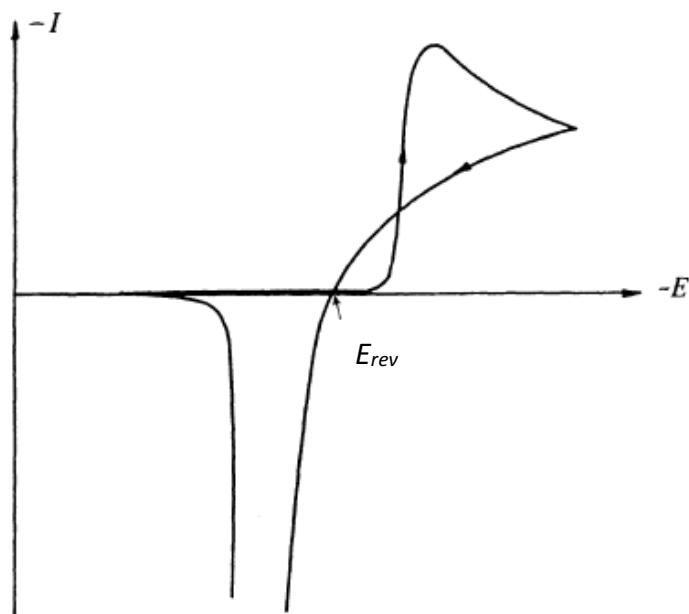


Figura 1.4 – Voltamperograma típico obtenido en sistemas controlados por nucleación y crecimiento. (Fuente: D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, Instrumental Methods in Electrochemistry)

1.3.2 – Morfología del depósito

Otro punto de importancia durante el electrodepósito de metales, es la morfología del recubrimiento resultante. Éste debe ser uniforme, compacto, no poroso y adherente. Bajo ciertas circunstancias también debe presentar un buen brillo y color, por razones estéticas. Todas estas cualidades están asociadas a la microestructura del depósito, la cual es función de la densidad de corriente y la temperatura a la cual se obtiene el mismo. Pese a que cada sistema tiene su propio comportamiento, en general a bajos valores de I se obtienen cristales grandes y aislados que no cubren la superficie completamente [52, 54] (Figura 1.5-a). Cuando I aumenta, el depósito se vuelve más homogéneo y compacto (Figura 1.5-b) y su morfología y tamaño de grano dependerán de la densidad de corriente [5]. Cuando se alcanzan valores próximos o iguales a I_L , el depósito se vuelve rugoso presentando estructuras globulares tipo coliflor (Figura 1.5-c), o bajo ciertas condiciones se produce el crecimiento dendrítico (Figura 1.5-d), resultando en un depósito disperso que se desprende fácilmente [52, 55-57].

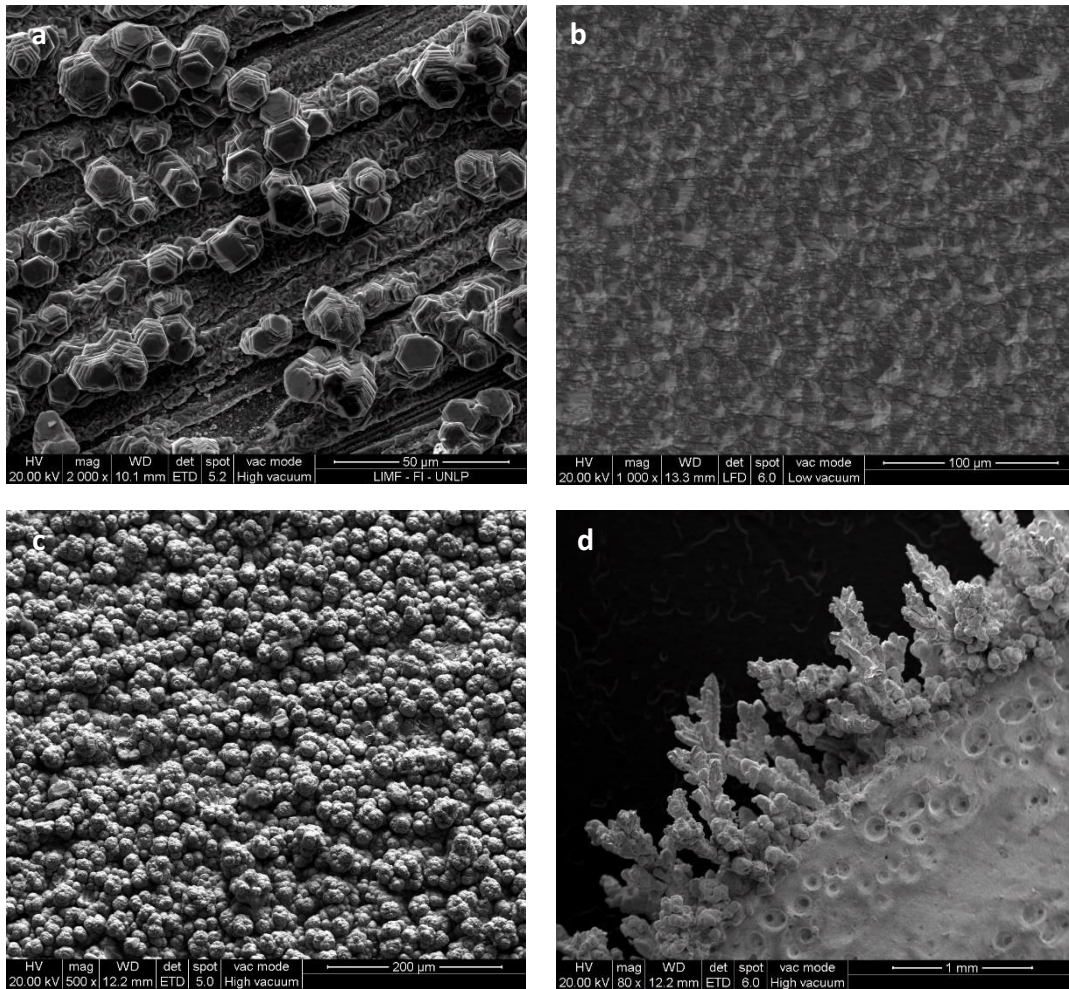


Figura 1.5 – (a) Morfología granular obtenida a bajas I , (b) depósito homogéneo y compacto, (c) morfología globular y (d) crecimiento dendrítico.

Cuando la velocidad de transferencia de carga es muy alta ($I_0 \gg 0$) se pueden generar dendritas incluso a valores de I relativamente bajos. Teniendo en cuenta que la densidad de corriente determina la velocidad de un proceso electroquímico, a nivel industrial el hecho de no poder trabajar con altas corrientes limita la productividad. Sin embargo, tanto los parámetros cinéticos como la morfología del depósito dependen fuertemente de la composición química del baño. Por esta razón es común encontrar uno o más aditivos orgánicos o inorgánicos que permiten producir los recubrimientos deseados a velocidades razonables [58]. Estos compuestos pueden interactuar con la especie electroactiva en solución o adsorberse sobre la superficie del electrodo, pero independientemente de ello se los suele clasificar en dos grupos según el efecto que producen: niveladores y abrillantadores. Existen varias teorías que describen el mecanismo por el cual actúan estos aditivos, basados en un gran número de experiencias [59]. En lo que respecta a los

niveladores, el mecanismo más aceptado establece que dichos aditivos alcanzan la superficie del electrodo a través de un proceso controlado por transporte de materia. De esa forma el aditivo se concentra en los picos o asperezas de la superficie (Figura 1.6), más accesibles debido al menor espesor de la película difusional, sobre los cuales se adsorbe bloqueando la superficie y disminuyendo I en estos puntos singulares produciendo un recubrimiento más liso [52, 58]. En contraposición, el mecanismo de acción de los abrillantadores todavía es ampliamente discutido y no ha sido posible esclarecer definitivamente la situación. Existen varias teorías y una gran cantidad de tendencias experimentales, las cuales son específicas para cada sistema metal-aditivo.

En conclusión, es importante tener en cuenta que la densidad de corriente y la formulación de un baño electrolítico tienen una gran influencia en la microestructura del depósito, la cual a su vez determinará las propiedades mecánicas y la estética del recubrimiento. Obviamente, esto constituye una gran ventaja del electrodeposición como tratamiento superficial ya que incrementa su versatilidad y permite la obtención de depósitos de un mismo metal con una amplia gama de propiedades.

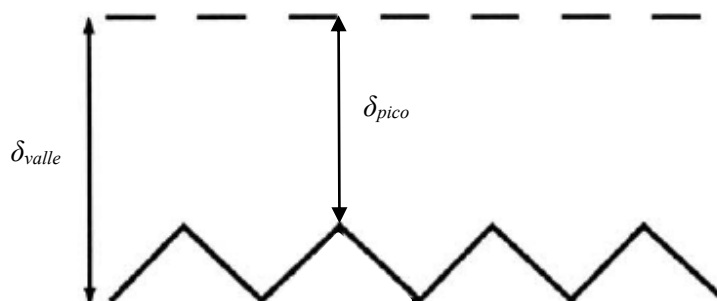


Figura 1.6 – Variación del espesor de la película difusional entre picos y valles de un perfil rugoso. (Fuente: K.I. Popov, S.S. Djokić, B.N. Grgur, Fundamentals aspects of electrometallurgy)

1.3.3 – Depósito de aleaciones

El electrodeposición de metales aleados, es un proceso un poco más complejo que el de metales simples. En primer lugar cuando dos metales se depositan simultáneamente, los mismos pueden hacerlo de manera individual o pueden formar una solución sólida. Cuando esto último ocurre, generalmente los componentes no son miscibles en todo el rango de composición y tienden a formar un gran número de fases que dependen de la proporción en la que se encuentran los elementos [9, 60]. Cada una de estas fases presenta

propiedades distintas, por lo que suelen encontrar aplicación en campos muy diversos. En la figura 1.7 se muestra a modo de ejemplo el diagrama de fases en el equilibrio para el sistema Cu-Sn, donde se puede apreciar una gran cantidad de fases existentes en función de la composición y la temperatura. Sin embargo, dicho diagrama corresponde a condiciones alcanzadas en procesos metalúrgicos a temperaturas elevadas. Pese a que existen sistemas, como el Cu-Zn, para los cuales el electrodeposición de aleaciones sigue bastante bien estos diagramas, en la mayoría de los casos se obtienen fases que no se encuentran en condiciones de equilibrio (Figura 1.8). De hecho es muy común que los depósitos obtenidos por vía electrolítica estén conformados por una mezcla de dos o más fases e intermetálicos [60].

El otro aspecto que dificulta la obtención de metales aleados está asociado a la electroquímica de estos sistemas. Para que ambos iones sean reducidos simultáneamente es necesario que el potencial del electrodo sea menor que los potenciales reversibles de los dos metales. Esta condición es suficiente para asegurar la presencia de ambos metales en el depósito. No obstante, cuando los E_{rev} difieren mucho entre sí, el depósito del metal menos noble (menor E_{rev}) se activa a potenciales para los cuales el metal más noble se encuentra bajo control difusional (Figura 1.9). Esto conduce a la producción de depósitos rugosos, dendríticos o pulverulentos tal como fue discutido en la sección 1.3.2.

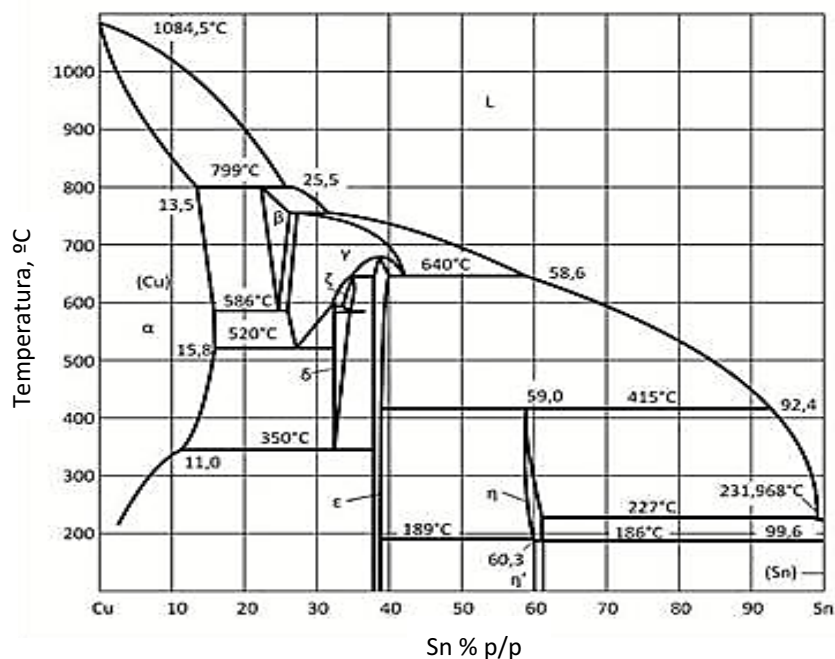


Figura 1.7 – Diagrama de fases en equilibrio del sistema Cu-Sn

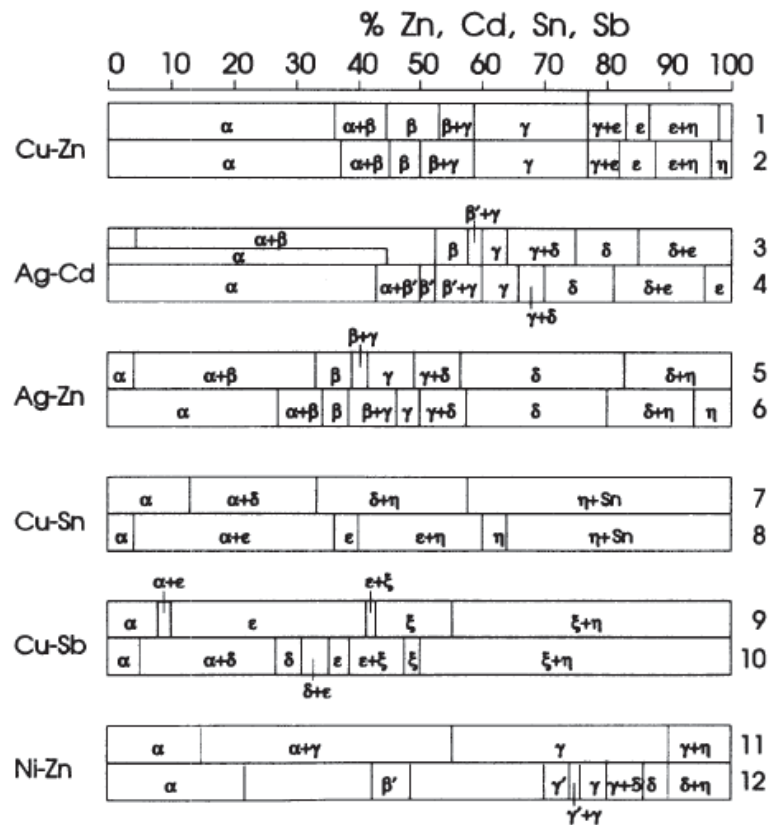


Figura 1.8 – Comparación de la distribución de fases en aleaciones electrodepositadas (impares) y las correspondientes al diagrama de equilibrio (pares) para varios sistemas. (Fuente: A.R. Despić, V.D. Jović, Electrochemical Deposition and Dissolution of Alloys and Metal Composites – Fundamental Aspects)

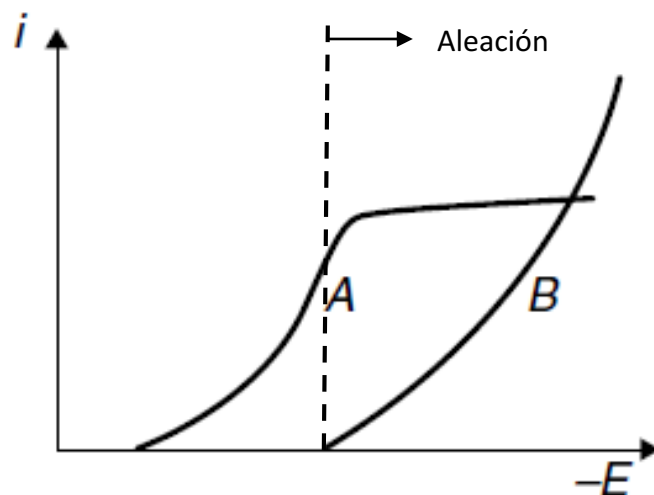


Figura 1.9 – Curva i vs E para un sistema en el cual el depósito de la aleación ocurre cuando el metal más noble (A) se encuentra bajo control difusional. (Fuente: Y.D. Gamburg, G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition)



Para evitar este problema generalmente se agregan agentes complejantes al baño electrolítico. De esta forma la actividad del ion más noble se modifica de manera de reducir la diferencia entre los potenciales reversibles sin necesidad de reducir la concentración del mismo [9]. Una vez resuelto esto, la densidad de corriente y las concentraciones en solución de ambos reactivos deben ajustarse para obtener la composición deseada en el recubrimiento. La selección de las mismas dependerá de los parámetros cinéticos de cada reacción y del comportamiento electroquímico global del electrolito. La composición del depósito quedará determinada por los valores de las densidades de corriente asociadas a cada proceso individual I_A e I_B (Ec. 1.9), donde W_A y W_B son los moles de A y B depositados.

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{z_B I_A}{z_A I_B} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Brenner [61], clasificó el electrodeposición de aleaciones en cinco grupos en función de la relación entre la composición del depósito y el cociente entre las concentraciones de los iones metálicos en solución:

1. **Regular:** Esto ocurre en condiciones de potencial para las cuales ambos iones se encuentran bajo control difusional. De esta forma el codepósito se hace independiente de las cinéticas individuales y la composición queda determinada únicamente por la relación entre las concentraciones. Este tipo de depósito se caracteriza por la independencia de la composición con el sobrepotencial, la cual varía con los cambios en la fluidodinámica y las concentraciones.
2. **Irregular:** Este comportamiento es típico de sistemas bajo control activado o mixto. En este caso la composición del depósito depende fuertemente del potencial así como también puede verse afectado por parámetros difusionales. En general bajo este régimen, a bajos η el componente más noble se encuentra en mayor proporción en la aleación pese a que su concentración en solución sea menor. Dependiendo de los parámetros cinéticos a altos sobrepotenciales puede invertirse la relación de composiciones en la aleación.

3. **En equilibrio:** Corresponde al caso particular en el cual la composición del electrolito es tal que los dos metales que se están depositando se encuentra en equilibrio químico con la solución (E_{rev} son iguales). Cuando esta condición se cumple, se obtiene un recubrimiento con la misma composición que la relación de concentraciones existente entre los constituyentes en solución, siempre y cuando se trabaje a densidades de corriente para las cuales el efecto de polarización sea despreciable. Este comportamiento es poco frecuente y solo se observa en pocos sistemas.
4. **Anómala:** Se caracteriza por el depósito preferencial del metal menos noble aun cuando el sistema se encuentra bajo control activado. Este comportamiento se observa solo en ciertas composiciones o rangos de potencial. Esto suele ocurrir cuando por algún motivo la descarga del metal más noble se encuentra inhibida por alguna razón. Algunos sistemas que presentan este comportamiento son las aleaciones Zn-Ni y Co-Ni.
5. **Inducida:** Esta categoría hace referencia al depósito de aleaciones de metales como el Mo, W, Ti y Ge, que no pueden obtenerse de manera individual a partir de soluciones acuosas. Sin embargo, en presencia de metales del grupo del hierro (Fe, Ni, Co) pueden ser fácilmente reducidos para formar un compuesto aleado.

Además de esta clasificación, Brenner agrupó los tipos de electrodepósito en normal y anormal. El primer grupo corresponde a aquellas situaciones en las que las cantidades relativas de los metales en el depósito corresponden a las esperadas en base a los potenciales reversibles individuales. Este comportamiento es típico del depósito irregular, regular o en equilibrio [61]. El depósito anormal se caracteriza porque la composición del depósito no es la esperada en base a los potenciales reversibles de los metales individuales. En esta categoría se encuentra el depósito anómalo, inducido y, bajo ciertas condiciones, el depósito regular puede caer en esta región (Figura 1.10)

Es importante remarcar que para el mismo par de metales pueden ser observados distintos comportamientos dependiendo del baño utilizado. También los cambios en las variables de proceso (densidad de corriente, agitación, temperatura y composición del baño) son capaces de afectar el tipo de depósito observado para una dada aleación.

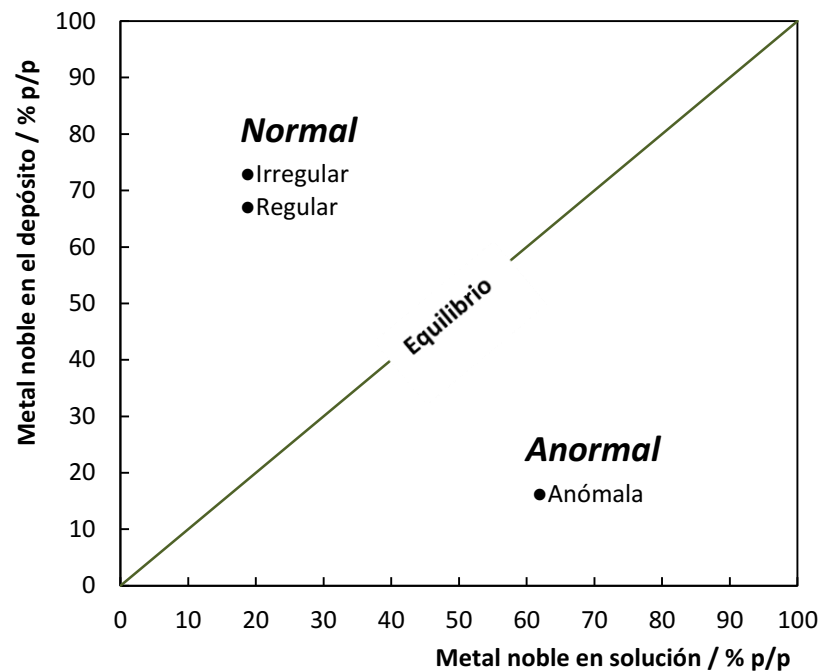


Figura 1.10 – Tipos de depósito de aleaciones según la clasificación de Brenner

1.3.4 – Depósito de materiales compuestos: codepósito de partículas

Al momento de producir recubrimientos compuestos por vía electrolítica, además de todos los aspectos discutidos en las secciones precedentes deben considerarse aquellas cuestiones asociadas a la incorporación de las partículas. Es decir, al seleccionar las variables del proceso debe evaluarse el efecto de las mismas en la morfología y la calidad del depósito metálico así como también la cantidad de partículas incorporadas. Por ejemplo, la densidad de corriente ejerce una gran influencia en el proceso del codepósito el cual generalmente es máximo a bajos valores de i [21, 22, 39, 62]. Esto implica bajas productividades, por lo que muchas veces es conveniente aumentar la concentración de partículas en el baño y mantener la incorporación en el nivel deseado [41, 63, 64] pudiendo operar a altos valores de i . Otro punto a tener en cuenta, es que la agitación del electrolito debe ser la suficiente para mantener las partículas en suspensión, lo cual puede generar algunas complicaciones adicionales a nivel operativo. Por último, la formulación del baño afecta el codepósito en varios aspectos. Las partículas en solución experimentan reacciones de adsorción y desorción en su superficie las cuales dependen del pH de la solución y la presencia de compuestos específicos (iones o moléculas orgánicas) [65-67]. Esto a su vez determina el grado de dispersión en el electrolito y por ende en el recubrimiento. Además,



todos los mecanismos propuestos en los diferentes desarrollos teóricos hasta el momento, establecen que la química superficial de las partículas, ya sea la carga [41], la adsorción de especies específicas [40] o el grado de hidrofobicidad [38, 68, 69], juega un papel relevante en su incorporación al recubrimiento metálico. Por lo tanto, la formulación de un baño para la producción de depósitos compuestos constituye un trabajo complejo.

La mayor dificultad al tratar de desarrollar nuevos recubrimientos de este tipo radica en la ausencia de una teoría que permita comprender completamente la razón por la cual las partículas son embebidas en un depósito en crecimiento. Varios investigadores han realizado importantes avances con sus modelos, los cuales han sido capaces de explicar algunas tendencias observadas [35, 39-41, 70-74]. No obstante, ninguno de los mecanismos propuestos permite predecir la cantidad de partículas que pueden ser incorporadas de manera consistente. Los modelos más importantes serán descritos en detalle en el capítulo 4, ya que en dicha sección de este trabajo de tesis se describen y discuten las experiencias realizadas con el fin a lograr una contribución al mecanismo del codepósito de partículas.



Capítulo 2 – TÉCNICAS EMPLEADAS

En esta sección se describen brevemente las técnicas y equipos utilizados durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

2.1 – TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.1.1 – Técnicas de barrido de potencial: Voltamperometría lineal (VL) y cíclica (VC)

Estas técnicas se encuentran entre las más usadas en el estudio de procesos electroquímicos, y en particular resultan de gran utilidad para analizar los fenómenos que ocurren durante el electrodeposición de metales y sus aleaciones. Las mismas permiten determinar una gran cantidad de parámetros de interés, tales como el potencial de descarga (al cual se inicia el proceso catódico), la densidad de corriente límite, potenciales de disolución de metales, la existencia de procesos secundarios (principalmente la descarga de H_2), entre otros [75, 76]. A su vez es posible caracterizar el efecto de distintos aditivos en el depósito de metales [77-80], o en el caso de aleaciones el depósito de alguno de los componentes a potenciales menores que su E_{rev} [14, 81, 82]. Por estas razones han sido aplicadas a lo largo de todo este trabajo de tesis con distinta finalidad.

En estas técnicas se varía el potencial de un electrodo, por medio de un Potenciostato/Galvanostato, en forma lineal en el tiempo (Ec. 2.1) mientras que se registra su respuesta en corriente. De esta forma se obtienen curvas $I-E$ comúnmente denominadas voltamperogramas. La velocidad de barrido (β) generalmente varía entre 10 mV/s y 1000 V/s [75], aunque puede ser menor, y el efecto de la misma sobre la forma de la curva $I-E$ permite determinar la velocidad y la naturaleza (control difusional, mixto o activado) de los procesos electroquímicos en estudio. La principal diferencia entre estas dos técnicas es que en la **VL** el potencial es barrido desde su valor inicial solo en un sentido, ya sea catódico o anódico. Por otro lado en la **VC** una vez alcanzado un cierto valor de potencial, la dirección del barrido se invierte siendo posible observar en una sola experiencia los procesos catódicos y anódicos.

$$E(t) = E_i - \beta t \quad \text{Ec. 2.1}$$

Para llevar a cabo estas metodologías se utiliza una celda de tres electrodos. La misma consta de un electrodo de trabajo (**ET**), un **CE**, que tiene como finalidad cerrar el circuito eléctrico con el de trabajo y un electrodo de referencia (**ER**) respecto del cual se mide y se controla el potencial del **ET**. En este trabajo de tesis se utilizó como **ER** en todos los ensayos un electrodo de calomel saturado (**ECS**) y los potenciales presentes en el mismo se encuentran expresados respecto del mismo. Un esquema de una celda de este tipo se presenta en la figura 2.1.

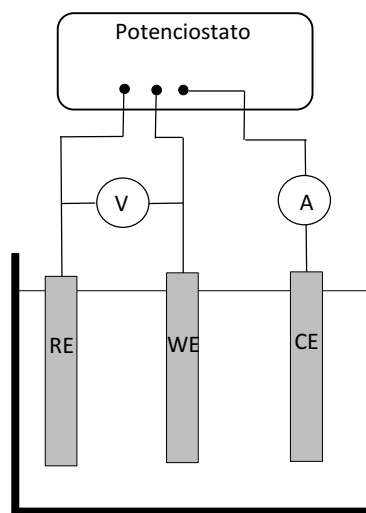


Figura 2.1 – Esquema de una celda de tres electrodos

2.1.2 – Electrodepósitos galvanostáticos y potencióstáticos

Se emplearon dos técnicas para la obtención de recubrimientos metálicos electrolíticos. En una de ellas, denominada galvanostática, se fija la corriente de trabajo a lo largo de toda la experiencia mientras que el potencial es liberado. Este tipo de ensayo puede ser llevado a cabo en una celda de 2 electrodos (un **ET** y un **CE**) y utilizando una fuente de corriente directa, aunque es posible emplear el esquema de 3 electrodos descrito anteriormente (Figura 2.1) si es de interés registrar el potencial del electrodo. En contraste, en la técnica potencióstática lo que se controla es el potencial del electrodo por lo que es necesario contar con un **ER** respecto del cual medir dicha variable. Es importante resaltar que el término potencióstático se aplica también a aquella técnica donde lo que se controla es la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (ΔV), ampliamente utilizada

a escala industrial. A lo largo de este trabajo de tesis los depósitos potenciostáticos han sido obtenidos siguiendo la metodología mencionada en primer lugar.

2.1.3 – Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

La técnica consiste en aplicar una perturbación sinusoidal periódica a un electrodo, ya sea de potencial o de corriente, y registrar la respuesta del circuito. En este trabajo de tesis siempre se utilizaron perturbaciones de potencial. Bajo este modo de operación el potencial del electrodo es fijado a un valor alrededor del cual oscilará al aplicarse la señal, cuya amplitud es pequeña (< 15 mV) para asegurar el comportamiento pseudo-lineal del sistema. Bajo estas condiciones la respuesta de corriente es también una onda sinusoidal de igual frecuencia que la perturbación pero desfasada en una cantidad φ . Las ecuaciones 2.2 y 2.3 representan la perturbación y la respuesta respectivamente. Por simplicidad durante el tratamiento matemático, las mismas se expresan como números complejos aplicando la relación de Euler. El cociente entre ambas magnitudes es la impedancia del sistema (Ec. 2.4), es decir la variable registrada durante la experiencia [83-85]. La misma es el resultado de varias impedancias individuales cuyo número y características dependerán del sistema bajo estudio.

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) = I_0 \exp(j\omega t + \varphi) \quad \text{Ec.2.3}$$

$$Z(\omega) = Z \exp(j\varphi) = Z (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad \text{Ec. 2.4}$$

En estas ecuaciones E_0 es la amplitud de la perturbación, I_0 es la amplitud de la respuesta, j es la unidad imaginaria y ω es la frecuencia angular de la perturbación. Puede observarse que la impedancia es un número complejo, de módulo Z y argumento φ , cuyo valor depende de la frecuencia. Por dicha razón los resultados de la EIE suelen representarse como gráficos tipo Nyquist (parte imaginaria en función de la parte real) en los cuales la frecuencia no aparece explícitamente; o en gráficos denominados Bode donde

se representa la funcionalidad del módulo y el argumento con la frecuencia de la perturbación.

Esta técnica electroquímica es ampliamente utilizada para el estudio de una gran variedad de fenómenos como, por ejemplo, la corrosión sobre una superficie metálica, la capacidad de protección de una película orgánica, vida útil de baterías y el electrodepósito de metales [86], entre otros. En relación a esto último, esta técnica permite el estudio de los mecanismos que intervienen en el proceso, y en particular determinar el efecto que la presencia de aditivos o partículas (co-depósito) tienen sobre los mismos [87-91]. A su vez la **EIE** ha sido empleada para determinar el potencial de carga cero del electrodo (E_{PZC}), parámetro de gran interés en el estudio de la incorporación de partículas a un recubrimiento metálico [38, 92-94]. Sin embargo, y pese a que la medida en general no presenta grandes dificultades, el análisis de los datos resulta complejo al momento de extraer valores numéricos de los parámetros electroquímicos. Esto implica la modelización del proceso, en general a través de circuitos eléctricos equivalentes, y el ajuste de dicho modelo a las medidas experimentales, constituyendo la mayor dificultad la selección de un modelo adecuado para representar el sistema.

2.1.4 – Geometrías de electrodos

Tanto para la obtención de recubrimientos como para el análisis electroquímico es posible utilizar electrodos con distintas geometrías, cada una de las cuales presenta ventajas y desventajas características.

Electrodo plano

Esta es la geometría más simple que puede utilizarse ya que el **ET** consiste generalmente en un sustrato plano de área rectangular, el cual es enfrentado a un ánodo con la misma geometría, como se muestra en la figura 2.2. La principal ventaja de esta configuración es su simplicidad la cual ha permitido el análisis teórico de varios problemas con transferencia de masa [95, 96]. Las principales desventajas de este sistema son la falta de una distribución homogénea de corriente [97] y la necesidad de agitar la solución por algún medio adicional. Esto último implica el uso de un agitador, generalmente un buzo magnético a escala laboratorio, el cual genera una capa difusional de espesor variable por lo que el flujo de materia no es constante a lo largo de la superficie [98]. Pese a esto, este

tipo de configuración permite obtener depósitos prácticamente homogéneos y de buena calidad y por eso fue utilizada para la producción de distintos tipos de depósitos en este trabajo.

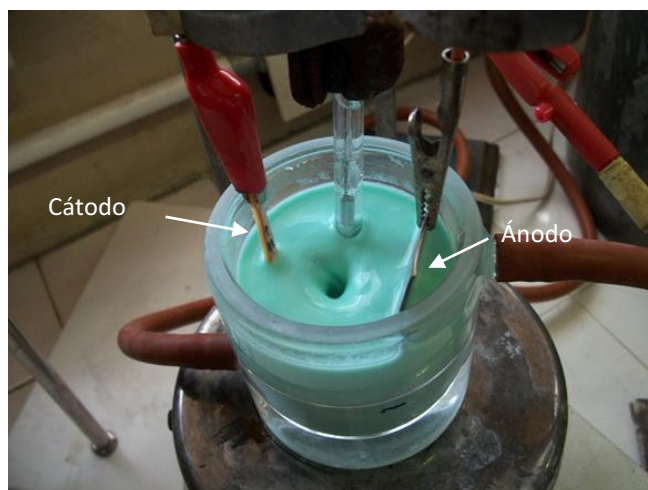


Figura 2.2 – Configuración de electrodos planos

Electrodo de disco rotante (EDR)

Desde un punto de vista constructivo el **EDR** es relativamente simple. Consta de un disco construido del material deseado embebido en una barra aislante, generalmente de Teflón u otro polímero (Figura 2.3). Este electrodo es ampliamente utilizado para el estudio de procesos electroquímicos bajo condiciones hidrodinámicas controladas. Debido a su geometría simple, es uno de los pocos sistemas para el cual existen soluciones rigurosas de las ecuaciones fluidodinámicas y de transferencia de materia [98]. La resolución de estas

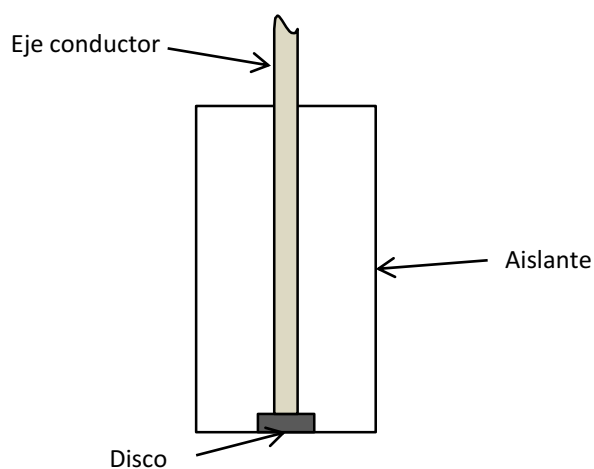


Figura 2.3 – Electrodo de disco rotante (EDR)

ecuaciones permite conocer los perfiles de velocidad y concentración en las inmediaciones del electrodo de los cuales se derivan algunas características de este sistema. Según varios autores que han estudiado la fluidodinámica de estos electrodos, la forma del aislante es crítica para lograr las condiciones descritas por la teoría [99, 100]. Sin embargo en la práctica esto es importante solo a altas velocidades de rotación a la cuales se generan turbulencias ($Re > 1 \cdot 10^5$) [101] y los datos experimentales suelen ajustarse a las ecuaciones teóricas.

En la figura 2.4 se muestra un esquema de las líneas de flujo generadas por el movimiento del electrodo. Se observa que éste actúa como una bomba que arrastra el fluido hacia su superficie, en forma de espiral, y luego lo dispersa en la dirección radial. Las componentes de velocidad radial (v_r) y angular (v_ϕ) varían con el radio y la posición axial (y), mientras que la componente axial es solo función de la posición axial y tiende a un valor máximo cuando $y \rightarrow \infty$.

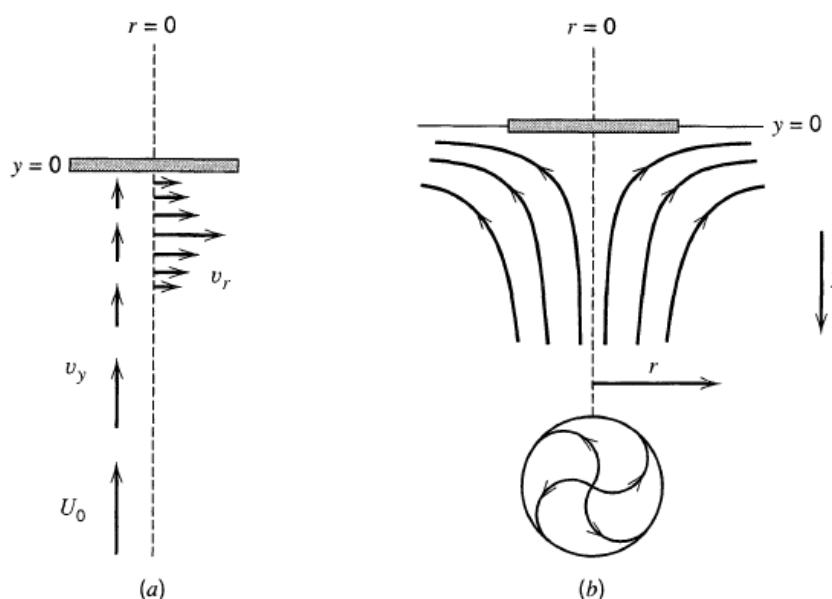


Figura 2.4 – (a) Representación vectorial de las velocidades próximas a un EDR; (b) Líneas de flujo resultantes. (Fuente: A.J., L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamental and applications*)

A partir de la fluidodinámica y resolviendo las ecuaciones de transferencia de materia, es posible conocer el transporte convectivo-difusivo de los reactivos hacia la superficie del electrodo y determinar el espesor de la película difusional. La ecuación 2.5 establece que δ es función de la velocidad de rotación (ω) del electrodo y que es constante

a lo largo de todo el radio del mismo [96, 98], lo que hace que la superficie sea uniformemente accesible desde un punto de vista de transporte de materia (Ver Ec. 1.7). En dicha expresión matemática ν representa la viscosidad cinemática.

$$\delta = 1.61D^{\frac{1}{3}}\omega^{-\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{6}} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Esta es una de las principales razones por la cual el **EDR** es ampliamente utilizado para estudios en laboratorio. En contraste, el **EDR** no resulta útil para la obtención de recubrimientos con altos espesores debido a que la distribución de corriente primaria genera depósitos cuyo espesor es mayor en los bordes [102]. Por otro lado, bajo ciertas condiciones, la superficie del recubrimiento puede presentar valles y montes que forman espirales los cuales son la resultante del movimiento del líquido [103, 104]. Sin embargo cuando estos defectos en el depósito no implican un inconveniente, éste electrodo resulta ser una alternativa adecuada.

Electrodo de Cilindro rotante (ECR)

De todos los tipos de electrodos rotantes que han sido propuestos hasta el momento, esta configuración es la más utilizada, luego del **EDR**, [105, 106]. El **ECR** presenta varias ventajas que lo convierten en una buena herramienta para el estudio del electrodeposición de metales y sus aleaciones. Por un lado el patrón de flujo alrededor del cilindro es conocido y ha sido simulado por diferentes autores en varias condiciones y configuraciones [107-109]. El mismo se caracteriza por lograr un régimen turbulento a bajas velocidades de rotación ($Re > 100$), lo que permite alcanzar altos flujos de materia hacia la superficie del electrodo. A su vez el transporte de materia (convectivo-difusivo) puede ser descrito a través de correlaciones, permitiendo la predicción del flujo de materia hacia el electrodo en distintas situaciones [106, 110]. La expresión típica de estas correlaciones se muestra en la ecuación 2.6, donde r_u es la rugosidad del electrodo, d_c es el diámetro del **ECR**, u es la velocidad periférica ($\omega d_c/2$), k_m es el coeficiente de transferencia de materia (D/δ) y a , b , c , f son constantes que dependen de la geometría del electrodo y la celda, y del régimen de flujo.

$$\frac{k_m d_c}{D} = a \left(\frac{u d_c}{\nu} \right)^b \left(\frac{\nu}{D} \right)^c \left(\frac{r_u}{d_c} \right)^f \quad \text{Ec. 2.6}$$

Junto con lo ya mencionado, el **ECR** se destaca por presentar distribuciones de potencial y densidad de corriente prácticamente uniformes, lo que implica que las velocidades de reacción serán uniformes sobre toda la superficie. Esto es una gran ventaja al momento de obtener depósitos metálicos con espesores uniformes y de particular interés en el estudio del electrodeposición de aleaciones, donde los cambios en densidad de corriente traen aparejados cambios en la composición del recubrimiento.

Aunque existen distintas configuraciones, la utilizada en este trabajo es aquella en la cual el **ET** lo constituye el cilindro interno (Figura 2.5). El diseño de este tipo de electrodo es relativamente simple ya que consta de un cátodo cilíndrico cuya área activa está delimitada por elementos aislantes en ambos extremos. Es importante que estos tengan cierto espesor de manera de formar ángulos rectos con el cátodo, evitando así la concentración de líneas de corriente en los límites metal-aislante [97]. Un ánodo cilíndrico se dispone de manera concéntrica con el fin de lograr una distribución de corriente uniforme.

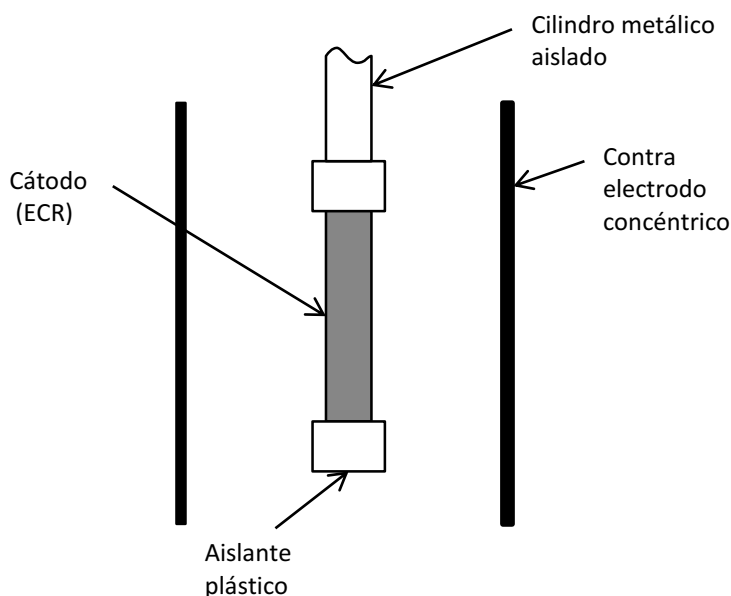


Figura 2.5 – Electrodo de cilindro rotante (ECR)

2.2 – CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS

2.2.1 – Determinación del área específica de las partículas por adsorción de N_2 (BET)

El área específica de una partícula es una propiedad fundamental en el estudio de fenómenos de adsorción, y por ende en varios procesos de gran interés como la catálisis y

el tratamiento de aguas residuales. Esta propiedad es una medida indirecta de la cantidad de sitios activos que presenta un cierto material por unidad de masa. La misma depende de la cantidad y la distribución de tamaño de poros que presente el material, por lo que no será igual para partículas constituidas por el mismo compuesto químico que hayan sido obtenidos por distinta vía o sometidos a distintos post-tratamientos.

En el marco de este trabajo de tesis, los fenómenos de adsorción a tener en cuenta son aquellos que ocurren en solución. Es sabido que las partículas de óxidos inorgánicos en solución desarrollan una carga superficial cuyo signo y magnitud dependen fuertemente del pH. Esto se debe a que dicha carga se genera como consecuencia del desarrollo de equilibrios ácido-base entre la superficie del óxido y el electrolito. A su vez, ciertos iones metálicos presentes en la solución pueden ser adsorbidos sobre las partículas contribuyendo a dicha carga. Según Celis et al. [40], la adsorción específica de estos iones es un paso determinante en el proceso de obtención de recubrimientos compuestos. Dado que a mayor área específica la capacidad de adsorción de un material aumenta, es relevante determinar el área de las partículas utilizadas.

La técnica seleccionada para este fin fue la de adsorción de nitrógeno, ampliamente utilizada. La muestra a analizar es previamente sometida a un tratamiento en vacío para eliminar posibles gases adsorbidos, que puede ir acompañado por un calentamiento para acelerar el proceso. Una vez realizado esto, el sólido se pone en contacto con N_2 y el volumen de gas adsorbido es cuantificado a distintos valores de presión de vapor (P), a una temperatura dada. De esta forma se obtiene la isoterma de adsorción la cual es ajustada con la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (Ec. 2.7), que permite obtener la masa de adsorbato correspondiente a una monocapa por unidad de masa de sólido (X_m). Con dicho valor, la ecuación 2.8 permite determinar el área específica de la muestra [111].

$$\frac{P}{X(P_0 - P)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$S = \frac{X_m}{M} N_A A_m \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde X_m es la masa de adsorbato por unidad de masa de muestra sólida, P_0 es la presión de saturación a la temperatura de trabajo y C es una constante. Por su parte M es el peso molecular del gas, N_A es el número de Avogadro y A_m es el área ocupada por una molécula de adsorbato.

2.2.2 – Determinación del potencial Z (ζ)

Como se mencionó anteriormente, las partículas en solución desarrollan una carga eléctrica superficial. Esto a su vez induce la acumulación de cargas de signo opuesto en las proximidades de la interfase de manera de mantener la electroneutralidad del sistema, formando lo que comúnmente se denomina doble capa electroquímica (DCE) [65, 112, 113]. Esta separación de cargas en la interfase sólido-líquido genera una diferencia de potencial a través de la misma (Figura 2.6), y por convención se considera que el potencial en el seno de la solución toma un valor nulo y se hace referencia al potencial de la partícula.

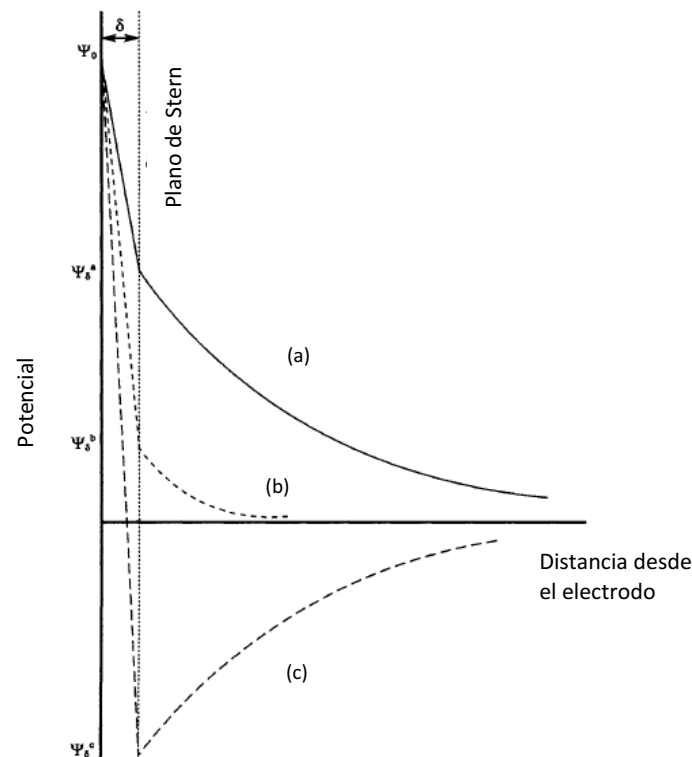


Figura 2.6 – Variación del potencial en las proximidades de la superficie cargada positivamente para (a) baja concentración de iones, (b) alta concentración de iones y (c) con adsorción específica del contraion (Fuente: M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, John Gregory, Xiaodong Jia and Richard A Williams, Particle Deposition and Aggregation)

La estructura de la doble capa en la solución consta principalmente de 2 zonas (Figura 2.7): la capa de Stern, próxima a la superficie del sólido, en la cual los contraiones están fuertemente ligados a ésta; y la capa difusa, donde la interacción es mucho más débil y los iones presentan una mayor movilidad. El potencial Z corresponde a un plano que se encuentra en la capa difusa, denominado plano de corte, que delimita la región de la doble capa que acompaña a la partícula cuando la misma se desplaza. Pese a que este potencial no corresponde al de la superficie, es de gran importancia ya que es posible determinarlo experimentalmente.

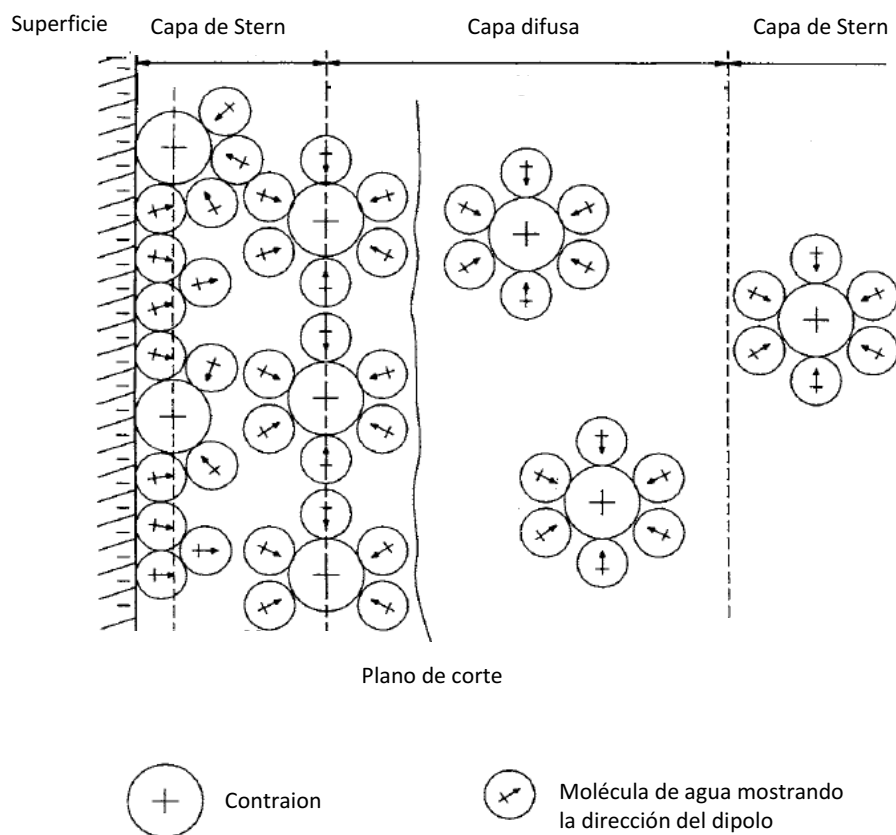


Figura 2.7 – Estructura de la DCE de acuerdo al modelo de Stern y Grahame (Fuente: M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, John Gregory, Xiaodong Jia and Richard A Williams, Particle Deposition and Aggregation)

La técnica más utilizada para la medición del potencial Z , llamada en inglés *Laser Doppler Electrophoresis*, se basa en el efecto electroforético, es decir, en el movimiento de partículas cargadas en presencia de un campo eléctrico. En ella las partículas se colocan en una celda que contiene 2 electrodos por los cuales se hace pasar una corriente, la cual genera el campo eléctrico necesario para el movimiento de las partículas. Un haz monocromático pasa a través de la celda conteniendo la muestra y la dispersión del mismo

se registra a un ángulo dado. La frecuencia del haz dispersado se compara con la del haz incidente (parte del mismo no atraviesa la celda). La diferencia medida entre la frecuencia de los 2 haces (dispersado e incidente) es proporcional a la movilidad de las partículas. Conociendo el valor de la movilidad es posible calcular el potencial Z a través de la ecuación de Hückel (Ec. 2.9)[65].

$$U = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\mu} f(\pi r) \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde U es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica del medio, μ es la viscosidad y $f(\pi r)$ es la función de Henry que depende del radio de la partícula (r) y la longitud de Debye ($1/\pi$). La función de Henry toma un valor igual a 1,5 en medios acuosos con concentraciones moderadas (aproximación de Smoluchowski).

Dado que la carga superficial depende fuertemente del pH también lo hace el potencial Z . Existe un valor de pH al cual el potencial Z es nulo (movilidad nula). Dicho punto se denomina punto isoeléctrico (**PIE**) y corresponde al valor de pH en el cual la suspensión presenta la menor estabilidad debido a que las fuerzas de repulsión de origen electrostático se hacen despreciables. Esto permite la aproximación de las partículas aumentando así las fuerzas atractivas entre ellas, lo que lleva a su aglomeración y posterior precipitación.

2.2.3 – Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})

El pH_{PZC} corresponde al valor de pH en el cual la carga superficial de una partícula es nula; es decir que las cargas positivas están balanceadas con las negativas. Como ya se ha mencionado, dicha carga es el resultado de los equilibrios de protonación de los grupos funcionales presentes en la superficie. De allí que el punto de carga cero pueda definirse matemáticamente como [114, 115]:

$$\sigma_s = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) = 0 \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde σ_s es la densidad de carga superficial, F es la constante de Faraday, Γ_{H^+} la cantidad de protones adsorbidos (mol/m^2) y Γ_{OH^-} representa a la cantidad de OH^- que

reaccionan con un protón superficial para formar agua, lo que equivale a la desorción de H^+ . Es decir que en el punto pH_{pzc} la neutralidad se alcanza estrictamente por un balance entre protones y oxhidrilos. En contraste, el punto isoeléctrico es una propiedad electrocinética relacionada con el potencial medido a una cierta distancia de la superficie. En ausencia de adsorción específica de iones ambos coinciden [114], sin embargo cuando esto ocurre el potencial Z puede anularse por más que no se cumpla la condición $\sigma_s=0$. De hecho la diferencia entre el pH_{pzc} y el **PIE** puede utilizarse para estudiar la adsorción específica.

La determinación del punto de carga cero se hace a través de una titulación potenciométrica de suspensiones en soluciones de KNO_3 o KCl . La misma se repite a varias concentraciones (fuerzas iónicas distintas) obteniéndose curvas de σ_s en función del pH que se intersectan en el punto donde la carga neta es igual a cero. Esto último es cierto siempre y cuando la titulación se haya realizado en condiciones de equilibrio. El procedimiento adoptado en este trabajo es el descrito por Szekeres y Tombácz [115], el cual involucra una serie de pasos que incluyen el chequeo del buen funcionamiento del electrodo de pH y la verificación de la reversibilidad de la medida. El detalle de los cálculos involucrados y las etapas de la técnica pueden encontrarse en la referencia.

2.2.4 – Distribución de tamaños de partículas

El tamaño medio de una muestra de partículas así como su distribución, pueden ser determinados mediante dispersión de láser. Esta técnica es similar a la utilizada para la medición de potenciales Z e incluso muchas veces el mismo equipo sirve para realizar ambas medidas. La muestra a analizar se dispersa en un medio gaseoso o líquido y se la hace pasar a través de una celda sobre la cual incide el haz generando un patrón de difracción que es característico de los tamaños de las mismas. El equipo consta de una serie de detectores que registran la luz dispersada en distintos ángulos de manera de registrar todo el patrón de difracción. Una vez que la medida ha sido realizada, los resultados son ajustados con algún modelo que describe la dispersión de luz por partículas, siendo el de Fraunhofer y el de Mie los más utilizados [116]. Esto último permite obtener finalmente la distribución de tamaños de las partículas.

2.3 – CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS DEPÓSITOS OBTENIDOS

2.3.1 – Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia dispersiva de energía (EDE)

La microscopía de barrido electrónico es una técnica que permite observar muestras con resoluciones de 10 nm o incluso mejores [117]. El principio de funcionamiento de estos microscopios consiste en la emisión de un haz de electrones desde un cañón ubicado en la parte superior de la columna de electrones. Generalmente, el haz es producido por el calentamiento de filamentos, contruidos de tungsteno o hexaboruro de lantano, y es posteriormente acelerado por medio de un ánodo seteadado a un potencial positivo respecto de la fuente. Los electrones acelerados ingresan a una columna que contiene una serie de lentes magnéticas y aperturas que tienen como finalidad enfocar el haz de electrones. En el fondo de la columna se ubican 2 bobinas deflectoras que permiten realizar el barrido de una determinada área de la muestra. Por debajo de estos deflectores se ubica una última lente (objetivo) que enfoca el haz sobre la muestra.

Los electrones que alcanzan la muestra interactúan con la misma generando una serie de señales que son recogidas por un detector, amplificadas y utilizadas para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos. Entre ellas las más utilizadas para obtener imágenes son los electrones secundarios (**ES**) y los retrodispersados (**ERD**). Los primeros, son electrones de baja energía emitidos por la muestra al interactuar con el haz primario. A esta señal solo contribuyen regiones muy próximas a la superficie (Figura 2.8), por lo que los cambios en su intensidad se deben a variaciones en la topografía. Por otro lado, los retrodispersados son electrones provenientes del haz incidente que chocan elásticamente con los núcleos de los átomos de la muestra. Estos poseen mayor energía por lo que el volumen de interacción es mayor que en el caso de los **ES** (mayor penetración). Esto conlleva una pérdida en la información sobre la topografía pero permite obtener imágenes donde las regiones de distinta composición química son identificadas fácilmente [118].

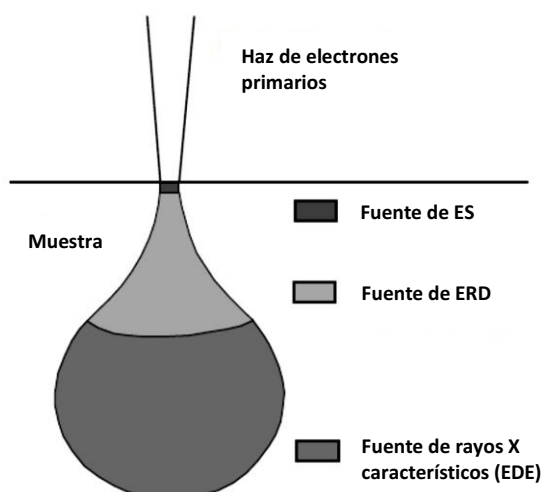


Figura 2.8 – Volumen de interacción correspondiente a cada señal generada por la muestra (Fuente: Phillips Electron Optics, Environmental scanning electron microscopy. An Introduction to ESEM)

Los electrones incidentes sobre la muestra son capaces de generar vacancias en las órbitas internas de los átomos, las cuales son ocupadas por electrones provenientes de órbitas externas. Estas transiciones dentro del átomo son acompañadas por liberación de energía en forma de fotones con pequeñas longitudes de onda (rayos X). Estas emisiones son características de cada elemento lo que permite identificar la composición química de la muestra. Las mismas son recogidas por un espectrómetro de rayos X que cuenta la cantidad de fotones correspondientes a cada valor de energía. Este procedimiento denominado espectroscopia dispersiva de energía permite realizar un análisis semicuantitativo o cuantitativo del material bajo estudio.

2.3.2 – Difracción de rayos X (DRX)

Los sólidos cristalinos presentan una estructura atómica ordenada la cual se repite a lo largo de las 3 dimensiones del material. En ella, los átomos se agrupan en planos separados por distancias que son características de cada material, variando incluso entre polimórficas de un mismo compuesto. En esta característica se basa el uso de **DRX** como herramienta para la identificación de fases presentes en una muestra cristalina de la cual su composición es conocida.

Los rayos X que inciden sobre una muestra inducen la oscilación de los electrones de sus átomos, lo cual genera a su vez que estos emitan radiación de la misma longitud de onda y frecuencia en cualquier dirección [119]. Este fenómeno se denomina difracción o

dispersión, y es el principio de funcionamiento de la técnica **DRX**. La radiación dispersada por distintos átomos de la red cristalina, sufre interferencias constructivas o destructivas dependiendo de la dirección de difracción. Las condiciones necesarias para que exista interferencia constructiva en una red cristalina, formada por un gran número de planos atómicos, quedan definidas por la ley de Bragg. La misma establece que para que esto ocurra, la diferencia en la distancia recorrida por 2 ondas distintas debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. Esto puede expresarse matemáticamente a través de la ecuación 2.11:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde λ es la longitud de onda del haz irradiado, n es el número de longitudes de onda (número entero), d el espaciado entre planos atómicos y θ el ángulo entre el haz difractado o incidente y el plano cristalográfico. La distancia entre planos depende de las dimensiones de la celda unidad del cristal, mientras que la intensidad del haz de rayos X difractado es función de la posición y el tipo de átomos en la celda unidad. Como resultados de esta ley, al trabajar a una longitud de onda fija, cada grupo de planos difractará al haz incidente en un cierto ángulo característico (patrón de difracción).

En esta tesis, la técnica **DRX** fue utilizada para la identificación de fases cristalinas presentes en los recubrimientos y para la determinación de la textura u orientación cristalográfica preferencial. Para esto último se recurrió al cálculo del coeficiente de textura relativo ($CTR_{(hkl)}$) [120]:

$$CTR_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum I_{hkl}/I_{hkl}^0} \quad \text{Ec. 2.12}$$

donde I_{hkl} y I_{hkl}^0 son las intensidades de difracción del plano cristalino (hkl) en la muestra y en una muestra estándar de polvo ordenado al azar, respectivamente.

2.3.3 – Propiedades de los recubrimientos

Preparación metalográfica de los cortes de muestras

Para caracterizar los cortes transversales de los depósitos obtenidos, las muestras fueron embebidas en una resina epoxi (Araldite®) y luego desbastadas de manera progresiva utilizando lijas grado 80 a 2500. Finalmente fueron pulidas con pasta diamantada de 6 y 1 μm . Este procedimiento permitió estimar la composición de los depósitos por **EDE**, cuantificar sus propiedades mecánicas y estudiar su microestructura. A partir de imágenes **MEB** u ópticas se cuantificó el espesor de las muestras para estimar la eficiencia faradaica (**EF**) del proceso. La **EF** se define como el cociente entre la masa depositada y la masa esperada de acuerdo a lo estimado según la ley de Faraday (Ec. 2.13).

$$m_F = \frac{I A_e t M}{z F} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Microdureza

La microdureza de los recubrimientos se midió utilizando el método de Vickers, el cual consiste en aplicar una carga dada (P) por un tiempo corto sobre la muestra a ensayar. En particular este método utiliza indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada (Figura 2.9).

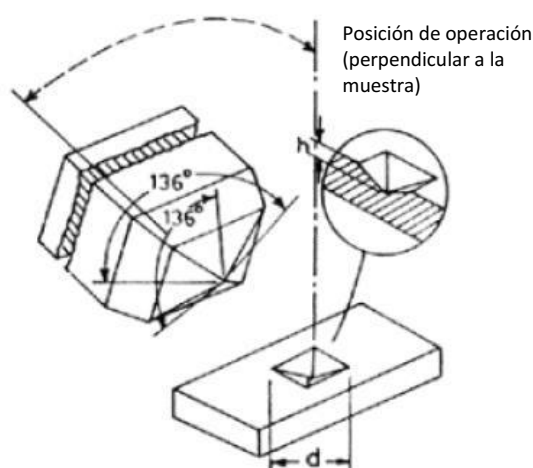


Figura 2.9 – Esquema de medición de dureza Vickers

El procedimiento deja una impronta sobre el material y se mide la longitud de sus diagonales (d_V) con un microscopio graduado. Finalmente, se determina el valor de la dureza en la escala Vickers (HV) aplicando la ecuación 2.14. Las medidas se realizaron sobre cortes transversales debido a los pequeños espesores de los depósitos ($< 20 \mu\text{m}$). De esta forma se elimina el efecto del sustrato.

$$HV = \frac{P}{4d_V^2} \sin\left(\frac{136}{2}\right) \quad \text{Ec. 2.14}$$

Tensiones internas

Las tensiones internas de un electrodepósito se desarrollan durante a formación del mismo y pueden ser tanto de compresión como de tracción. Las razones por la cual se generan no son completamente conocidas, sin embargo sí lo son los problemas que las mismas pueden causar. De hecho cuando se alcanzan valores críticos, los recubrimientos pueden presentar grietas (cracks) o incluso desprenderse del sustrato [121]. Por lo tanto a lo largo del tiempo se han desarrollado métodos para cuantificar las tensiones internas, sobre todo enfocadas en solucionar problemas industriales.

En este trabajo se utilizó el método del *bent strip* [122], el cual resulta un método simple y reproducible. El mismo consiste en realizar un depósito sobre un electrodo muy delgado (menor a 0,005 cm) construidos de un material cuya constante elástica es conocida (provista por el fabricante). Se encuentran disponibles varios tipos de electrodo con diferentes sensibilidades, dependiendo del material empleado para su construcción. Estos electrodos poseen 2 extremos con una cara expuesta y la otra cubierta con una resina aislante, de manera tal que al realizarse la experiencia las caras opuestas queden cubiertas con el depósito. Por efecto de las tensiones internas dichos extremos se doblan hacia afuera del depósito (tracción) o hacia adentro (compresión) y la separación entre los mismos es cuantificada (Figura 2.10-a). El valor de la tensión interna se calcula a través de la ecuación 2.15 que provee el fabricante de los electrodos y que depende de la relación entre los módulos elásticos del sustrato y el depósito.

$$S = \frac{QKM_s}{3e} \quad \text{Ec. 2.15}$$

Donde S son las tensiones internas del recubrimiento (lb/in^2), Q es la separación entre los extremos del electrodo, K es una constante provista por el fabricante del electrodo, M_s es el cociente entre el módulo de elasticidad del depósito y del sustrato, y e es el espesor del depósito expresado en pulgadas.

Los ensayos son realizados en una celda Specialty Testing & Development Co. PN 785A (Figura 2.10-b) que asegura que la distribución de corriente sea la misma en ambas caras del electrodo, garantizando el mismo espesor de recubrimiento. Los parámetros del ensayo, corriente y tiempo, se ajustan para tener un espesor de $2,54 \mu\text{m}$ del recubrimiento a ensayar.

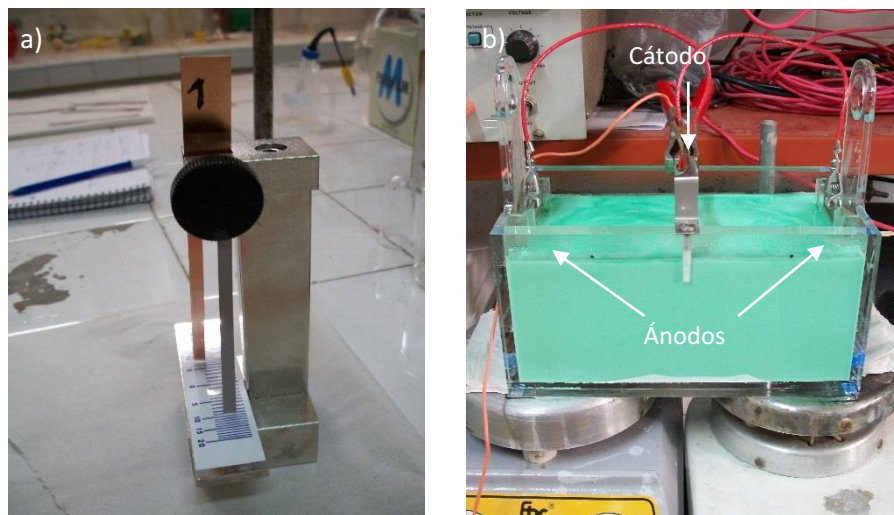


Figura 2.10 – (a) Esquema de medición de tensiones internas por el método *bent strip* y (b) celda diseñada para asegurar la misma densidad de corriente en ambas caras

Ensayos tribológicos

Para evaluar el comportamiento tribológico de los recubrimientos de interés se prepararon muestras utilizando la geometría **ERC** las cuales fueron luego sometidas a ensayos de desgaste. Se utilizó un sistema *ball on ring* diseñado por el grupo de tribología de la Universidad Nacional del Sur (Figura 2.11). Durante las experiencias las muestras fueron rotadas a una velocidad de 12 rpm contra un contracuerpo esférico de acero SAE 52100 de 6,35 mm de diámetro. La distancia total se fijó en un valor de 170 μm , mientras que la carga normal aplicada utilizada se varió entre 5 y 10 N. Bajo estas condiciones, dado que el área de contacto es pequeña, las presiones de contacto son del orden de los 10 MPa.

Para estimar el desgaste de las piezas se tomaron micrografías ópticas de la escara y se midió el ancho de la misma. A partir de este valor se calculó el volumen desgastado considerando que el contracuerpo no se ve modificado durante el ensayo de acuerdo a la norma ASTM G 99- 05 (Ec. 2.16 y Figura 2.12).

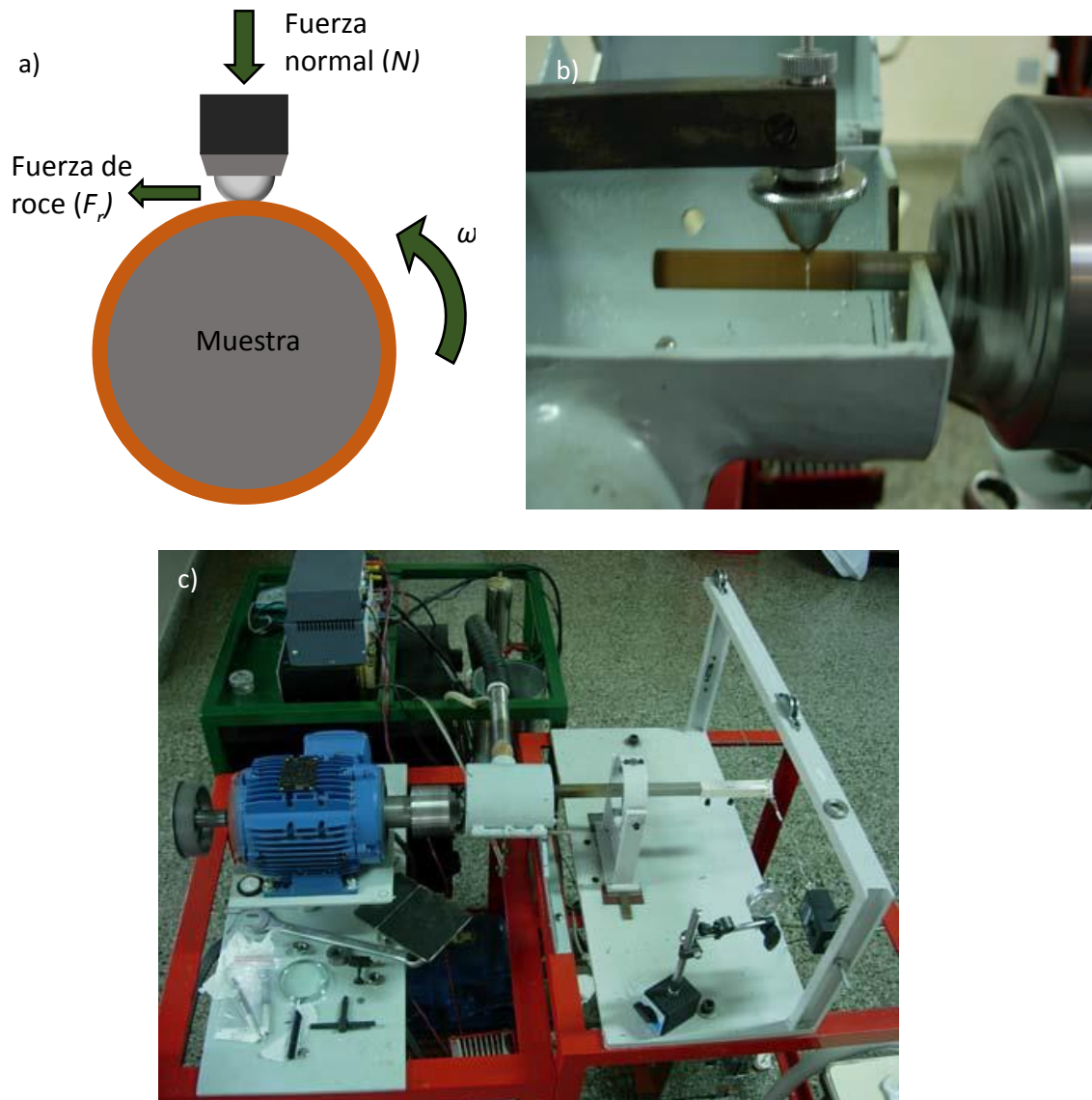


Figura 2.11 – (a) Representación del funcionamiento del sistema *ball on ring*, (b) y (c) Imágenes del equipo en funcionamiento

$$Volumen\ desgastado = \pi d_c \left[r_b^2 \sin^{-1} \left(\frac{s}{2r} \right) - \frac{s}{4} (4r_b^2 - s^2)^{0,5} \right] \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde s es el ancho de escara, d_c es el diámetro de la muestra cilíndrica y r_b es el radio de la bolilla.

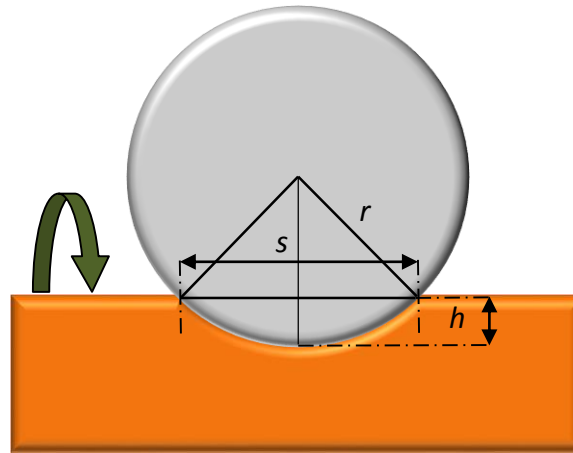


Figura 2.12 – Dimensiones de la escara formada durante el ensayo de desgaste asumiendo que el contracuerpo se mantiene intacto

Adicionalmente, durante la medida se registró el coeficiente de fricción (**CoF**) y su valor fue definido de acuerdo a la norma ASTM G 115- 04 (Ec. 2.17).

$$\text{CoF} = \frac{F_r}{N} \quad \text{Ec. 2.17}$$

Del análisis de la morfología de la escara se buscó determinar el mecanismo de desgaste y en especial detectar la existencia de desgaste adhesivo severo, generalmente denominado *galling* por su nombre en inglés. Este fenómeno se observa cuando dos superficies metálicas, en movimiento una respecto de la otra, se encuentran en contacto a cargas relativamente altas comparadas con sus tensiones de fluencia. Como resultado de la interacción (adhesión) entre las dos superficies, se produce una gran transferencia de material entre ellas resultando en una morfología característica de este tipo de desgaste. Dado que el *galling* suele observarse en condiciones de interés industrial se prestó especial atención al mismo. Todos los ensayos fueron llevados a cabo en atmósfera controlada a 25 ± 1 °C y 50-55 % de humedad relativa.



Capítulo 3 – OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS DE BRONCE CON ELECTROLITOS LIBRES DE CIANUROS

3.1 – INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de aleaciones Cu-Sn, conocidas comúnmente como bronce, obtenidos por vía electrolítica son empleados ampliamente en la actualidad con fines decorativos y como protección, debido a su apariencia y su buena resistencia a la corrosión [11, 12]. Estos depósitos han sido producidos durante muchos años a partir de baños alcalinos conteniendo cianuro como agente complejante [11, 12, 32, 33], obteniéndose recubrimientos de alta calidad. Existe un gran número de formulaciones que tienen como componente fundamental al cianuro de cobre, siendo el baño de estannato el más empleado [123]. El mismo permite la obtención de bronce amarillos (hasta 20 % p/p de Sn) y de bronce blancos (contenidos de 40 % p/p de Sn) dependiendo de la relación de concentraciones de los iones metálicos en solución y el contenido de CN^- (Tabla 3.1) [11]. Estos baños han sido utilizados de manera satisfactoria a nivel industrial desde 1936 [123], empleando estannato de sodio o potasio. Este último presenta la ventaja de que permite operar a mayores densidades de corrientes y mayores eficiencias catódicas. En el electrolito ambos iones se encuentran en forma de complejos, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ y SnO_3^{2-} , los cuales se reducen de acuerdo a las hemireacciones representadas por las ecuaciones 3.1 [124] y 3.2 [123], respectivamente. El agregado de NaCN, incrementa el contenido de CN^- en la solución lo que permite mantener al cobre en solución al pH de trabajo (generalmente entre 12 y 13). Por su parte, el NaOH es necesario para evitar la descomposición del estannato que puede causar el CO_2 disuelto.

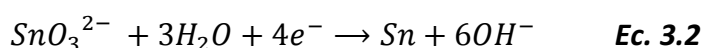
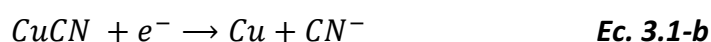
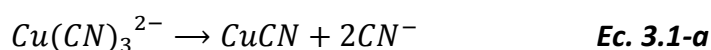


Tabla 3.1 – Composición típica de baños cianurados empleados en la industria para el depósito de bronce

Componentes del baño (g/L)	Bronces amarillos	Bronces blancos
CuCN	30	20
Na ₂ SnO ₃	35	100
NaCN	64	37
NaOH	10	10
Sal de Rochelle	45	38

Las sales de Rochelle mejoran la disolución de los ánodos y también la apariencia del depósito haciéndolos más lisos y brillantes. En lo que respecta al material de los ánodos, en la actualidad se emplea Cu puro y mientras que el contenido de Sn en solución se mantiene con el agregado de sales [11, 12, 123]. El uso de ánodos de bronce no es una buena alternativa en este sistema, y ha quedado en desuso, ya que el Sn del electrodo se disuelve como estannito lo que se traduce en la producción de recubrimientos esponjosos [123]. Finalmente, la temperatura de trabajo se suele ser igual a 65 °C, de manera de operar con altas eficiencias catódicas.

Adicionalmente, se han empleado a nivel industrial, aunque en menor extensión, varios electrolitos cianurados en los cuales el estaño se encuentra presente en la solución en forma de complejos de fosfato, pirofosfato u oxalato. Sin embargo, debido a la toxicidad del grupo CN⁻ [13], estos baños generan grandes complicaciones desde un punto de vista ambiental y de salud laboral, tanto durante su uso como durante el tratamiento de sus residuos. Esto último, junto con un incremento en las regulaciones ambientales, han promovido el desarrollo de un gran número de electrolitos libres de cianuro para la obtención de depósitos de aleaciones Cu-Sn. La mayoría de las formulaciones propuestas hasta el momento han sido obtenidas a partir del agregado de una sal de Sn a baños utilizados para el electrodeposición de Cu. Entre estas, las más estudiadas son las soluciones en base sulfato [14-16, 18, 20, 125-127], aunque también se han propuesto como alternativas los baños en base a pirofosfato [128] y electrolitos alcalinos con complejantes orgánicos [17]. En todos los casos estudiados, es necesaria la adición de compuestos orgánicos para obtener recubrimientos de bronce de buena calidad. Por ejemplo, es común agregar surfactantes, principalmente poliéteres o poliésteres, que favorecen el mojado de

la superficie a cubrir e inhiben el depósito en zonas de alta densidad de corriente (agentes niveladores) [15, 16], permitiendo obtener superficies de baja rugosidad. Junto con estos se suele agregar una segunda sustancia orgánica que posee en su estructura enlaces dobles o anillos aromáticos y que actúa como abrillantador, por lo tanto proveen brillo al depósito [15, 129]. Este es el caso del alcohol bencílico (**AB**), que ha sido utilizado para la obtención de recubrimientos de bronce con cantidades de estaño de hasta un 20 % en peso [20], y del benzaldehído cuyo efecto en baños de sulfatos fue estudiado por Survila et al. [15]. Independientemente de la gran variedad de aditivos y electrolitos soporte evaluados, todos ellos presentan algunos puntos en común que vale la pena resaltar. Uno de ellos es el depósito de estaño a potenciales menos catódicos que el potencial de reducción reversible del ion Sn^{2+} ($E^{\circ} = -0,38 \text{ V vs ECS}$) lo que suele denominarse en inglés *under potential deposition* (**UPD**) [14, 81, 82]. El otro está relacionado con la aparición de varias fases de bronce, estables solo a altas temperaturas, cuyas cantidades en el recubrimiento dependen fuertemente de las condiciones del electrodepósito [130]. Otra característica común de los electrolitos alternativos propuestos es que ninguno permite obtener depósitos con espesores y propiedades semejantes a las obtenidas con el electrolito cianurado.

Aunque ha sido posible obtener recubrimientos de bronce a partir de las soluciones en base sulfato, estos electrolitos presentan una gran desventaja: una importante pérdida de estaño generada por la oxidación espontánea de Sn^{2+} como SnO_2 [20, 125, 131]. Una posible solución a este problema es el desarrollo de baños preparados a partir de electrolitos utilizados industrialmente para la producción de recubrimientos de estaño, ya que éstos fueron diseñados teniendo en cuenta la existencia de dicho fenómeno. Una de las químicas utilizadas con este fin es la del ácido fenol sulfónico (**AFS**), mayormente empleada durante las últimas décadas para el estañado de chapa de acero debido a su capacidad de operar a altas densidades de corrientes [132]. El **AFS** presenta una estructura química como la que se muestra en la figura 3.1-a, en la cual el grupo OH se ubica en las posiciones orto o para. Este electrolito permite obtener depósitos con excelente soldabilidad, ductilidad, conductividad y buena resistencia a la corrosión en el interior de envases de alimentos (en particular al *tarnish*) [6]. A su vez presentan buena lubricidad [132] la cual es un requisito necesario para la producción de envases de hojalata (*drawn and wall ironed* y de aerosol) [133], usadas mayoritariamente como recipientes para comidas y

bebidas. En estos procesos el depósito de estaño es deformado severamente en tiempos muy cortos, y en algunos casos es incluso completamente destruido dejando la superficie del acero expuesta. Estas condiciones extremas de fricción no son soportadas por el acero, por lo tanto el rol del estaño es fundamental. Por esta razón, estos recubrimientos han sido empleados en numerosas aplicaciones, principalmente en la industria alimenticia y electrónica.

Otro electrolito que ha ganado aceptación como reemplazo del **AFS** es el ácido metano sulfónico (**AMS**) [134, 135], el cual tiene una mayor conductividad reduciendo los costos operativos así como también la concentración de estaño necesaria para producir depósitos de buena calidad. Otra ventaja de este baño es la ausencia de grupos fenoles (Figura 3.1-b). Sin embargo, en contraste con el **AFS**, el **AMS** no tiene propiedades antioxidantes, razón por la cual a estos baños se le adiciona 1 g/L de hidroquinona (**HQ**) para limitar la oxidación del ion estañoso. Algunos autores ya han considerado al **AMS** como un electrolito adecuado para el depósito de aleaciones Cu-Sn [19, 136], sin embargo se ha prestado poca atención a la posibilidad de utilizar un baño en base **AFS**. Otro aspecto a resaltar es que la formulación de estos electrolitos incluye generalmente un agente surfactante como aditivo abrillantador. Uno de ellos es el Diphone 6 (**D6**), un compuesto obtenido por la sulfonación del bisfenol A, que posee una estructura química como la de la figura 3.1-c y cuyo efecto como aditivo para el depósito de Cu-Sn no ha sido estudiado hasta el momento.

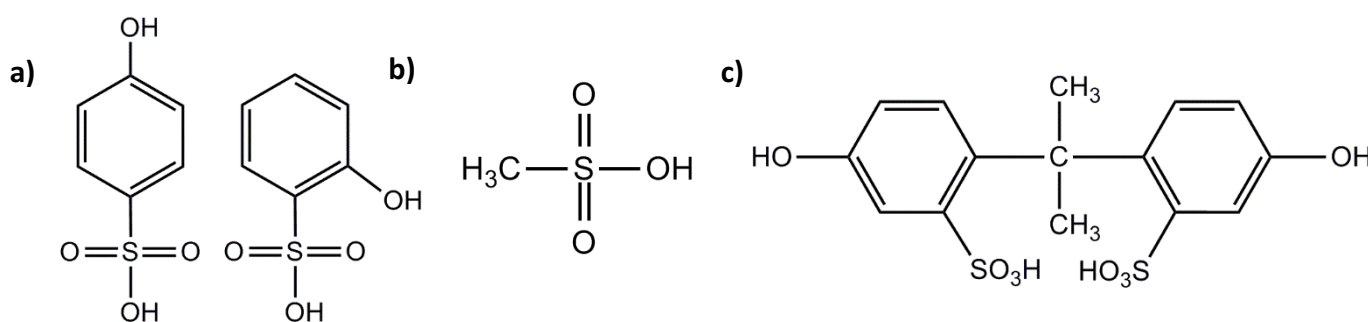


Figura 3.1 – Estructura química del (a) **AFS**, (b) **AMS** y (c) **D6**

Además de los usos típicos de los recubrimientos de bronce ya mencionados, los mismos han sido propuestos como una alternativa al cobre en ciertas aplicaciones industriales. Por ejemplo, se ha encontrado que los depósitos de aleaciones de Cu-Sn, obtenidos a partir de baños cianurados, sirven como recubrimientos de uniones roscadas

en reemplazo del Cu [42]. Esto implica que los recubrimientos de bronce son capaces de tolerar altas cargas por tiempos cortos sin deformarse por efecto del *galling*. Es importante resaltar que pese a la amplia variedad de publicaciones científicas relacionadas con el electrodeposición de bronce a partir de baños sin cianuro, se ha prestado poca atención a las propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos.

En este capítulo se describen las tareas realizadas como parte del trabajo de tesis orientadas al desarrollo de un baño libre de cianuros para el depósito electrolítico de aleaciones Cu-Sn, a partir de electrolitos utilizados industrialmente para la producción de recubrimientos de estaño. Con dicho fin se realizaron depósitos de estaño a partir de dos electrolitos similares conteniendo **AFS** y **AMS** como ácidos soporte, los cuales fueron caracterizados (morfología y textura) y sometidos a ensayos tribológicos para comparar su comportamiento. En base a los resultados obtenidos durante esta primera etapa se seleccionó el baño en base **AFS** para el estudio del electrodeposición de aleaciones Cu-Sn. A su vez, se evaluó el efecto del agregado de pequeñas cantidades de **AB** como aditivo para mejorar la composición de la aleación. Se determinaron las propiedades mecánicas y el comportamiento tribológico de los recubrimientos con el fin de evaluar la respuesta de los mismos en condiciones similares a las encontradas durante el servicio industrial. Las mismas fueron comparadas con las de un recubrimiento estándar de cobre.

3.2 – MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de depósitos de estaño se prepararon dos soluciones conteniendo distintos ácidos como electrolito soporte. Se seleccionó un baño comercial denominado Ferrostan con **AFS** como ácido soporte, el cual contiene en su formulación el abrillantador **D6**, mencionado anteriormente. Se preparó una segunda solución reemplazando el **AFS** del Ferrostan por **AMS** de manera de obtener dos electrolitos con composiciones similares. En base a los resultados obtenidos por Martyak y Seefeldt [79], a este electrolito se adicionó polietilén glicol peso molecular 600 (**PEG**) para mejorar la morfología superficial de los depósitos. Las concentraciones de reactivos de ambas soluciones (Tabla 3.2) se definieron en base a información encontrada en la bibliografía [137-142] y son similares a aquellas utilizadas a nivel industrial. Para el estudio del electrodeposición de aleaciones Cu-Sn se

utilizó el baño en base **AFS**, al cual se agregó Cu^{2+} en varias concentraciones (Tabla 3.2). Las mismas fueron seleccionadas tomando como referencia valores utilizados para el depósito de bronce a partir de electrolitos ácidos [14-16, 18, 20, 125-127]. También se adicionó una pequeña cantidad de **AB** como aditivo [20]. La razón por la cual se usó este aditivo y el baño conteniendo **AFS** es detallada en la sección de resultados de este capítulo (sección 3.3.2). Todos los químicos utilizados en este capítulo se encuentran listados en la tabla 3.3.

El comportamiento electroquímico de estos sistemas fue estudiado por **VC** y **VL**, las cuales fueron llevadas a cabo con un potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research (Modelo 273 A) controlado desde una computadora con el software CorrWare2[®]. Para estos ensayos se utilizó como electrodo de trabajo un **EDR** de platino, con un área activa de $0,041 \text{ cm}^2$, mientras que como **CE** se utilizó un alambre del mismo material ($1,6 \text{ cm}^2$). Los barridos de potencial se realizaron tomando distintos límites catódicos y anódicos, dependiendo de los metales presentes en la solución. No obstante, todos fueron registrados dentro de la ventana de $-0,75 \text{ V} < E < 0,15 \text{ V}$. Las **VC** fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 20 mV/s mientras el **ET** era rotado a una velocidad de 500 rpm . En contraste, la **VL** fue realizada a varias velocidades de barrido ($1 - 20 \text{ mV/s}$) y velocidades de rotación ($100 - 1500 \text{ rpm}$) con el fin de identificar los procesos electroquímicos que se encuentran bajo control difusional. Para optimizar el depósito tanto de estaño como de aleaciones Cu-Sn a partir de los baños estudiados, la temperatura de los mismos se ajustó a valores usuales para estos sistemas durante el depósito de Sn [132, 142-144]: $30 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ para los electrolitos base **AFS** y $40 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ para los base **AMS**.

A partir de las **VC** se estimó la eficiencia de disolución anódica utilizando herramientas de ajuste del programa CorrWare2[®]. La misma se calcula como el cociente entre la carga total correspondiente al barrido anódico (Q_{an}) y la carga total de la rama catódica (Q_{cat}) registradas durante un ciclo (Ec. 3.3 y 3.4).

$$Q_{an} = \int I dt \quad I > 0 \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$Q_{cat} = \int I dt \quad I < 0 \quad \text{Ec. 3.4}$$

Tabla 3.2 – Composición de los baños utilizados para el depósito de Sn y Cu-Sn

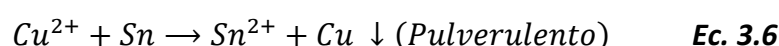
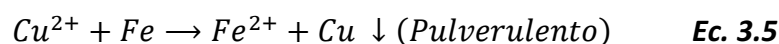
Electrolito	Sn ²⁺ (g/L)	Cu ²⁺ (g/L)	AMS (mL/L)	AFS (H ₂ SO ₄ g/L)	D6 (g/L)	HQ (g/L)	AB (mL/L)	PEG (g/L)
Sn								
AFS-0	30		-	20	8	-	0-3	-
AMS-0	15		21	-	-	1	-	-
AMS-D	15		21	-	8	1	-	-
AMS-DP	15		21	-	8	1	-	2,5
Cu								
AFS-1		4-8-12	-	20	8	-	0-3	-
Cu-Sn								
AFS-2	30	4-8-12	-	20	8	-	0-3	-

Tabla 3.3 – Reactivos utilizados y la función que cumplen en el baño

Compuesto químico	Nomenclatura	Función en el baño
SnSO ₄ Sigma-Aldrich 95%	-	Provee Sn ²⁺ para el depósito de Sn
CuSO ₄ ·5H ₂ O Cicarelli 100%	-	Provee Cu ²⁺ para el depósito de Aleaciones Cu-Sn
Ácido metano sulfónico anhidro (Aldrich)	AMS	Provee acidéz y conductividad iónica
Ácido fenol sulfónico (acides 234.53 gr H ₂ SO ₄ /l)	AFS	Provee acidéz, conductividad iónica y estabilidad al ion Sn ²⁺
Diphone 6	D6	Abrillantador comercial para el Sn. Compuesto aromático sulfonado.
Hidroquinona Anedra 99%	HQ	Limita la oxidación de Sn ²⁺ a Sn ⁺⁴
Polietilen glicol Sigma Aldrich (PM 600)	PEG	Aditivo para el depósito de Sn
Alcohol bencílico Fisher Scientific 99%	AB	Aditivo para el depósito de Cu-Sn

En una segunda instancia, se obtuvieron depósitos galvanostáticos sobre **ECR** de acero de bajo carbono (SAE 1020) de 5 cm de longitud y 0,8 cm de diámetro. Esta geometría fue seleccionada para poder realizar ensayos tribológicos con el sistema *ball on ring* descrito en la sección **2.3.3**. Como pretratamiento se aplicó una limpieza electrolítica alcalina utilizando una solución de NaOH (30 g/L) y una densidad de corriente (*I*) de 64 A/dm², la cual se alternó entre anódica (10 s) y catódica (10 s) realizando este ciclo dos veces. Posteriormente las muestras fueron decapadas en ácido sulfúrico al 10 % a 70 °C. Pevio al electrodeposito de bronce, los cilindros fueron recubiertos con una delgada capa de níquel (*nickel strike*) para evitar la reacción entre el ion Cu²⁺ y el Fe de los electrodos (Ec. 3.5). Para ello se preparó una solución tipo Woods (240 g/L NiCl₂·6H₂O, 126 mL/L HCl) a

partir de la cual se realizaron los depósitos a 25 °C aplicando una densidad de corriente de 13 A/dm² durante 3 minutos [145]. Para realizar los depósitos de Sn se utilizó como ánodo un cilindro de Sn fundido concéntrico con el **ECR**, mientras que para los depósitos de bronce se empleó un cilindro de Cu puro de manera de evitar la reacción de cementado entre el Cu²⁺ y el Sn (Ec. 3.6). Debido a la alta concentración de Sn²⁺ en el baño, y a los contenidos de Sn alcanzados en los depósitos, aplicando la ley de Faraday puede verificarse que la misma se mantiene constante durante el tiempo de electrólisis pese al uso de un ánodo de Cu. Los depósitos se realizaron rotando el cátodo 500 y 800 rpm a la misma temperatura que las usadas en los estudios electroquímicos (30 °C para electrolitos **AFS** y 40 °C para electrolitos **AMS**). La densidad de corriente se varió entre 1 – 3,75 A/dm² y se ajustó el espesor a un valor de 40 – 50 μm considerando que **EF** = 100 %. Adicionalmente, se realizaron depósitos de cobre (**DO**) a partir de un baño tradicional de sulfato conteniendo 118 g/L CuSO₄·5H₂O, 120 g/L H₂SO₄ y 70 ppm Cl⁻. Estas muestras se obtuvieron a 30 ± 0,2 °C y 8 A/dm², y fueron utilizadas como referencia para la evaluación de los recubrimientos obtenidos.



La morfología de los depósitos fue caracterizada por **MEB** utilizando un microscopio Quanta200 FEI mientras que la composición de los mismos a través de la técnica **EDE**. Los patrones de difracción **DRX** fueron determinados con un difractómetro marca Phillips modelo X'Pert utilizando una radiación CuKα = 1.5405 Å. Para ello se utilizó el modo de escaneo del detector con un paso de 0,05° y un tiempo de muestreo de 3 s (velocidad de barrido 0,0167 °/s). La orientación preferencial de algunas muestras fue estimada a través del $CTR_{(hkl)}$ (ver sección **2.3.2**). Para medir la **EF** se prepararon cortes metalográficos de acuerdo al procedimiento descrito en la sección **2.3.3**.

Se midió la microdureza y la rugosidad de los recubrimientos obtenidos. Esto último se hizo de acuerdo a la norma ISO 3274:1996 utilizando un rugosímetro Hommel-Etamic T500 y el software correspondiente. De esta medida se extrajeron tres parámetros: R_a , R_z

y R_t . El primero de ellos corresponde a la rugosidad media de la muestra (Ec. 3.7). Para calcular el parámetro R_z , se divide la longitud total de muestreo en 5 secciones dentro de las cuales se mide la máxima distancia entre picos y valles. Luego éstos 5 valores se promedia de acuerdo a la ecuación 3.8. R_t corresponde a la distancia entre el pico más alto y el valle más profundo dentro de la longitud de medición.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (y_{pi} - y_{vi}) \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde y_i corresponde a la altura o la profundidad medida respecto de una línea media, mientras que y_{pi} e y_{vi} son la altura del pico más alto y la profundidad del valle más profundo de la sección i .

Por último, se realizaron ensayos tribológicos con el equipo *ball on ring* en las condiciones descritas en el capítulo 2.

3.3 – RESULTADOS

3.3.1 – Depósitos de estaño

La VC del electrolito **AFS-0** (Figura 3.2) es relativamente simple. En el barrido de potencial en sentido catódico, se registra una corriente catódica a partir de $E \approx -0,49$ V asociada a la reducción de Sn^{2+} que aumenta de manera continua debido al depósito de Sn. A partir de $E \approx -0,70$ V comienza la descarga de hidrógeno [19, 137, 140, 146], la cual contribuye al valor de I medido. A $E \approx -0,58$ V se observa un pico pequeño, el cual es característico de un proceso de nucleación y crecimiento bajo control difusional [146]. A su vez, se registró un cruce entre las respuestas correspondientes al barrido catódico y anódico asociado a un mecanismo de nucleación 3D [147, 148] (sección 1.2.2). Este tipo de respuesta ha sido reportada para el depósito de estaño a partir de soluciones en base sulfato [149, 150]. En la rama anódica ($E > -0,45$ V), se detectó un único pico a $E \approx -0,20$ V, el cual corresponde a la disolución del estaño metálico de acuerdo a los resultados

presentados por otros autores [136, 149, 151]. La eficiencia de disolución anódica para este sistema resultó ser de 92%, lo cual confirma la existencia de un proceso catódico secundario (evolución de H₂).

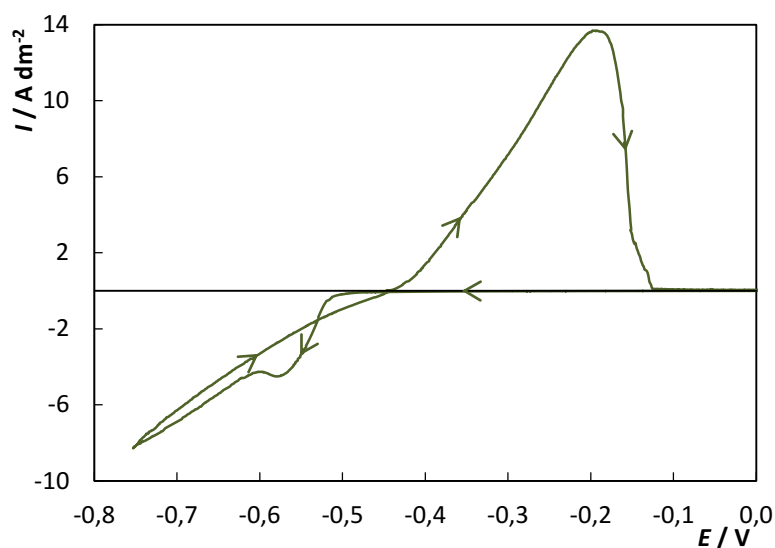


Figura 3.2 – VC del electrolito **AFS-0**, realizada a 20 mV/s y 500 rpm

A partir del electrolito **AFS-0** se obtuvieron varios recubrimientos sobre **ECR** a distintas velocidades de rotación y densidades de corriente (Figura 3.3), con el fin de obtener un depósito liso y adherente, de características similares a los producidos a nivel industrial. Esto se logró trabajando a una $\omega = 500$ rpm y a un valor de $I = 2,5$ A/dm² (Figura 3.3-e). Los depósitos obtenidos en estas condiciones presentaron una morfología superficial típica del Sn obtenido en la industria (Figura 3.4). Además poseen poco brillo lo cual puede atribuirse a la ausencia de una orientación cristalina preferencial [152, 153]. Esto se puede inferir del patrón **DRX** (Figura 3.5), donde se ve que las intensidades de los planos (101), (211) y (112) son similares.

La existencia de 5 planos cristalográficos con valores de *CTR* superiores a 10% (Tabla 3.4) indica que existen varias direcciones de crecimiento estables, verificando la ausencia de una orientación preferencial. El valor de la **EF** correspondiente a estas condiciones experimentales se estimó en un valor de 100 % utilizando la metodología descrita en **2.3.3**.

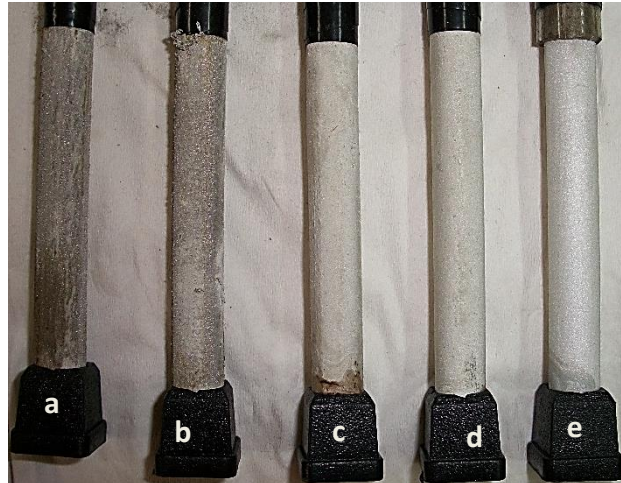


Figura 3.3 – Depósitos de Sn a partir del baño AFS-0: (a) $\omega = 400\text{rpm}$, $I = 15\text{ A/dm}^2$, (b) $\omega = 600\text{rpm}$, $I = 15\text{ A/dm}^2$, (c) $\omega = 600\text{ rpm}$, $I = 7,5\text{ A/dm}^2$, (d) $\omega = 600\text{ rpm}$, $I = 5\text{ A/dm}^2$, (e) $\omega = 500\text{ rpm}$, $I = 2,5\text{ A/dm}^2$

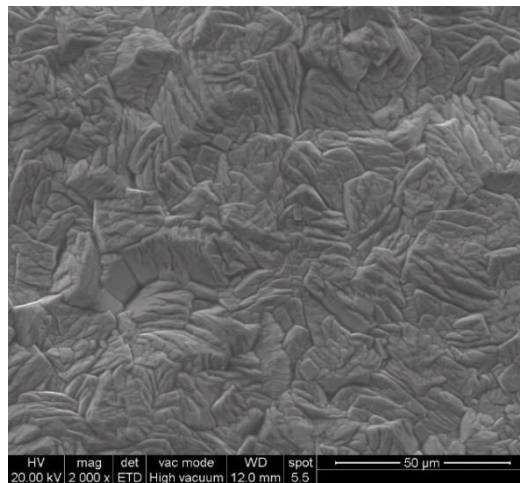


Figura 3.4 – Imagen MEB del depósito de Sn obtenido en AFS-0 a $\omega = 500\text{ rpm}$, $I = 2,5\text{ A/dm}^2$ (2000X)

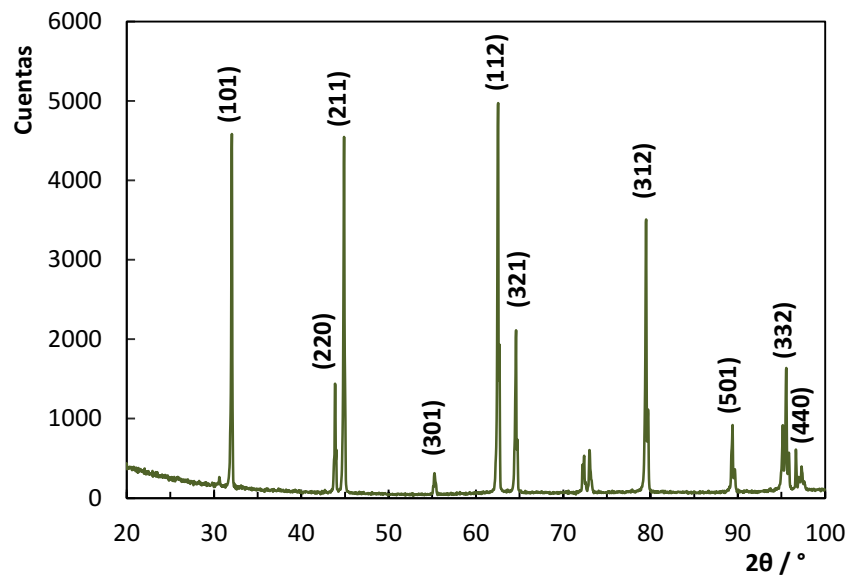


Figura 3.5 – Patrón RDX del depósito de Sn obtenido en AFS-0 a $\omega = 500\text{ rpm}$, $I = 2,5\text{ A/dm}^2$

La figura 3.6 (línea continua) muestra la **VC** obtenida en el electrolito **AMS-0**. En la misma se ve claramente que la respuesta electroquímica en este sistema es muy similar a la observada para el **AFS-0**. No hay diferencias significativas en los potenciales de descarga de estaño y la posición del pico de disolución. La eficiencia de disolución anódica fue prácticamente igual (95 %) a la estimada en el caso del **AFS-0**. Los recubrimientos obtenidos a partir de este electrolito presentaron cristales dendríticos que no cubren completamente la superficie (Figura 3.7-a), incluso a bajos valores de I (1 A/dm²). Este comportamiento puede explicarse con la teoría de crecimiento dendrítico de Popov et al. [55, 154], según la cual las dendritas crecen a bajas densidades de corriente cuando la densidad de corriente de intercambio de la reacción es grande, como ocurre con la cinética de reducción de Sn²⁺ en soluciones de **AMS** en ausencia de aditivos [79].

Para lograr un recubrimiento que cubra completamente la superficie del sustrato es necesario agregar aditivos al baño. Existe evidencia [79, 129, 155] de que los compuestos aromáticos afectan la respuesta electroquímica y la morfología del depósito de Sn. Por esta razón se decidió evaluar el efecto del **D6** en el baño **AMS** con la técnica **VC**. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 3.6 (línea de trazos).

Tabla 3.4 – Coeficiente de textura relativo de depósitos de estaño obtenidos a partir de distintos electrolitos

Plano (<i>hkl</i>)	CTR (%)		
	AFS-0	AMS-D	AMS-DP
200	0,0	0,6	0,0
101	1,9	2,6	0,0
220	1,5	0,7	9,8
211	3,0	1,8	0,1
301	1,1	3,5	0,1
112	11,6	14,1	0,0
400	0,1	1,6	0,3
321	2,8	2,6	2,9
420	2,4	1,9	3,7
411	1,3	1,6	0,7
312	11,5	7,4	0,1
501	5,5	1,5	4,9
103	16,1	35,1	1,0
332	21,8	18,4	0,9
440	15,3	0,9	68,6
521	4,1	5,6	7,1

La comparación con el voltamperograma de la solución sin aditivos (línea continua) permite concluir que el **D6** inhibe el proceso catódico generando una disminución de la corriente de reducción de estaño [79], lo cual es también verificado por una reducción del 43 % en Q_{an} . Un detalle interesante de estas curvas es que en presencia del **D6** (línea de trazos) se registra una pequeña corriente a partir de $E = -0,34$ V, la cual crece lentamente hasta alcanzarse un valor de $E = -0,42$ V, punto en el cual se produce un claro cambio en la pendiente de la curva. Un comportamiento análogo se observa durante el barrido anódico, en el cual se registra una corriente anódica, pequeña y creciente, en la región de potencial $-0,42$ V < E < $-0,34$ V. Este comportamiento podría ser el resultado de un mecanismo de **UPD**, el cual genera un depósito que luego es disuelto en la misma ventana de potencial. Otra posible explicación para el mismo, es la existencia de un proceso de adsorción en el cual está involucrado el aditivo. Sin embargo, para entender completamente este fenómeno es necesario realizar estudios que se encuentran más allá del objetivo de este trabajo.

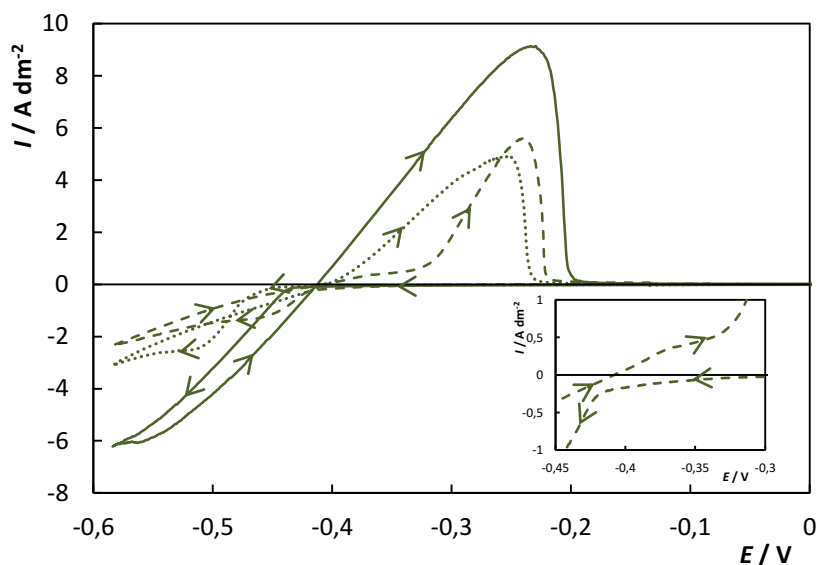


Figura 3.6 – VC de AMS-0 (—), AMS-D (- - -) y AMS-DP (····). 20 mV/s y 500 rpm. Recuadro: magnificación de la curva AMS-D (- - -) en la región de potencial $-0,3$ V < E < $-0,45$ V

Adicionalmente, la **VC** muestra que no ocurre el cruce entre las ramas catódicas y anódicas en contraste con lo observado para el **AFS-0** y el **AMS-0**. Esto sugiere que el depósito de estaño a partir del electrolito **AMS-D** no se encuentra limitado por nucleación y crecimiento [147]. Finalmente, el **D6** reduce la eficiencia de disolución anódica a un valor de 86 %.

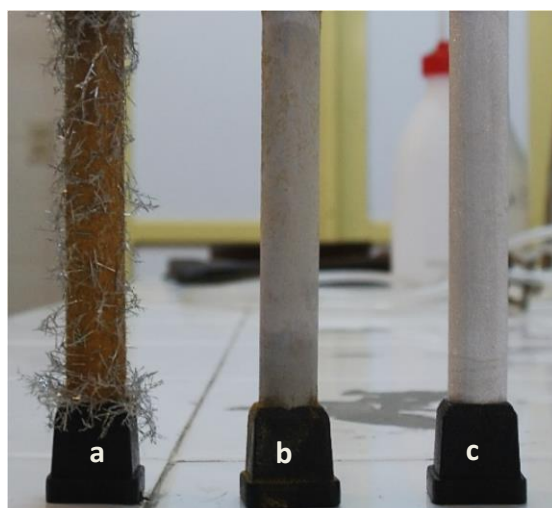


Figura 3.7 – Depósitos de Sn obtenidos a partir del baño (a) **AMS-0**, (b) **AMS-D** y (c) **AMS-DP** sobre **ECR** a $\omega = 500$ rpm, $I = 1$ A/dm²

Para verificar si el efecto de inhibición del **D6** caracterizado por **VC** limita el crecimiento dendrítico, se realizaron depósitos de Sn a partir del electrolito **AMS-D** (Tabla 3.2). Con el agregado de este aditivo fue posible obtener un recubrimiento homogéneo, opaco y rugoso (Figura 3.7-b), a una temperatura de 40 °C y aplicando 1 A/dm². Las imágenes **MEB** de este depósito (Fig 3.8-a) muestran que su morfología consiste en estructuras cuadradas planas de ≈ 15 μm , sobre las cuales se encuentran estructuras esféricas pequeñas de 3-4 μm de diámetro.

Aunque el baño **AMS-D** permitió eliminar el crecimiento dendrítico y obtener un depósito compacto que cubre la superficie del sustrato completamente, su apariencia no es comparable a la de los recubrimientos industriales (presentan poco brillo). Martyak et al. [79] encontraron que el agregado de **PEG** a electrolitos en base **AMS** induce modificaciones en la morfología superficial del depósito, mejorando su apariencia, así como también suprime la descarga de H₂. Por esta razón y con el fin de lograr aumentar el brillo, se adicionó al electrolito 2,5 g/L de **PEG** (PM 600). La respuesta electroquímica de esta solución puede apreciarse en la figura 3.6 (línea punteada). En la misma puede verse que la reducción de estaño se inicia a un potencial de $E = -0,46$ V cuando ambos aditivos se encuentran presentes en la solución, aumentando la inhibición del proceso catódico y la polarización del electrodo, comportamiento típico de niveladores y abrillantadores. Por otro lado, la adición de **PEG** incrementa la corriente catódica a $E \leq -0,50$ V y la cantidad de

estaño depositado en cada ciclo de la **VC** (aumenta Q_{an}), respecto del electrolito conteniendo solo **D6**. Adicionalmente, la eficiencia de disolución anódica se vio incrementada por el agregado de **PEG** (93 %).

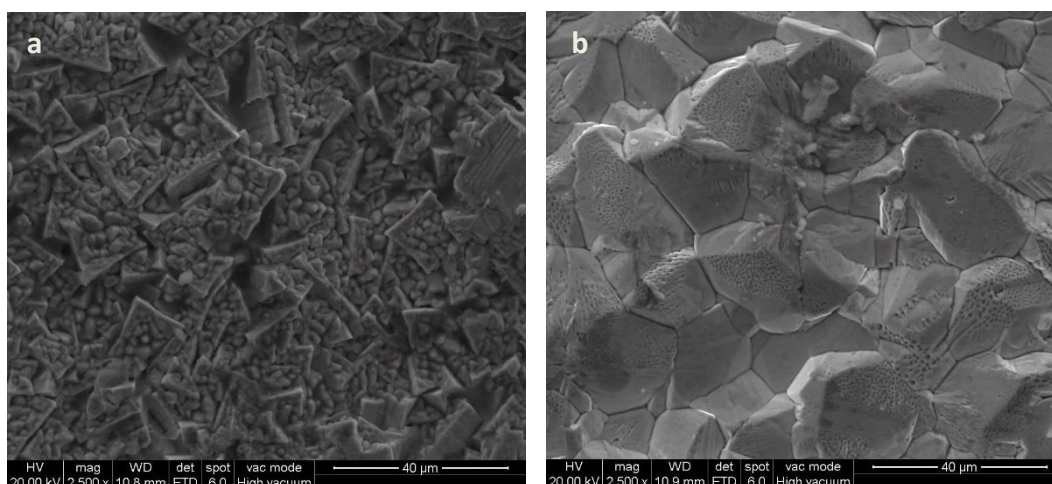


Figura 3.8 – Imágenes **MEB** de depósitos de Sn obtenidos a partir de (a) **AMS-D** y (b) **AMS-DP** obtenidos sobre **ECR** a $\omega = 500$ rpm, $I = 1$ A/dm² (2500X)

A partir del electrolito **AMS-DP** se obtuvo un recubrimiento liso y brillante trabajando a 40 °C y 1 A/dm². En la figura 3.8-b se ve que dicho recubrimiento presenta una morfología con un tamaño de cristal (≈ 25 μ m) mayor que para el electrolito **AMS-D**. Una comparación entre las figuras 3.8-a y 3.8-b permite confirmar la influencia del **PEG** sobre la morfología del estaño en baños base **AMS**. Los patrones **DRX** de estos depósitos muestran claramente el efecto tanto del electrolito soporte como de los aditivos sobre la microestructura de los depósitos. Por ejemplo al comparar los resultados del depósito obtenido a partir del baño **AMS-D** (Figura 3.9) con los correspondientes a un depósito obtenido a partir de **AFS-0** (Figura 3.5), es obvio que el **AMS** reduce la intensidad de varios planos, en especial (220), (211), (440) y (321). Sin embargo, los valores de los **CTR** (Tabla 3.4) indican que la orientación preferencial del depósito es modificada levemente ya que los planos con mayores coeficientes de textura son los mismos en ambos casos, con excepción del plano (440). En contraste, el **PEG** disminuye considerablemente el número de picos detectados (Figura 3.10). No se registran señales correspondientes a los planos (200) y (101), los más intensos en la muestra estándar (polvo orientado al azar). Adicionalmente, este compuesto promueve fuertemente el crecimiento preferencial de los planos paralelos (440) y (220), lo que podría explicar el brillo de los depósitos obtenidos [152, 153]. Este efecto es

confirmado por los valores de los *CTR* correspondientes a dichos planos, que son los únicos destacables de la muestra ($CTR_{(400)} = 68,6 \%$; $CTR_{(200)} = 9,8 \%$). El fuerte efecto que tiene el **PEG** en la microestructura de electrodepositos de estaño ya ha sido observado por otros autores [156]. El recubrimiento obtenido a partir del baño **AMS-DP** fue comparable a los producidos a nivel industrial. Además la **EF** fue estimada en un valor cercano al 100%.

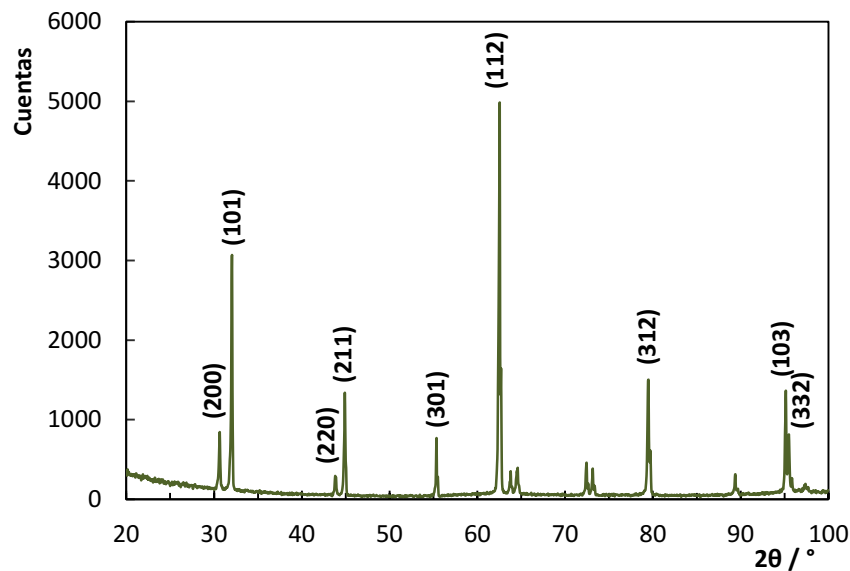


Figura 3.9 – Patrón DRX del depósito de Sn obtenido en **AMS-D** a $\omega = 500$ rpm, $I = 1$ A/dm²

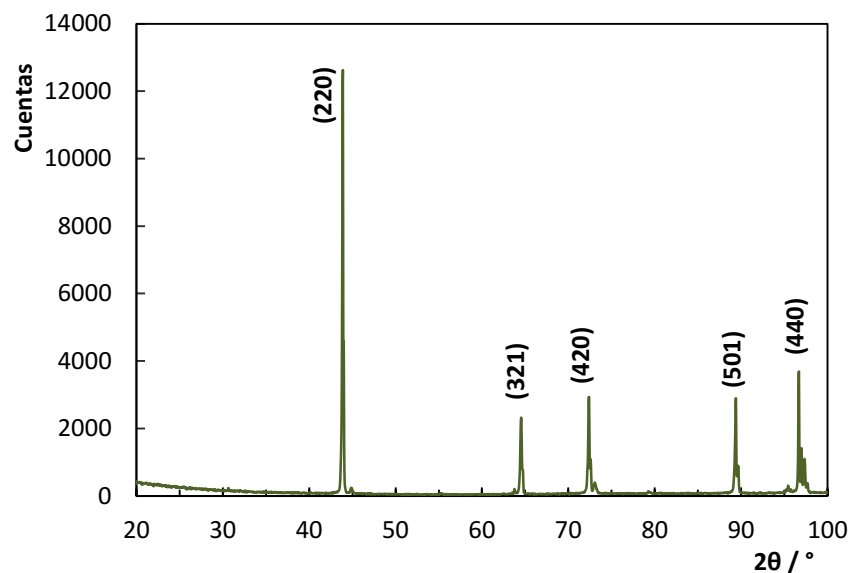


Figura 3.10 – Patrón DRX del depósito de Sn obtenido en **AMS-DP** a $\omega = 500$ rpm, $I = 1$ A/dm²

Ensayos Tribológicos

Se evaluaron las propiedades tribológicas, la microdureza y la rugosidad del recubrimiento obtenido a partir de la solución **AMS-DP** que, de acuerdo a los resultados

anteriores, presentó características similares a las de los recubrimientos industriales desde un punto de vista estético, homogeneidad y **EF**. A modo de comparación se estudió un depósito de estaño obtenido sobre **ECR** a partir del baño **AFS-0**.

En la tabla 3.5 se presenta un resumen de las características de ambos depósitos, de los cuales puede verse que los mismos no presentan diferencias significativas en micro dureza pero si en su rugosidad. Sin embargo, las curvas de **CoF** vs tiempo (Figura 3.11) muestran que su comportamiento tribológico es algo diferente. A una carga de 5 N, el depósito **AMS-DP** presento un **CoF** de 0,2 al inicio del ensayo, el cual comienza a crecer luego de 1 min hasta alcanzar valores de $\approx 0,85$ después de 2 minutos. Este incremento abrupto que resulta de una transición desde un mecanismo de desgaste moderado a uno severo es típico del proceso de *galling*. En contraste, el depósito obtenido con **AFS-0** mantuvo un valor bajo de **CoF** a lo largo de toda la experiencia. Cuando la carga fue aumentada a un valor de 10 N ambos depósitos experimentaron el proceso de *galling* a distintos tiempos, resultados que concuerdan con aquellos encontrados por Guo et al. para depósitos obtenidos por cold-spray [157].

Tabla 3.5 – Rugosidad, espesor y microdureza de los recubrimientos de estaño ensayados

Depósito	Parámetros de rugosidad [μm]			Espesor [μm]	Microdureza HV _{0,01}
	R_a	R_z	R_t		
AFS-0	$1,2 \pm 0,1$	$10,2 \pm 2,4$	$14,4 \pm 1,3$	43 ± 1	12 ± 2
AMS-DP	$2,0 \pm 0,1$	$12,4 \pm 0,3$	$16,6 \pm 2,3$	41 ± 1	11 ± 1

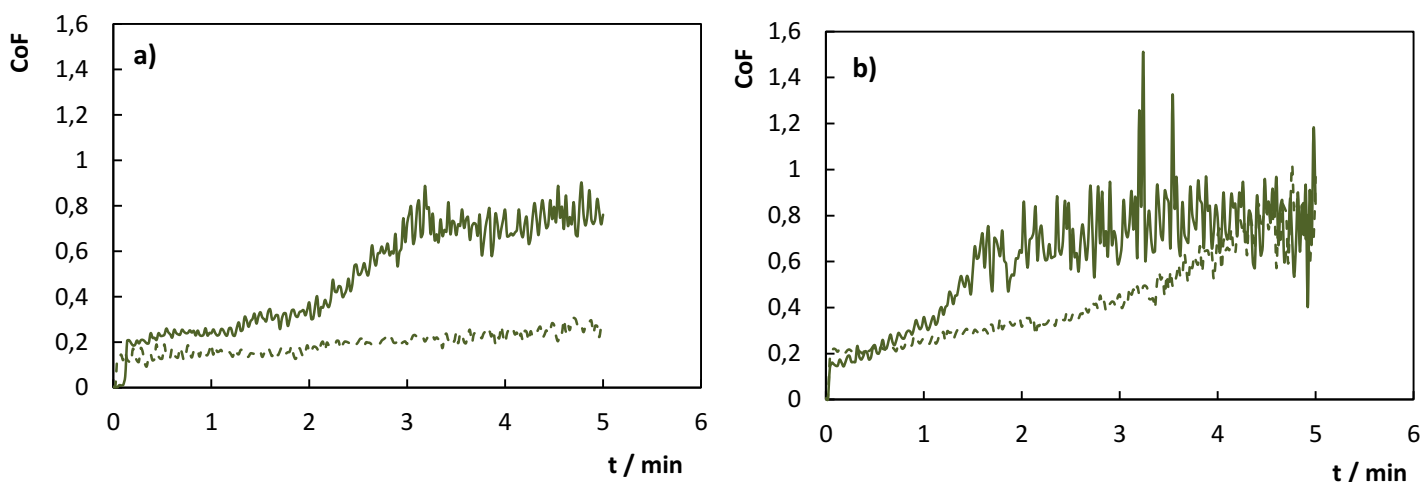


Figura 3.11 – **CoF** en función del tiempo de los depósitos **AFS-0** (- -) y **AMS-DP** (—): (a) 5 N y (b) 10 N

En las figuras 3.12 y 3.13 se muestran las micrografías ópticas de las escaras resultantes de los ensayos para ambos recubrimientos. Puede verse que, incluso a 5 N de carga, se detecta la transferencia de material desde los depósitos de Sn hacia el contracuerpo de acero debido a una gran adhesión entre las superficies. Para que dicho efecto ocurra, es necesario que el recubrimiento bajo estudio presente baja rigidez y alta tenacidad al mismo tiempo que es sometido a grandes fuerzas de adhesión [158]. A su vez como el Sn es más blando que el acero, el *ploughing* (rayas que aparecen sobre la escara paralelas a la dirección del deslizamiento) se desarrolla bajo ambas cargas [159]. Finalmente, considerando los valores de **CoF** y volumen de desgaste (Tabla 3.6) se puede concluir que el recubrimiento **AFS-0** presenta una mayor resistencia al desgaste.

Tabla 3.6 – CoF y volumen desgastado los recubrimientos de estaño ensayados a 5 N y 10 N

Depósito	Carga aplicada [N]			
	5		10	
	CoF	Volumen desgastado [mm ³]	CoF	Volumen desgastado [mm ³]
AFS-0	0,19	4,54	0,20-0,70	6,8 ± 0,8
AMS-DP	0,22-0,70	8,40	0,22-0,70	11,3 ± 0,5

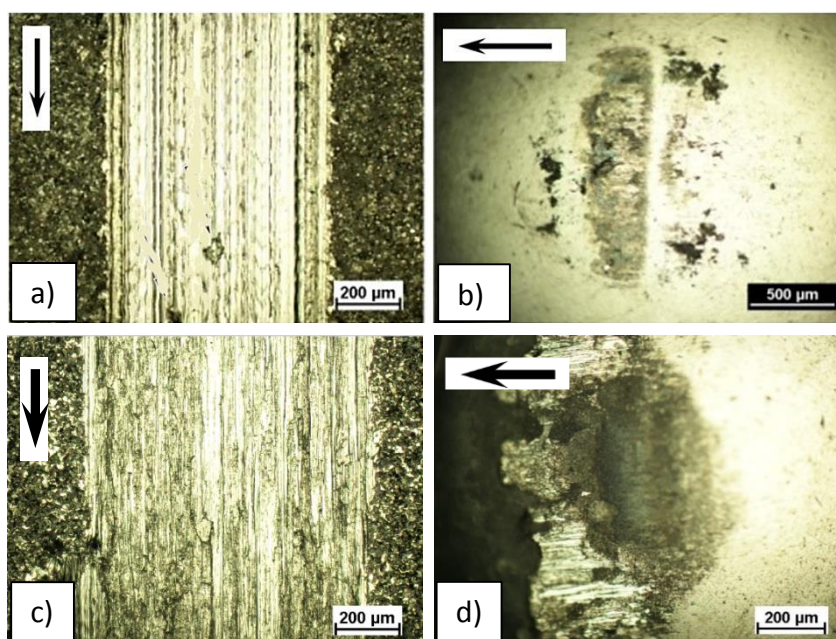


Figura 3.12 – Micrografías ópticas de la escara del recubrimiento y el contracuerpo después de los ensayos a 5 N: (a, b) **AFS-0** y (c, d) **AMS-DP**.

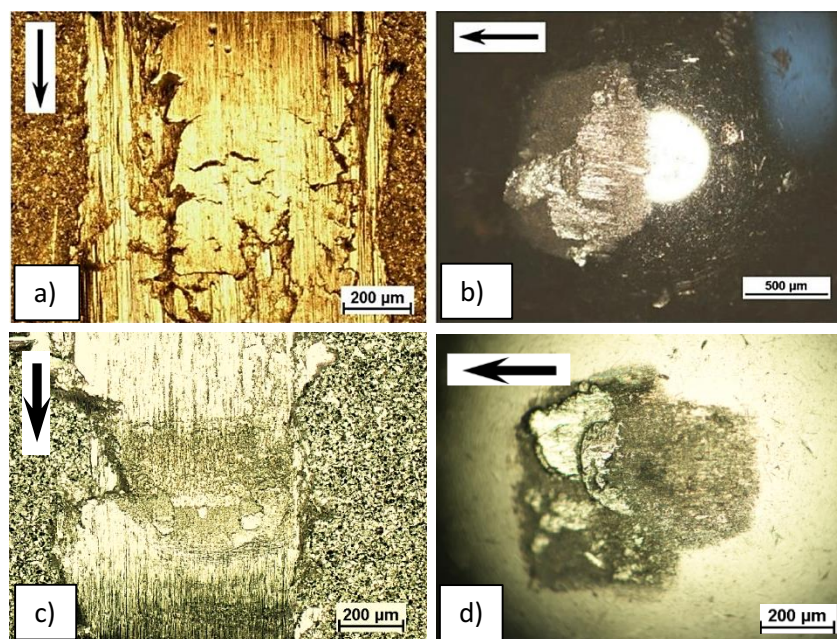


Figura 3.13 – Micrografías ópticas de la escara del recubrimiento y el contracuerpo después de los ensayos a 10 N: (a, b) **AFS-0** y (c, d) **AMS-DP**.

3.3.2 – Depósitos de bronce

Los resultados obtenidos en la sección 3.3.1 muestran que para lograr un recubrimiento de Sn a partir de un electrolito en base **AMS** de características semejantes a las alcanzadas con el electrolito **AFS-0**, fue necesario el agregado de 2 aditivos. Por su parte el electrolito **AFS** solo contiene un aditivo, utilizado por décadas a nivel industrial. Por esta razón se decidió continuar este estudio trabajando con el **AFS** con el fin de reducir el número de compuestos en la solución. Además la performance tribológica de los depósitos obtenidos con el baño **AFS-0** fue superior. Por otro lado, al lograr una formulación a partir de un baño de uso industrial se simplificaría un eventual escalado y aplicación práctica. En conclusión, para el electrodeposición de aleaciones Cu-Sn se trabajó con el electrolito en base **AFS**. A su vez, considerando que los compuestos aromáticos tienen un fuerte efecto sobre el electrodeposición de bronce y estaño [15, 129], se adicionó a la solución **AB** el cual ha permitido la obtención de depósitos de bronce conteniendo hasta un 20 % p/p de Sn [20] a partir de soluciones de sulfatos.

Las **VL** de los electrolitos **AFS-0**, **AFS-1** y **AFS-2** se muestran en la figura 3.14. Puede verse que para la solución **AFS-1**, la descarga de Cu^{2+} comienza a $E = 0,02$ V. A partir de dicho potencial I crece hasta alcanzar la corriente límite del proceso (aparición de una

meseta en la curva) a un potencial de $E = -0,27$ V. Por su parte, cuando solo se encuentra presente el Sn^{2+} (**AFS-0**), no se registran corrientes catódicas hasta que el potencial alcanza un valor de $E = -0,47$ V. Este valor del potencial de descarga de estaño es similar al medido por Pewnim et al.[136] en un electrolito **AMS**. A un valor de $E \approx -0,50$ V se puede apreciar un pequeño hombro a partir del cual la corriente crece linealmente. Estos valores concuerdan con los obtenidos en la figura 3.2 para $\beta = 20$ mV/s. La presencia de dicho pico es atribuida a la existencia de un mecanismo de nucleación y crecimiento bajo control difusional [146].

Cuando se encuentran presentes el Cu^{2+} y el Sn^{2+} en la solución, el proceso catódico inicia a $E = -0,04$ V, valor más catódico que el correspondiente al de depósito de cobre. Esto muestra que la adición de Sn^{2+} a la solución inhibe la descarga de Cu^{2+} .

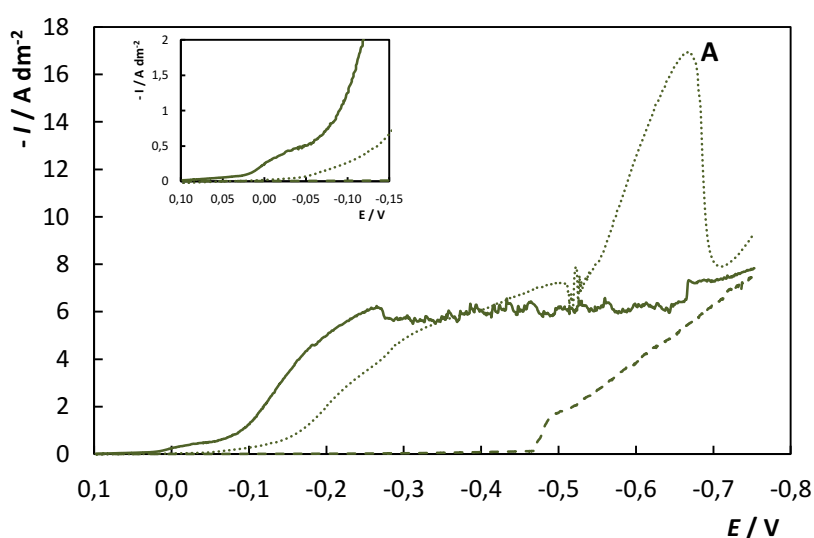


Figura 3.14 – VL de **AFS-0** (---), **AFS-1** (—) y **AFS-2** (····), registradas a 5 mV/s y 500 rpm con una concentración de $\text{Cu}^{2+} = 8$ g/L. Recuadro: magnificación en la región de potencial $-0,15$ V $< E < 0,10$ V

Por otro lado, en la figura 3.14 puede apreciarse claramente que la densidad de corriente del sistema Cu-Sn es menor que la correspondiente a la reducción de Cu^{2+} hasta un valor de $E = -0,40$ V. A valores de potencial más catódicos el comportamiento se invierte. En particular, en la región de potencial $-0,47$ V $< E < -0,40$ V la densidad de corriente asociada a la reducción de cobre ya ha alcanzado su valor límite (Figura 3.14 (—)). Por lo tanto, el mayor valor observado en la solución **AFS-2**, puede atribuirse a la contribución **UPD** del estaño tal como ha sido propuesto por varios autores [14-16, 130]. Otra peculiaridad del

voltamperograma del electrolito **AFS-2** es la aparición de oscilaciones a un potencial de $E \approx -0,50$ V. Este fenómeno ha sido observado por Survila et al. [125] durante el electrodeposición de bronce a partir de electrolitos base sulfatos y se ha atribuido a la existencia de dos estados termodinámicamente estables entre los cuales el sistema oscila. Una de las posibles causas propuestas para explicar este comportamiento es la inhibición del proceso catódico por adsorción de sustancias surfactantes sobre el electrodo. Finalmente, cuando el potencial es llevado a valores más catódicos la densidad de corriente aumenta, probablemente como resultado de la contribución de la reducción de estaño a la I total, y se genera un pico a $E = -0,66$ V (pico A), después del cual la corriente disminuye bruscamente. El posterior incremento en la corriente para $E < -0,70$ V puede asignarse a la reacción de desprendimiento de $H_{2(g)}$ la cual, según ha sido reportado, inicia a $-0,60$ V $< E < -0,70$ V en soluciones conteniendo Cu^{2+} y Sn^{2+} [16, 19, 126].

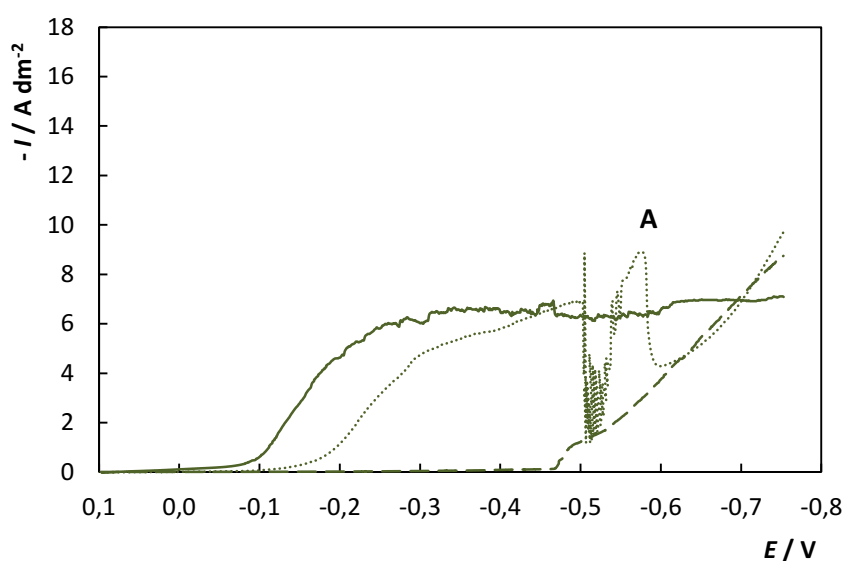


Figura 3.15 – VL de **AFS-0** (---), **AFS-1** (—) y **AFS-2** (····), registradas a 5 mV/s y 500 rpm con una concentración de $Cu^{2+} = 8$ g/L y conteniendo 3 mL/L de **AB**

En la figura 3.15 se muestra el efecto del **AB** en la **VL** catódica de los electrolitos **AFS-0**, **AFS-1** y **AFS-2**. Se puede observar que el **AB** no modifica significativamente las **VL** de **AFS-0** y **AFS-1**. Solo se registró un pequeño incremento en la densidad de corriente catódica para el estaño, la cual fue confirmada por **VC** a través de un aumento del 28 % de Q_{an} (Figura 3.16). Cuando ambos iones están presentes en la solución, el **AB** solo altera la respuesta electroquímica a potenciales más catódicos que $-0,50$ V intensificando la amplitud de las oscilaciones e inhibiendo fuertemente el pico A. Estos resultados sugieren que existe una

interacción simultánea entre **AB**, Sn^{2+} y Cu^{2+} y permiten descartar la existencia de interacciones fuertes del tipo **AB-Sn**²⁺ o **AB-Cu**²⁺, ya que el aditivo no induce modificaciones significativas en las **VL** de los electrolitos **AFS-0** y **AFS-1**. Adicionalmente, en presencia del **AB** el pico A se ubica a un potencial menos catódico ($E = -0,58$ V).

Con el fin de entender mejor el rol del **AB** en el depósito de aleaciones de Cu-Sn, se preparó una solución **AFS-2** sin **D6** y se realizaron medidas de **VL**, las cuales se observan en la figura 3.17. Los resultados muestran que en estas condiciones el **AB** reduce levemente la densidad corriente a $E < -0,64$ V, inhibiendo el depósito de estaño y el desprendimiento de H_2 . Comparando las figuras 3.14, 3.15 y 3.16 se concluye que el efecto del **AB** en los fenómenos catódicos es mayor en presencia del **D6**. Este tipo de efectos sinérgicos entre aditivos fue observado previamente por Survila et al. [15]. Además, se ve claramente que el pico A es generado solo cuando **D6** está presente en la solución (Figuras 3.14 y 3.17) y que a su vez este aditivo polariza la iniciación del proceso catódico.

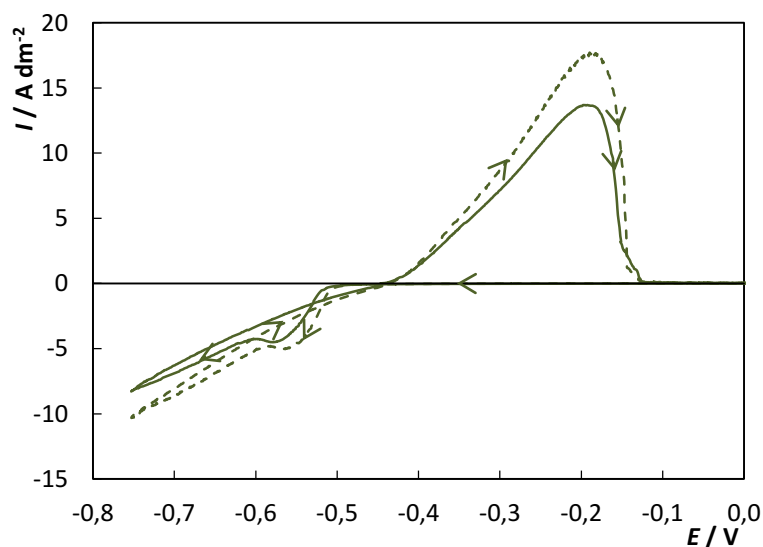


Figura 3.16 – VC de **AFS-0**, con (---) y sin (—) **AB**, registradas a 20 mV/s y 500 rpm

El efecto de la concentración de cobre en el electrolito **AFS-2** fue evaluado por **VL** y **VC**. Las curvas **VL** mostradas en la figura 3.18 indican que la meseta de corriente en la región de potencial $-0,50$ V $< E < -0,30$ V corresponde a un proceso controlado por transferencia de masa asociado a la reducción de Cu^{2+} (sección 1.3.1). Este comportamiento fue observado tanto en ausencia (Figura 3.18-a) como en presencia (Figura 3.18-b) de **AB**.

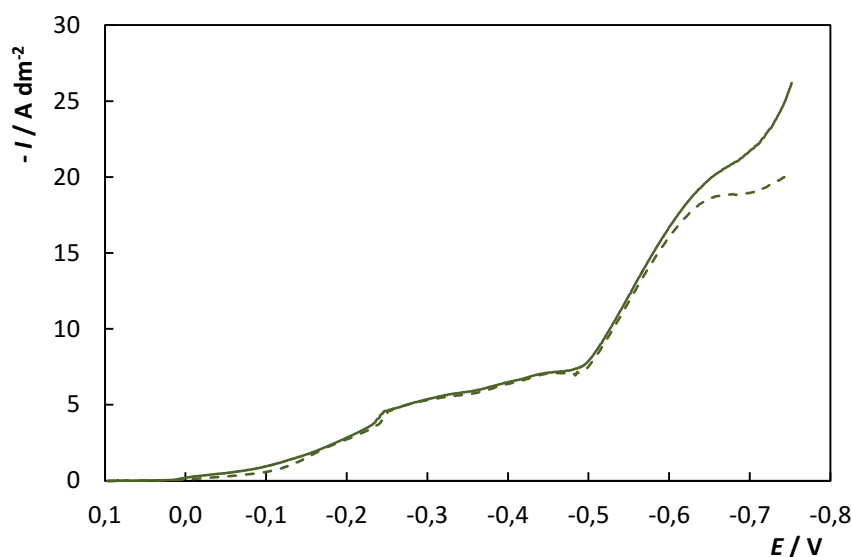


Figura 3.17 – VL de un baño AFS-2 sin D6, con (---) y sin (—) AB, registradas a 5 mV/s y 500 rpm

Adicionalmente, un incremento de la concentración de Cu^{2+} desde 4 a 12 g/L desplaza la posición del pico A en unos 130 mV en la dirección catódica (Figura 3.18-a). Esto sugiere que el Cu^{2+} interviene en el proceso catódico correspondiente al pico A y dicho proceso se encuentra bajo control difusional. Un punto interesante es que la concentración de cobre en el electrolito no tiene prácticamente efecto sobre los valores de corriente registrados a $E < -0,63$ cuando el AB está presente (Figura 3.18-b). Esto indica que los procesos que tienen lugar en esta región de potencial no se encuentran limitados por el transporte de materia asociados al Cu^{2+} .

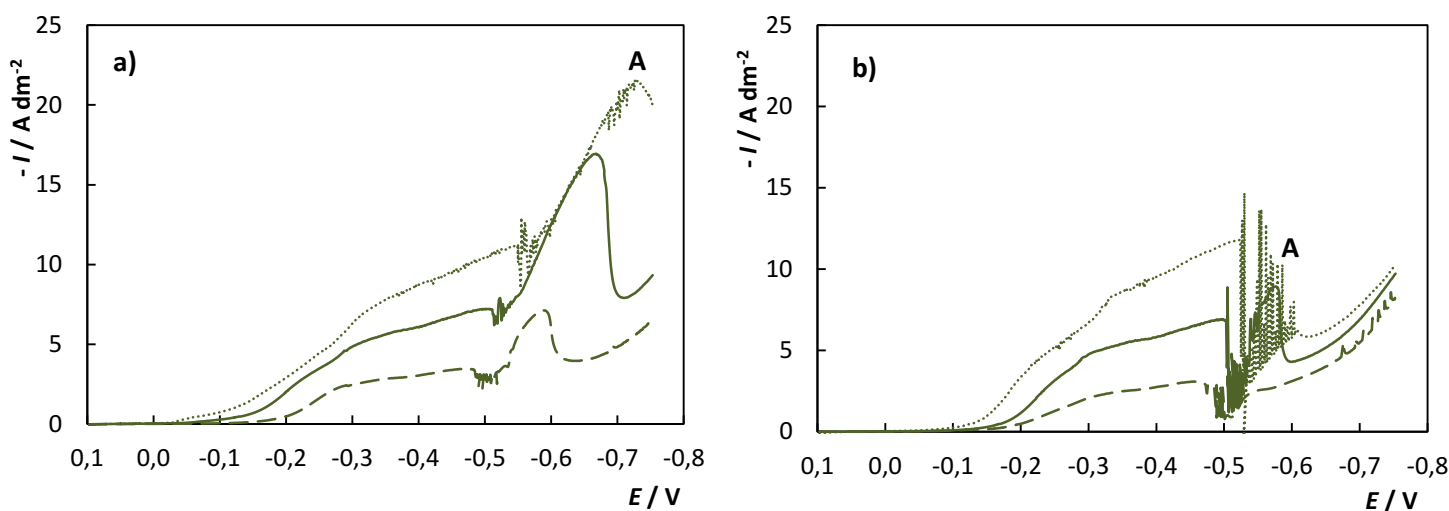


Figura 3.18 – VL de AFS-2 con 4 g/L Cu^{2+} (---), 8 g/L Cu^{2+} (—) y 12 g/L Cu^{2+} (.....): (a) sin AB y (b) con AB. Medidas a 5 mV/s y 500 rpm

En la figura 3.19 se muestran las **VC** del electrolito **AFS-2** con distintas concentraciones de Cu^{2+} . Se observa que el proceso catódico se inicia a $E \approx -0,10$ V en el rango de concentraciones de Cu^{2+} bajo estudio. La respuesta catódica presenta las mismas características que las **VL** registradas a 5 mV/s (Figuras 3.15 y 3.18-b): una meseta de I , oscilaciones y un pico. El rango de potencial en el cual se observa la meseta depende de la concentración de Cu^{2+} , corriéndose a valores más catódicos a medida que la concentración aumenta. A su vez, a mayores concentraciones de Cu^{2+} las oscilaciones son más intensas. En contraste, el pico se ubica a potenciales menos catódicos cuando la concentración aumenta. En la rama anódica se detectaron 2 picos, uno de ellos ubicado entre $-0,20$ V < E < $-0,40$ V asociado a la disolución de Sn (Figura 3.16), y el otro ubicado a potenciales más anódicos ($E \approx 0,20$ V), el cual está asociado a una fase rica en cobre. El incremento en la concentración de Cu^{2+} en el baño reduce el pico de disolución de Sn e incrementa el pico ubicado a potenciales más anódicos. Este último se divide en 2 picos ($E \approx 0,20$ V y $E \approx 0,37$ V) cuando se alcanza una concentración de Cu^{2+} de 12 g/L, lo cual puede atribuirse a la formación de una segunda fase o incluso Cu metálico teniendo en cuenta su potencial (Figura 3.20).

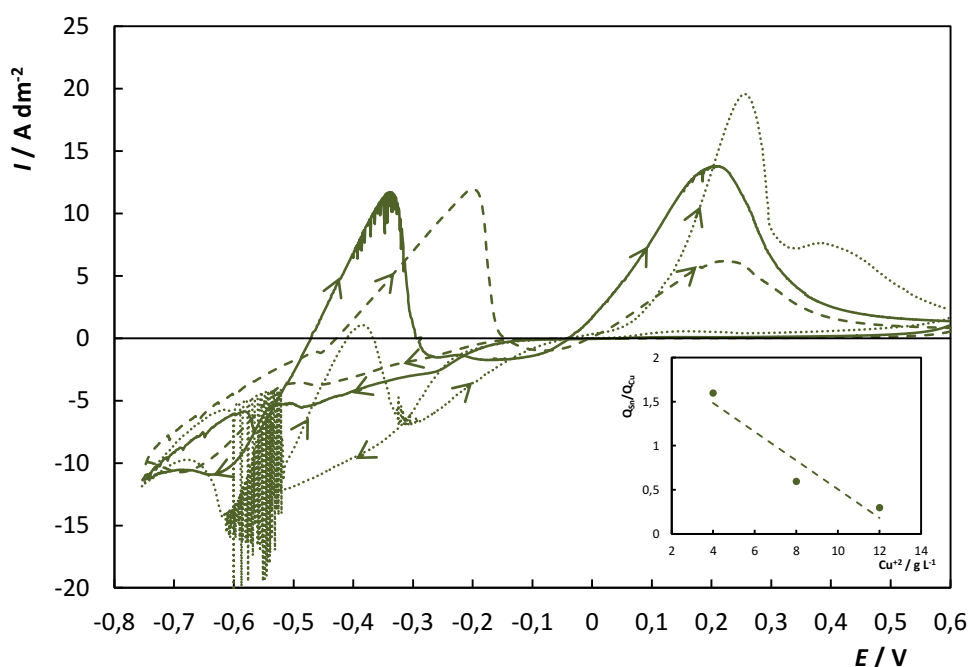


Figura 3.19 – VC de **AFS-2** con 4 g/L Cu^{2+} (- - -), 8 g/L Cu^{2+} (—) y 12 g/L Cu^{2+} (····) con **AB**. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s y la de rotación 500 rpm. Recuadro: Variación de $Q_{\text{Sn}}/Q_{\text{Cu}}$ con la concentración de Cu^{2+}

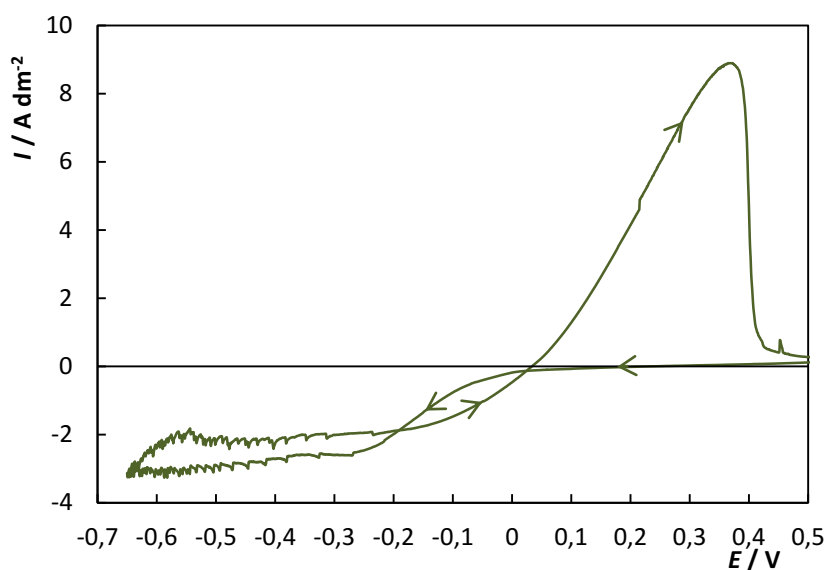


Figura 3.20 – VC de AFS-1 (4 g/L Cu^{2+}) conteniendo AB. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s y la de rotación 500 rpm. El pico de disolución de Cu se ubica a $E = 0,37$ V

Se calculó la carga por unidad de área asociada a cada pico y se determinó el cociente $Q_{\text{Sn}}/Q_{\text{Cu}}$. Los valores obtenidos fueron 1,6, 0,6 y 0,3 para concentraciones de Cu^{2+} de 4, 8 y 12 g/L, respectivamente (Recuadro figura 3.19). De estos resultados se deriva que el codepósito de cobre y estaño se encuentra mejor balanceado cuando la concentración corresponde a 8 g/L ya que la relación de cargas es aproximadamente 0,5. De esta forma es posible tener una mayor versatilidad para modificar la relación Cu-Sn en los depósitos variando las condiciones de depósito (I , temperatura, ω). Por lo tanto el resto de los ensayos en este trabajo se realizaron a 8 g/L de Cu^{2+} .

Para caracterizar los principales procesos electroquímicos evidenciados por las VC y VL anteriores, se realizaron VL modificando la velocidad de rotación y de barrido, manteniendo la concentración de Cu^{2+} constante. Como era esperable, para $E > -0,5$ V el efecto de ω en la forma de la VL es equivalente a la de la concentración de cobre (Figura 3.18) tanto en presencia como en ausencia de AB (Fig 3.21). La densidad de corriente de la meseta crece con el aumento de ω siguiendo la ecuación de Levich. Es importante notar que dicha meseta presenta una cierta pendiente un poco mayor de la esperable para una reacción electroquímica bajo control difusional. La razón de este comportamiento es el inicio de la descarga UPD de Sn^{2+} como se mencionó al principio de esta sección [14]. También se observó que tras el agregado de AB al baño, las curvas no se modifican para E

< -0,50 al variar la velocidad de rotación (Fig 3.21-b), confirmándose el control activado de dicho proceso inferido en la figura 3.18-b.

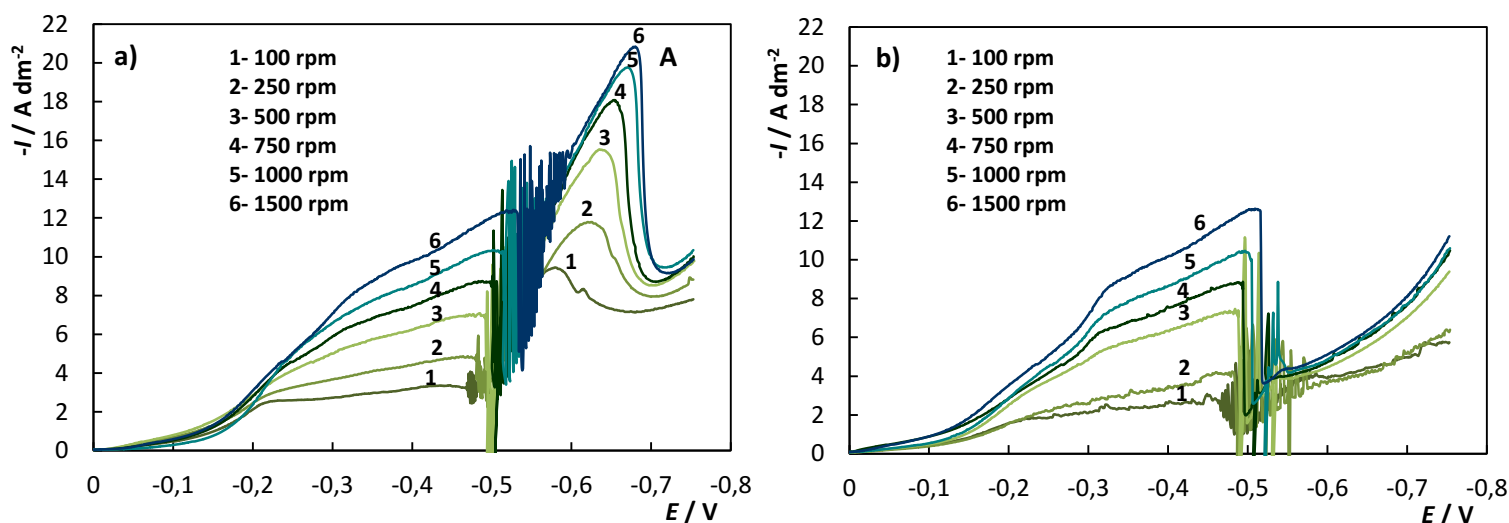


Figura 3.21 – VL de AFS-2 con 8 g/L Cu²⁺:(a) sin AB y (b) con AB, obtenidas a varias velocidades de rotación entre 100-1500 rpm (20 mV/s). La velocidad del EDR está indicada en el gráfico

En la figura 3.22 se muestran las VL del electrolito AFS-2 registradas a distintas velocidades de barrido. En ellas se ve que la densidad de corriente y la posición del pico A no se ven modificadas al cambiar dicho parámetro. Sin embargo, cuando el AB está presente en la solución, el pico A es inhibido fuertemente y tanto su posición como I dependen de la velocidad de barrido a la cual se realiza la VL (Figura 3.23). En este electrolito, la altura del pico A decrece a medida que la velocidad de barrido aumenta y desaparece a $\beta = 20$ mV/s. En base a esto, se puede asumir que dicho pico corresponde a un proceso lento en el cual tanto Cu²⁺ como Sn²⁺ participan cuando D6 y AB se encuentran presentes. Otro aspecto importante es que la amplitud de las oscilaciones registradas a $E = -0.50$ V aumenta a mayores velocidades de barrido, en contraposición con lo observado por otros autores [125].

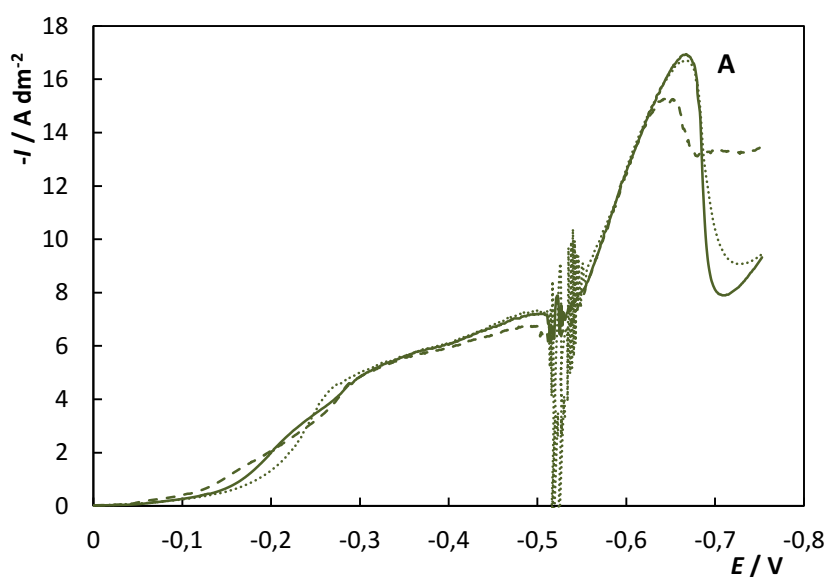


Figura 3.22 – VL de AFS-2 (8 g/L de Cu^{2+}) sin AB, obtenidas a 1 mV/s, 5 mV/s (—) y 20 mV/s (····). Velocidad de rotación: 500 rpm

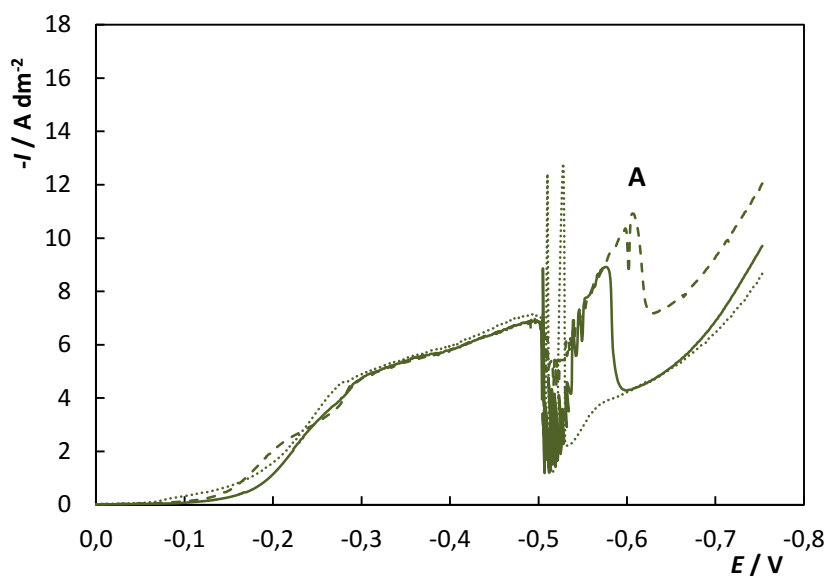


Figura 3.23 – VL de AFS-2 (8 g/L de Cu^{2+}) con AB, obtenidas a 1 mV/s, 5 mV/s (—) y 20 mV/s (····). Velocidad de rotación: 500 rpm

Se realizaron depósitos potenciales a $E = -0,64 \text{ V}$ sobre un EDR para estudiar el efecto del agregado del AB en la composición de los depósitos. Los resultados muestran (Figura 3.24) que el contenido de estaño en el recubrimiento aumentó desde 23 %p/p a 35 %p/p para un agregado de 3mL/L de AB. Esto concuerda con el incremento en las corrientes catódicas y Q_{an} observado en las VC de la figura 3.16. Estos resultados sugieren que este compuesto orgánico permite obtener recubrimientos de bronce con contenidos altos de Sn.

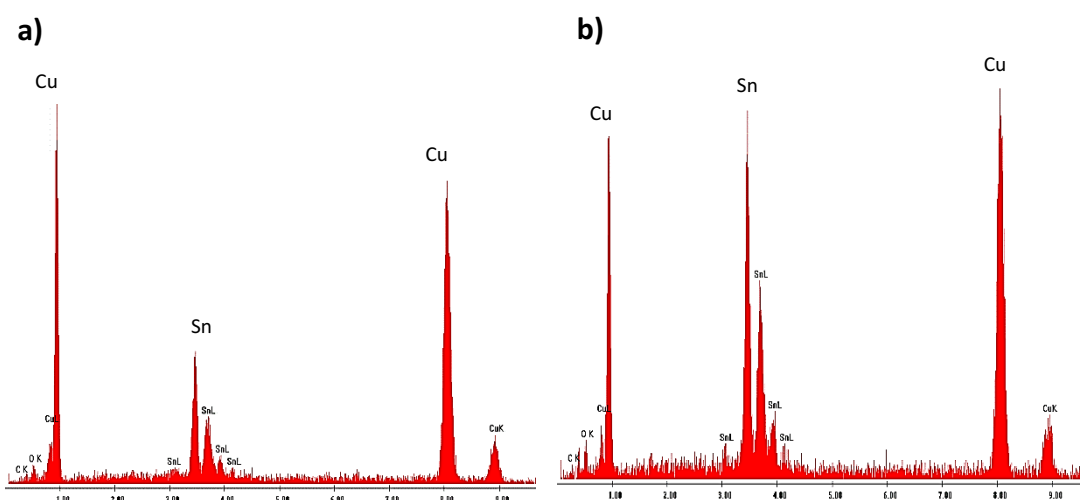


Figura 3.24 – EDE de los depósitos de bronce obtenidos a *E*: (a) sin AB y (b) con AB

Finalmente, para evaluar la calidad de los depósitos obtenidos a partir del baño **AFS-2** con 8 g/L de Cu^{2+} en condiciones más cercanas a las industriales, se realizaron experiencias galvanostáticas sobre **ECR** en distintas condiciones. Las mismas, junto con las composiciones medidas para cada recubrimiento se resumen en la tabla 3.7. Con bajas concentraciones de cobre en el electrolito se obtuvo como resultado un depósito altamente dendrítico (**DI**). Este tipo de morfología se produce cuando I es cercana a I_L , por lo que el transporte de materia controla la reacción. Bajo estas condiciones, la densidad de corriente es mayor en las protuberancias de una superficie rugosa debido a que en dichos puntos el espesor de la capa difusional es menor. Esto incrementa la rugosidad superficial y, si se supera un valor de potencial crítico, se inicia la formación de dendritas [52, 55, 154, 160]. Por lo tanto, para evitar el crecimiento dendrítico, se incrementó la concentración Cu^{2+} en la solución para aumentar el valor de I_L (Ec. 1.7). Esta acción disminuye el contenido de Sn en el recubrimiento si la densidad de corriente se mantiene constante, como se observa en la composición de **DII**, obtenido a $I = 2,5 \text{ A/dm}^2$ y con 8 g/L de Cu^{2+} . Para compensar el aumento de % p/p de Cu, se aumentó la densidad de corriente a $3,75 \text{ A/dm}^2$, obteniéndose un recubrimiento liso, homogéneo y de color amarillo (**DIII**). El incremento en el % p/p de Sn de 7,8 % a 21,9 %, puede explicarse teniendo en cuenta que la reacción de reducción de Sn^{2+} no se encuentra bajo control difusional mientras que la de Cu^{2+} si lo está (Figura 3.18-b). Por ende, el incremento en I resulta en un aumento en la velocidad de depósito de Sn mientras que la de Cu prácticamente no varía. Para validar este modelo, se

realizó una experiencia a una mayor velocidad de rotación (**DIV**), para modificar I_L del Cu^{2+} , lo cual resultó en un menor contenido de Sn. Esto último es el resultado de la dependencia de la corriente límite de Cu^{2+} con la velocidad de rotación del **ECR** (Ec. 1.7 y 2.6).

Tabla 3.7 – Condiciones experimentales y composición de los recubrimientos obtenidos sobre **ECR**

Depósito	I (A/dm ²)	Cu^{2+} (g/L)	ω (rpm)	Cu (% p/p)	Sn (% p/p)
DI	2,5	4	500	90,6	9,4
DII	2,5	8	500	92,2	7,8
DIII	3,75	8	500	78,1	21,9
DIV	3,75	8	800	91,6	8,4
D0	8	30	500	100	0

Debido a las buenas características generales (brillo, adherencia, aspecto) y al alto contenido de estaño comparable al de los bronce comerciales [11], el **DIII** fue seleccionado para su caracterización más exhaustiva. Las imágenes **MEB** (Figura 3.25) revelan una morfología superficial irregular con pequeños picos globulares. Por otro lado, el espectro **DRX** de esta muestra (Figura 3.26) indica que el depósito consiste en una aleación monofásica (fase α) de Cu y Sn [33, 130] (Figura 1.7).

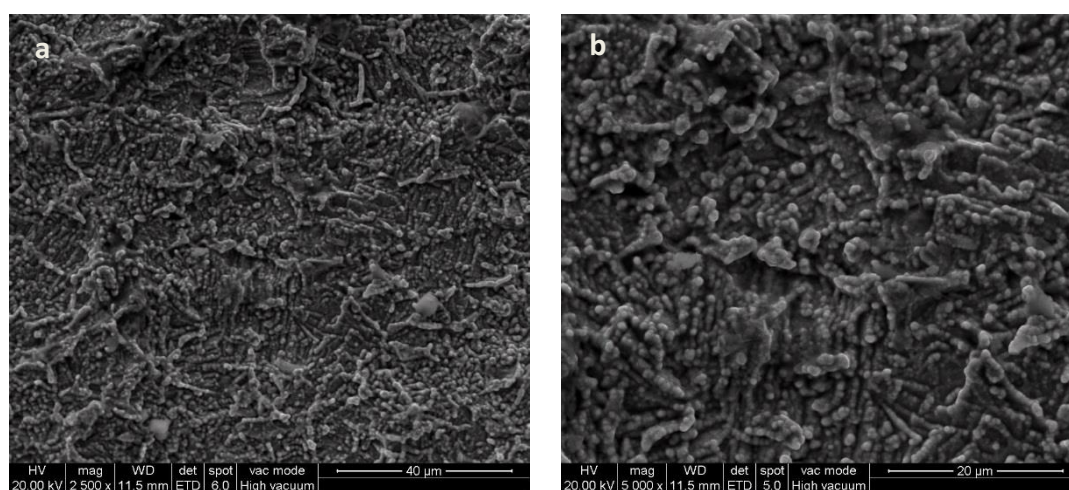


Figura 3.25 – Imágenes **MEB** de la superficie de **DIII** a (a) 2500X y (b) 5000X

La figura 3.27-a muestra la sección transversal de **DIII**, cuya **EF** fue de 92 %. Puede verse que el mismo presenta una topografía irregular con picos redondeados y mesetas más lisas. Por su parte, el depósito de cobre de referencia (**D0**) presenta una superficie más lisa y un espesor más uniforme (Figura 3.27-b). Estos resultados indican que el electrolito libre de cianuro bajo estudio podría ser útil para la producción de recubrimientos de bronce a altas **EF** y de aceptable calidad para el reemplazo del cobre en aplicaciones industriales.

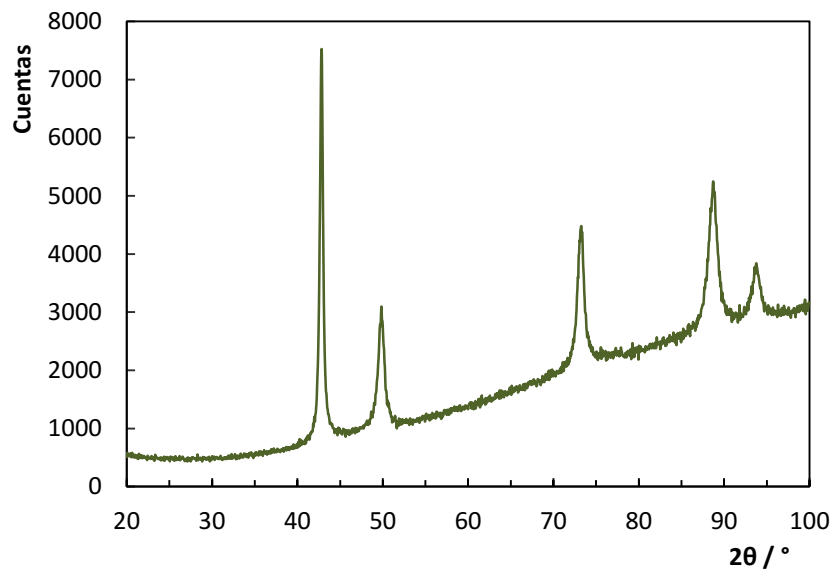


Figura 3.26 – Patrón DRX de DIII

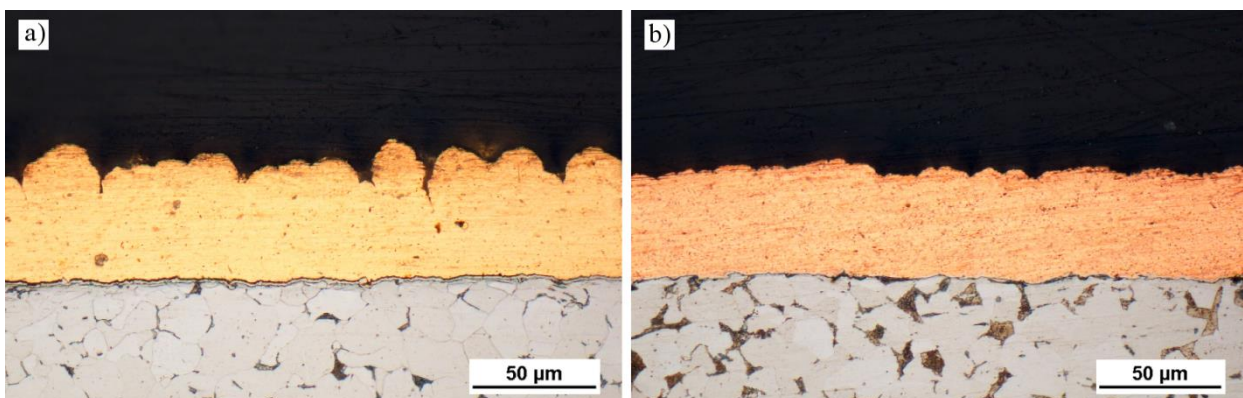


Figura 3.27 – Micrografías ópticas (500X) de la sección transversal: (a) **DIII**, (b) **D0**

Ensayos Tribológicos

En la tabla 3.8 se muestran la rugosidad, el espesor y la microdureza de los depósitos **DIII** y **D0**. Se observa que la dureza de **DIII** es superior a la de **D0**, lo que sugiere que el bronce podría tener una mayor resistencia al desgaste. Por otro lado, **DIII** presenta una mayor rugosidad lo cual genera un contacto irregular entre la muestra y el contracuerpo resultando en una respuesta ruidosa al medir el **CoF** en el tiempo (Figura 3.28-a) debido al enclavamiento de asperezas [161]. Esto se produce debido a que los picos de las protuberancias entran en contacto con el contracuerpo generando algunas vibraciones.

Tabla 3.8 – Rugosidad, espesor y microdureza de los recubrimientos de bronce y cobre

Depósito	Parámetros de rugosidad [μm]			Espesor [μm]	Microdureza HV _{0,01}
	R_a	R_z	R_t		
DIII	$4,2 \pm 0,6$	$26,1 \pm 4,0$	$46,9 \pm 1,4$	$48,0 \pm 3,7$	372 ± 5
D0	$1,2 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,1$	$8,61 \pm 0,1$	$40,0 \pm 1,0$	160 ± 4

El recubrimiento **DIII** mostró un valor de **CoF** entre 0,2 y 0,5 a 5N. Sin embargo cuando la carga fue incrementada se registraron valores menores y más estables a lo largo de toda la corrida. También se observa que las curvas de **CoF** para **D0** resultaron ser bastante más suaves que para **DIII** (Figura 3.28-b). El recubrimiento **D0** exhibió un comportamiento muy distinto con un **CoF** pequeño y estable bajo los dos regímenes de carga.

En las figura 3.29 y 3.30 se muestran las microscopías ópticas de las superficies desgastadas de ambos recubrimientos y las correspondientes al contracuerpo utilizado en cada ensayo. Para el **DIII** a 5 N (Figura 3.29-a) solo las crestas de las protuberancias son desgastadas, mientras que a mayores cargas se observa un patrón de desgaste liso y más uniforme (Figura 3.29-c). Pese a que la presión de contacto desarrollada a 5 N parece no ser suficiente para superar el límite plástico, es suficientemente alta como para promover la fractura de asperezas y la transferencia de material al contracuerpo (Figura 3.29-b). Bajo estas condiciones el sistema alcanza un estado estacionario con altos valores del **CoF** debido a la adhesión entre las superficies de las escasas zonas de contacto. Dado que solo las protuberancias son desgastadas la escara generada es ancha y el desgaste es despreciable siendo imposible su cuantificación.

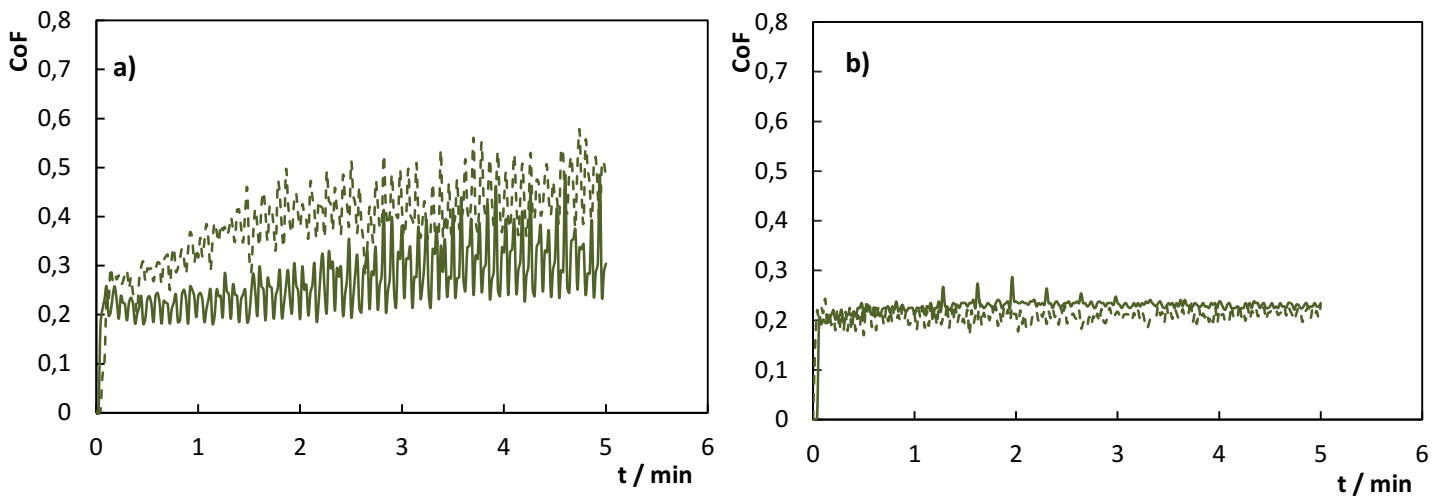


Figura 3.28 – CoF en función del tiempo a 5 N (---) y 10 N (—) de carga. (a) DIII, (b) D0

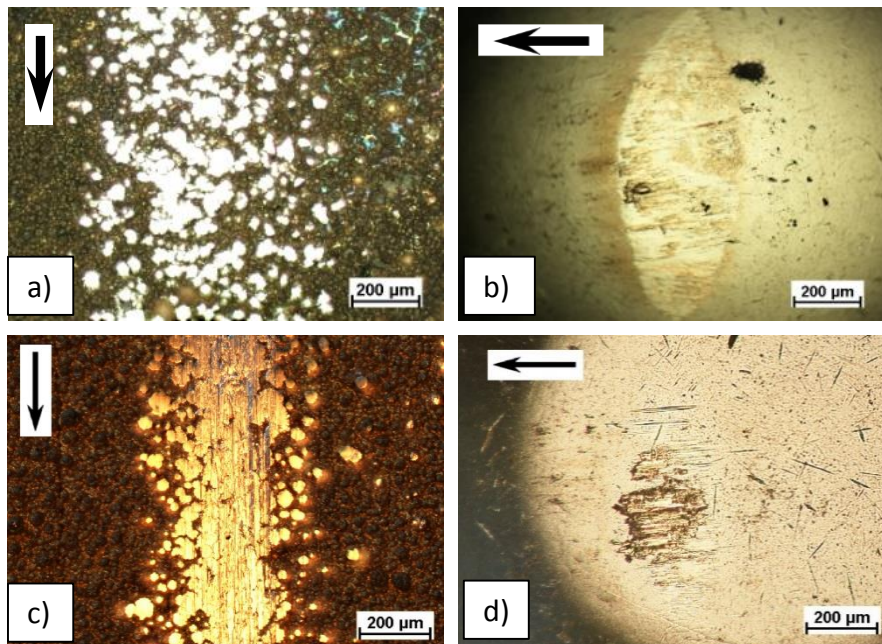


Figura 3.29 – Micrografías ópticas de la escara del recubrimiento DIII y el contracuerpo después de los ensayos a 5 N (a, b) y 10 N (c, d)

A una carga de 10 N las asperezas del recubrimiento sufren una deformación plástica severa y, por lo tanto, al aumentar el área de contacto disminuye la presión de contacto por debajo del límite plástico del depósito [162]. Este régimen es caracterizado por un desgaste moderado. La figura 3.29-d permite detectar algo de transferencia de material desde el depósito de bronce hacia el contracuerpo. Esto sugiere la existencia de grandes fuerzas de adhesión entre las superficies lo cual explica el incremento en el **CoF** hacia el final del

ensayo (Figura 3.28-a). Por último es importante destacar que la disminución en el **CoF** al aumentar la carga de contacto ha sido reportada previamente durante el estudio de aleaciones de bronce conteniendo aluminio [163].

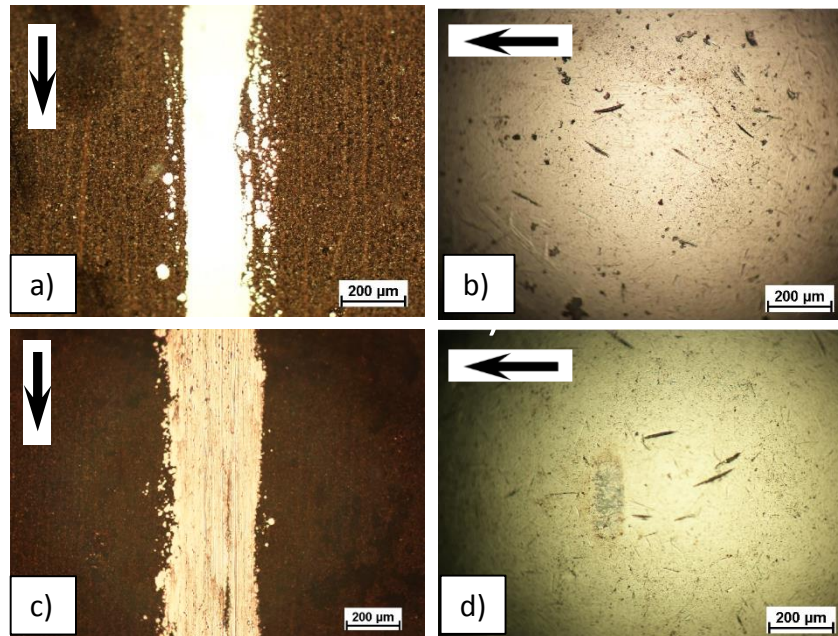


Figura 3.30 – Micrografías ópticas de la escara del recubrimiento **D0** y el contracuerpo después de los ensayos a 5 N (a, b) y 10 N (c, d)

Las imágenes a y b de la figura 3.30 muestran la escara y el contracuerpo correspondientes al ensayo a 5 N de **D0**, donde se ve que no existe transferencia de material desde el recubrimiento hacia el contracuerpo. Al aumentar la carga a 10 N (Figuras 3.30-c y d) se observa la adhesión entre las superficies de cobre y del contracuerpo. Las imágenes también sugieren que la capa superficial del depósito sufre una deformación plástica. En este caso, el recubrimiento es más blando que el sustrato y el contracuerpo lo que se traduce en el desarrollo de un mecanismo de *ploughing* bajo ambas condiciones de carga [159]. A medida que el *ploughing* evoluciona, la presión de contacto disminuye y el desgaste experimentado por el depósito es leve.

Los resultados de **CoF** y volumen desgastados para cada recubrimiento se presentan en la tabla 3.9. De los mismos puede verse que pese a que el bronce presenta una mayor dureza, el mismo mostró un mayor valor de **CoF** y menor resistencia al desgaste basado en los cálculos realizados. Sin embargo, debido a la mayor rugosidad del bronce la estimación

de estos valores resulta menos precisa y en una segunda instancia, que excede los objetivos de esta tesis, se sugiere estudiar su comportamiento a mayores cargas.

Tabla 3.9 – CoF y volumen desgastado de los recubrimientos **DIII** y **D0** a 5 N y 10 N

Depósito	Carga aplicada [N]			
	5		10	
	CoF	Volumen desgastado [mm ³]	CoF	Volumen desgastado [mm ³]
DIII	0,40	-	0,25	0,93 ± 0,10
D0	0,20	0,33 ± 0,07	0,20	0,63 ± 0,10

3.4 – CONCLUSIONES

En este capítulo del trabajo de tesis se estudió y desarrolló un electrolito para el electrodeposición de aleaciones Cu-Sn, modificando un electrolito libre de cianuro utilizado industrialmente para el depósito de Sn. Para ello en una primera etapa se estudió el depósito de estaño a partir de dos baños con formulaciones similares, conteniendo ácidos sulfónicos como electrolitos soportes (**AFS** y **AMS**). Posteriormente se seleccionó uno de estos electrolitos para el depósito de bronce. Los resultados más relevantes de cada etapa de este estudio se resumen a continuación.

Depósito de Sn

Los estudios electroquímicos mostraron que el agregado de **D6** al baño **AMS** inhibe fuertemente la reducción de Sn²⁺, lo que evita la formación de dendritas. Además, se encontró que el **PEG 600** no influye fuertemente en la respuesta electroquímica del sistema, aunque polariza levemente el proceso catódico.

Se encontró que los electrolitos **AFS-0** y **AMS-DP** permiten la obtención de recubrimientos lisos, adherentes y brillantes con una alta eficiencia faradaica. Las imágenes **MEB** en conjunto con los patrones **DRX** demuestran que los depósitos de Sn obtenidos a partir del baño **AMS-DP** y los producidos con el electrolito **AFS-0** tienen distintas morfologías y texturas, diferencias reflejadas en la apariencia (principalmente el brillo) de los mismos. En particular, la adición de **PEG 600** promueve el crecimiento de los cristales de

Sn con los planos (440) y (220) paralelos a la superficie del depósito. En lo que respecta al comportamiento tribológico, ambos tipos de depósitos presentaron el mismo **CoF** al inicio del ensayo y experimentaron el *galling* a pocos minutos de iniciado el ensayo. Sin embargo, los resultados mostraron que los depósitos producidos con el baño **AFS** poseen una mayor resistencia al desgaste. Nuevamente, estos cambios a nivel macroscópico pueden atribuirse a las diferencias observadas en la microestructura del material.

Depósito de Cu-Sn

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el baño en base **AFS** como alternativa para formular un baño electrolítico para depositar bronce. Al mismo se le agregó CuSO_4 para aportar el Cu^{2+} y **AB** como aditivo. Las **VL** mostraron que en presencia de **D6**, el **AB** interacciona fuertemente de manera simultánea con los iones Cu^{2+} y Sn^{2+} , teniendo poco efecto sobre los procesos catódicos en soluciones conteniendo solo uno de dichos iones. Este aditivo favorece el depósito de Sn lo cual fue verificado por **VC** y **EDE**. En contraste, cuando el **D6** no se encuentra en el baño el **AB** inhibe levemente la reducción de estaño. El hecho de que el **AB** solo ejerce un fuerte efecto sobre el proceso de codepósito en presencia del **D6** sugiere la existencia de un sinergismo entre dichos compuestos. El aumento en las oscilaciones registradas a $E < -0,50$ V apoya esta idea. Sin embargo, para comprender los procesos electrocinéticos que tienen lugar en este sistema es necesario realizar un estudio más profundo de su mecanismo.

Los depósitos obtenidos sobre el **ECR** muestran que tanto la composición como la morfología dependen de la velocidad de rotación, densidad de corriente y la relación entre las concentraciones de Cu^{2+} y de Sn^{2+} en el baño. Ajustando las condiciones experimentales fue posible obtener recubrimientos de bronce con contenidos de Sn de hasta un 22 % p/p con altas eficiencias (92 %) y espesores de hasta 50 μm . Estos depósitos están conformados por una aleación Cu-Sn monofásica (fase α) y presentaron una topografía caracterizada por picos redondeados de gran tamaño y mesetas más lisas.

De los resultados tribológicos fue posible concluir que pese a que el depósito de bronce presenta una mayor dureza que el de cobre, el mismo tiene un mayor **CoF** y una menor resistencia al desgaste como resultado de la alta rugosidad del mismo. Por lo tanto, aunque la metodología empleada permitió la producción de depósitos de bronce con alto espesor (50 μm) utilizando un baño más ecológico y eficiente que el usado en la industria,



se sugiere que en una segunda etapa se optimice la morfología superficial para lograr un mejor desempeño tribológico de los mismos. De los resultados, se puede concluir que la estrategia de partir desde un electrolito industrial para el depósito de estaño ha sido efectiva.



Capítulo 4 – OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS COMPUESTOS: CODEPÓSITO ELECTROLÍTICO DE PARTÍCULAS

4.1 – INTRODUCCIÓN

El codepósito es un proceso a través del cual las partículas sólidas presentes en una solución son incluidas en la matriz de un recubrimiento metálico durante su crecimiento por vía electrolítica. Como resultado de este proceso se obtiene un depósito metálico conteniendo una segunda fase dispersa en el mismo; es decir, un recubrimiento compuesto. Es interesante resaltar que la incorporación de sustancias insolubles presentes como impurezas en un electrolito es un proceso conocido desde los inicios de la galvanoplastia [62, 164]. En aquel entonces esto era considerado un efecto perjudicial para los recubrimientos y los sólidos debían ser removidos por técnicas diversas, como el filtrado de la solución o la colocación de bolsas en los ánodos solubles para recolectar las partículas que se desprendieran de ellos, ya que estas impurezas afectaban severamente las propiedades del recubrimiento [74]. Sin embargo, con el tiempo las ventajas de la presencia de una segunda fase dispersa en la matriz metálica se hicieron visibles. En la actualidad, se agregan a los baños electrolíticos partículas de distinta naturaleza (cerámicas, metálicas, orgánicas, etc) las cuales son mantenidas en suspensión por algún método para obtener recubrimientos con propiedades únicas que resultan de la combinación de las características propias de las partículas y del metal. Esto último constituye el principal atractivo de esta técnica ya que en base al gran número existente de sistemas partícula-metal, estos recubrimientos compuestos tienen aplicación en varios campos. Entre ellas, el desarrollo de depósitos con alta resistencia al desgaste y a la corrosión [23-29], autolubricantes [30-35] y de alta dureza (por dispersión de una fase dura) [36] son las más importantes que han sido estudiadas hasta el momento de acuerdo a Celis et al. [22]. Sin embargo estos son sólo algunos de los usos que han sido explorados; en la última década han sido sugeridas varias nuevas aplicaciones para este tipo de recubrimiento [37] y muchas otras restan por ser descubiertas.

Como se mencionó previamente, el codepósito es conocido desde los inicios de la galvanoplastia, mientras que el primer uso de esta técnica para producir un recubrimiento compuesto se remonta al año 1928 [165]. Pese a esto, sólo recién en la década del sesenta surgió un fuerte interés por el tema. Desde ese entonces un gran número de investigadores han estudiado este proceso enfocándose tanto en el desarrollo de nuevos materiales como en la descripción del mecanismo que lleva a la incorporación de partículas. En la actualidad pueden encontrarse estudios sobre las propiedades de una gran cantidad de sistemas metal-partícula: Cu-Al₂O₃ [74, 93], Ni-Al₂O₃ [166-168], Ni-WC [169], Ni-SiC [23, 24, 170], Ni-P [171, 172], Ni-W [173], Ni-W-P [171], Ni-W-P-SiC [171], Ni-P-Diamante [174], Cr-SiC, Cr-C [36], Bronce-C [31, 33, 34], Ni-lubricantes microencapsulados [30]. Sin embargo es evidente que la lista de ejemplos está lejos de ser limitante y que la frontera de aplicaciones en realidad depende de la creatividad y el trabajo experimental exhaustivo [175].

Por otro lado, varios autores han enfocado sus esfuerzos en entender la influencia de las distintas variables que controlan el codepósito de partículas. Los resultados han demostrado que el mecanismo que gobierna dicho proceso es altamente complejo ya que depende de factores correspondientes a las propiedades de las partículas (material, carga superficial, tamaño y forma), la composición del baño (constituyentes, pH y aditivos) y las condiciones operativas (densidad de corriente, temperatura, hidrodinámica, concentración de partículas) [21, 62]. Esto ha llevado al desarrollo de varios modelos [35, 40, 41, 70-73], los cuales plantean distintas alternativas para explicar las tendencias observadas experimentalmente. Entre ellos se pueden destacar algunos, como el mecanismo planteado por Guglielmi [41] el cual sostenía que el codepósito ocurría en dos etapas. La primera consistía en la adsorción débil de las partículas sobre el electrodo (de naturaleza física) y la segunda implicaba la pérdida de la nube iónica de la partícula y su adsorción fuerte sobre el electrodo asistida por el campo eléctrico (de naturaleza electroquímica). Pese a que el modelo era simple y no contemplaba muchos factores importantes del proceso, fue el primer modelo matemático desarrollado (Ec. 4.1).

$$\frac{\phi}{1-\phi} = \frac{zF\rho v_0}{MI_0} \exp[(G - B)\eta] \frac{kc_p}{1+kc_p} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica de partículas en recubrimiento, B es la pendiente de Tafel del proceso de reducción del metal, M es el peso molecular del metal, c_p es la concentración de partículas en el baño expresada como fracción volumétrica, v_0 y G son constantes asociadas a la cinética de codepósito y k es la constante de adsorción de las partículas sobre la superficie del electrodo.

Quince años más tarde Celis et al. [40] sugirieron que la adsorción de especies electroactivas y la reducción de dichos iones adsorbidos eran pasos fundamentales para la incorporación de las partículas en la matriz metálica. En su modelo el contenido de partículas en el recubrimiento queda expresado de acuerdo a la ecuación 4.2, donde V_p es el volumen de una partícula, N_p es el número de partículas que llegan al electrodo por unidad de tiempo y de área y P_p es la probabilidad de una partícula de ser incorporada. En dicha ecuación, el segundo término del denominador representa el volumen correspondiente al metal depositado (por unidad de tiempo y área). De la hipótesis principal de este modelo surge que P_p depende de la probabilidad de que n iones adsorbidos, de un total de N , sean reducidos a una dada densidad de corriente (Ec. 4.3) Como se ve de su expresión matemática, $P_{(n/N,l)}$ depende de la probabilidad de que un ion sea reducido a una dada densidad de corriente (p_l). Para estimar este parámetro, Celis et al. consideraron que no hay diferencias entre un ion adsorbido sobre una partícula y un ion libre en solución en lo que respecta a los procesos de reducción y transporte de materia (Ec. 4.4). En esta expresión C_B y C_S corresponden a las concentraciones molares del ion en el seno de la solución y la superficie del electrodo respectivamente. Finalmente P_p puede obtenerse con la ecuación 4.5 donde H es un parámetro que tiene en cuenta la hidrodinámica del sistema, el cual toma valores entre 1 y 0 al pasar de régimen laminar a turbulento.

$$\phi = \frac{V_p N_p P_p}{V_p N_p P_p + \frac{Ml}{zF} \rho_M} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$P_{(n/N,l)} = \sum_{j=n}^N \frac{N!}{j!(N-j)!} (1 - p_l)^{N-j} p_l^j \quad \text{Ec. 4.3}$$

$$p_I = \frac{\frac{I}{zF}}{\frac{I}{zF} + \frac{(C_B + C_S)\delta}{2}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

$$P_p = HP_{(n/N, I)} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Para poder determinar la cantidad de partículas incorporadas es necesario estimar el valor de N_p . Este parámetro está relacionado con el número de iones que alcanzan la superficie del electrodo por unidad de tiempo y área (N_m), es decir el número de iones que son reducidos (Ec. 4.6), según la ecuación 4.7.

$$N_m = \frac{IN_A}{zF} \quad \text{Ec. 4.6}$$

$$N_p = N_m \frac{c_p^*}{c_B^*} \left(\frac{I_{tr}}{I} \right)^\tau \quad \text{Ec. 4.7}$$

Donde c_p^* y c_B^* son el número de partículas y de iones en el seno de la solución, respectivamente, y I_{tr} es la densidad de corriente a la cual el sistema pasa de control activado a control difusional. El factor $(I_{tr}/I)^\tau$ fue introducido para contemplar las diferentes velocidades de difusión de las partículas y los iones. Dado que dichas diferencias son relevantes cuando el sistema se encuentra bajo control por transferencia de materia, el coeficiente $\tau = 0$ para valores $I < I_{tr}$.

En 1992 Fransaer et al. [38, 73] desarrollaron un modelo aplicado a un EDR basado en el análisis de la trayectoria de una partícula, la cual puede ser determinada a partir de un balance de las fuerzas que actúan sobre la misma [74, 176, 177]. Entre las fuerzas consideradas se encuentran las convectivas, electroforética y de dispersión. A partir del modelo de la trayectoria empleado por estos autores, es posible determinar N_p . Adicionalmente los autores postularon que una partícula que alcanza la superficie del electrodo es efectivamente embebida en el depósito si las fuerzas normales al electrodo (fuerzas de adhesión que mantienen la partícula en el mismo) son mayores a las fuerzas tangenciales o de corte que tienden remover las partículas del electrodo (ver

fluidodinámica del **EDR** en sección **2.1.4**). Teniendo en cuenta esto, P_p puede calcularse de acuerdo a la ecuación 4.8.

$$P_p = \frac{\int_{F_c}^{\infty} F_{ad}(x) dx}{\int_0^{\infty} F_{ad}(x) dx} \quad \text{Ec. 4.8}$$

Donde F_c es la fuerza de corte y $F_{ad}(x)$ es la distribución de la fuerza de adhesión sobre el electrodo. Una vez calculados estos parámetros el contenido de partículas en el recubrimiento puede calcularse a través de la ecuación 4.2. El mecanismo propuesto provee una adecuada descripción del proceso, basándose en principios de transferencia de materia e interacciones partícula-electrodo ampliamente aceptados, en contraste con los modelos previos [62]. Sin embargo, no explica completamente ciertos comportamientos observados en presencia de surfactantes o aditivos orgánicos. Además, la necesidad de conocer la fluidodinámica del sistema de manera precisa ha limitado la aplicación de dicho modelo. Por otro lado, la falta de precisión con la que pueden ser modeladas las fuerzas de adhesión, hace imposible realizar predicciones incluso en sistemas como el **EDR**. Desde ese entonces solo han sido propuestos modelos que consisten en modificaciones de los ya mencionados [35, 63, 72].

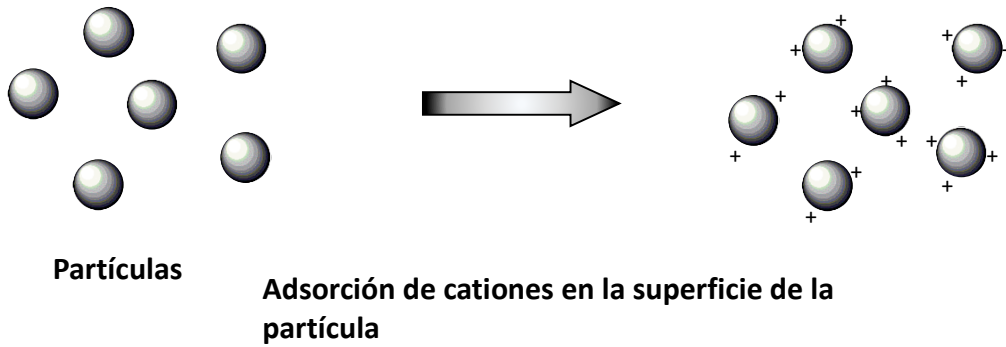
Pese a las discrepancias existentes entre los diferentes mecanismos planteados hasta el momento, todos los autores concuerdan en que el proceso involucra los siguientes pasos [63]:

1. Adsorción de iones sobre la superficie de las partículas (formación de la nube iónica).
2. Transporte desde el seno de la solución a la superficie del electrodo por un mecanismo convectivo-difusivo.
3. Adsorción de las partículas sobre el electrodo.
4. Incorporación de las partículas al depósito en crecimiento.

Siendo el último paso aquel en el cual los mecanismos difieren y que ha evitado que los mismos sean capaces de interpretar y eventualmente predecir los diferentes

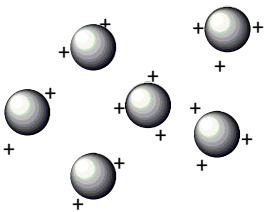
comportamientos experimentales de manera consistente. En la figura 4.1 se representan los pasos mencionados.

1era etapa

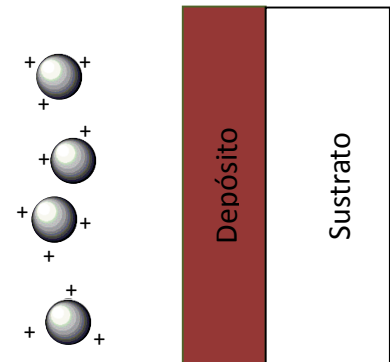


2da y 3era etapa

Seno de la solución

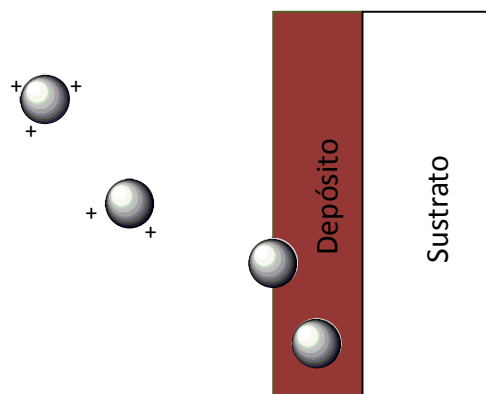


Doble capa electroquímica



Transporte convectivo-difusivo y adsorción

4ta etapa



Incorporación al recubrimiento

Figura 4.1 – Esquema de las etapas que intervienen en el proceso de codepósito de partículas

Teniendo en cuenta lo expuesto, en este capítulo del trabajo de tesis se decidió estudiar los sistemas Ni-Al₂O₃ (sección 4.3.2) y Cu-Al₂O₃ (sección 4.3.3) con el fin de esclarecer el mecanismo de este proceso. El primero de estos sistemas fue elegido debido a que la alúmina se incorpora en grandes cantidades en los recubrimientos de Ni obtenidos a partir de varios tipos de electrolitos [94, 178-181]. Esto resulta beneficioso para estudiar el rol de las distintas variables que intervienen en el proceso de codepósito y evaluar los cambios en las propiedades de los recubrimientos debido a la presencia de alúmina. Por otro lado el sistema Cu-Al₂O₃ ha sido ampliamente estudiado y ha sido utilizado para el desarrollo de los modelos matemáticos previamente discutidos [40, 93, 164, 182-184]. Este sistema posee una química simple (contiene Cu²⁺, SO₄²⁻ y Al₂O₃) lo que facilita el análisis de la química superficial de las partículas. En particular se buscó identificar el rol que juega la adsorción de la especie electroactiva, es decir del Cu²⁺, sobre la superficie de la alúmina. Previo a la realización de los depósitos se caracterizaron las partículas de alúmina empleadas en este trabajo.

4.2 – MATERIALES Y MÉTODOS

Las partículas utilizadas en este trabajo de tesis fueron α -Al₂O₃ (Alcoa A2G) con un diámetro medio de 3,89 μ m, medido con un analizador de tamaños Malvern Mastersizer 2000, con el cual también se determinó la distribución de tamaños de las partículas. Las partículas no fueron tratadas y se emplearon en las condiciones en que fueron recibidas (alúmina calcinada molida). Las mismas poseen una pureza del 97,5 %, conteniendo además un 2 % de diaoyudaoite (NaAl₁₁O₁₇) y alguna otra alúmina tipo Al₃Na₇O₈ (0.5%), determinado por DRX. El área específica (BET) y el volumen y tamaño de poros se determinaron por adsorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 V1.02 E. Para caracterizar el comportamiento de la alúmina en solución se realizaron medidas de pH_{pzc} siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.3. Para ello se prepararon soluciones de KNO₃ con concentraciones de 0,005 M, 0,05 M y 0,5 M, utilizando agua MilliQ previamente hervida con el fin de eliminar el CO₂ disuelto. Para realizar la medida se agregaron las partículas en una concentración de 10 g/L [115]. El pH de la suspensión se ajustó con KOH y HNO₃ dependiendo del caso. Adicionalmente se determinó el PIE (sección

2.2.2) con un equipo Brookhaven 90 Plus/ Bi-MAS, operando a $\lambda = 635$ nm, 15 mW, con láser en estado sólido, en un ángulo de medida 90° y a $25 \pm 0,1$ °C. En este caso las partículas se dispersaron en una solución 0,001 M KCl ($C = 0,5$ g/L) y el pH se llevó a valores básicos o ácidos por adición de KOH y HCl, respectivamente. Las partículas fueron observadas con **MEB** con el objetivo de caracterizar su forma.

Para el estudio del sistema Ni-Al₂O₃ se preparó una solución tipo Watts, utilizada industrialmente para la obtención de electrodepositos de Ni, cuya composición es: 300 g/L NiSO₄·6 H₂O, 35 g/L NiCl₂·6 H₂O, 40 g/L H₃BO₃ [88, 166, 179]. Como es habitual, se agregaron 0,3 g/L de dodecil sulfato de sodio (**DSS**) para facilitar el desprendimiento de las burbujas formadas sobre la superficie del cátodo debido a la descarga de hidrógeno, y de esta forma evitar su interferencia en la formación del recubrimiento (poros). El pH de la solución se ajustó a un valor de 3,5 con el agregado de NaOH y se mantuvo a lo largo de todas la experiencias. Los depósitos se realizaron en una celda de 3 electrodos bajo control potencioestático sobre **ET** planos de Cu utilizando un potencioestato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research (Modelo 273 A) controlado con el software CorrWare2[®]. Se empleó un **CE** de Ni puro y un **ECS** como referencia. Dado que el sistema Ni-Al₂O₃ ha sido ampliamente estudiado trabajando en condiciones galvanostáticas [94, 179, 180] se decidió controlar el potencial del electrodo para determinar la dependencia de la cantidad de partículas incorporadas en función de dicha variable. Todos los ensayos con el sistema Ni-Al₂O₃ se realizaron a una temperatura de $55 \pm 0,2$ °C, siendo la concentración de partículas en el baño igual a 80 g/L [166]. Las mismas se mantuvieron en suspensión por agitación mecánica. El potencial se ajustó a valores fijos desde -0,70 V hasta -0,95 V y el tiempo se ajustó de manera tal de obtener un depósito de 20 μ m de espesor. Se obtuvieron depósitos de Ni sin partículas para comparar los cambios en las propiedades mecánicas inducidos por la incorporación de las mismas. Previo a la realización del depósito, los electrodos fueron sumergidos en el electrolito por 120 s para permitir que el potencial de circuito abierto (E_{oc}) se estabilice. La microestructura de los recubrimientos fue observada sobre un corte transversal luego del revelado de la misma con una solución 50 – 50 % v/v de ácido acético glacial y ácido nítrico concentrado [94].

Para las experiencias correspondientes al sistema Cu-Al₂O₃ se utilizó también la configuración de celda de tres electrodos en conjunto con el potencioestato mencionado

previamente para producir depósitos galvanostáticos y potenciostáticos. En este caso el **CE** utilizado fue una placa rectangular de cobre electrolítico (área 14,4 cm², espesor 2 mm). Debido a las dificultades encontradas para lograr la incorporación de las partículas, las condiciones experimentales fueron variando a lo largo de este estudio. A continuación se describen los cambios en las mismas y su análisis será detallado en los resultados del presente capítulo. Dos tipos de **ET** fueron propuestos: **EDR** de acero inoxidable AISI 304 y electrodos planos de Cu. Las primeras experiencias se realizaron a partir de una solución de cobreado ácido al sulfato típica (118 g/L CuSO₄·5 H₂O, 120 g/L H₂SO₄, pH ≈ 0,4). Posteriormente, se redujo la cantidad de H₂SO₄ de esta solución para llevar el pH a un valor cercano a 3, agregándose Na₂SO₄ (0,5 M) como electrolito soporte para eliminar los efectos migratorios. Bajo estas condiciones se realizaron un gran número de experimentos a distintos potenciales y densidades de corriente a una temperatura de 30 ± 0,2 °C. Se evaluó el efecto de aditivos tensioactivos como el **DSS** y la cetrimida (**CET**) así como también el de la concentración de partículas en el baño, la cual se varió entre 10-50 g/L. Teniendo en cuenta que en estas condiciones fue imposible lograr que las partículas sean embebidas en la matriz de Cu, se decidió utilizar un electrolito de cobreado desarrollado en el CIDEPINT (**CuGlu**) como reemplazo de los baños de cobreado cianurados que contiene 0,2 M CuSO₄·5 H₂O y 0,6 M glutamato monosódico (**Glu**) [185]. El mismo permite realizar un cambio amplio de pH y de esta forma variar la adsorción de Cu²⁺ sobre la superficie de alúmina como se detalla en la sección 4.3.3. En este caso, se agregó alúmina en una concentración de 20 g/L y se obtuvieron depósitos galvanostáticos a diferentes valores de pH (3-10) y densidades de corriente (1-10 A/dm²). En todos los ensayos en los que se empleó este electrolito la temperatura se mantuvo fija en un valor de 60 ± 0,2 °C. El depósito se realizó 120 s después de haber colocado el electrodo en la solución.

Para analizar posibles interacciones de las partículas con la **DCE** y su efecto en la respuesta electroquímica del sistema se utilizaron las técnicas de **VL** y **EIE**. Las **VL** se registraron a distintas velocidades de barrido entre 0,5 mV/s y 20 mV/s en baños con y sin partículas, utilizando el potenciostato y la configuración de tres electrodos mencionados previamente. Por su parte las medidas **EIE** fueron llevadas a cabo con un analizador de frecuencia Solartron 1250 en conjunto con un potenciostato Solartron 1280, al potencial de circuito abierto en el rango total de frecuencias del equipo (0,1 – 65535 Hz) aplicando

una perturbación de potencial de 8 mV. La composición del electrolito, su temperatura y las condiciones hidrodinámicas empleadas en estas experiencias para cada metal fueron las mismas que las utilizadas para la obtención de los depósitos (Ni-Al₂O₃ y Cu- Al₂O₃).

La **EIE** también se usó para determinar el E_{PZC} de electrodos de cobre inmersos en el electrolito **CuGlu**. Para esto se utilizaron soluciones diluidas (0,01 M de las especies electroactivas) [186, 187] y se realizaron barridos de potencial a varias frecuencias. Los rangos de potencial se eligieron a partir de las **VL** de manera de trabajar en ausencia de procesos faradaicos que pudieran modificar la naturaleza de la superficie en los tiempos que dura el ensayo. Previo a los barridos de potencial se realizó un barrido de frecuencia para determinar la resistencia de la solución y de esta forma corregir el valor de la impedancia [186, 187]. Con este valor corregido se calcula la capacidad diferencial (C_{dif}) de acuerdo a la ecuación 4.9, identificándose el E_{PZC} como el potencial al cual dicha variable es mínima. Este procedimiento no permite obtener valores cuantitativos de la capacidad pero es suficiente para encontrar el valor buscado.

$$C_{dif} = \frac{Y''}{\omega} \quad \text{Ec. 4.9}$$

Donde Y'' es la parte imaginaria de la admitancia (inversa de la impedancia) y ω es la frecuencia utilizada.

La superficie y el corte transversal de los recubrimientos Ni-Al₂O₃ y Cu- Al₂O₃ obtenidos fueron observados por **MEB** utilizando un microscopio Quanta200 FEI. Para observar la sección transversal se prepararon cortes metalográficos con el procedimiento detallado en el capítulo 2. El contenido de Al₂O₃ en los depósitos compuestos fue estimada por **EDE** realizada sobre el corte o sobre la superficie de acuerdo al caso. La microdureza de los recubrimientos de Ni con y sin alúmina fue medida como se describió en el capítulo 2, mientras que las tensiones internas se determinaron por el método del *bent strip* (sección 2.3.3).

4.3 – RESULTADOS

4.3.1 – Caracterización de partículas de alúmina

La distribución de tamaños de estas partículas se muestra en la figura 4.2, en la cual se observa que la misma es bimodal presentando un pico a $\approx 0,54 \mu\text{m}$ y otro a $5,6 \mu\text{m}$. De este análisis se obtuvo que el primer decil y el noveno decil de la distribución son $d(10) = 0,51 \mu\text{m}$ y $d(90) = 12,98 \mu\text{m}$, respectivamente. Las imágenes **MEB** (Figura 4.3) de las partículas, permiten confirmar los tamaños previamente medidos y detectar la ausencia de poros en la superficie de las mismas. Puede verse además que las partículas tienen forma de plateletas, es decir, dos de sus dimensiones son mucho mayor que la tercera, y que los tamaños medidos con láser se corresponden con la parte plana de las plateletas, o sea con las dimensiones de mayor tamaño.

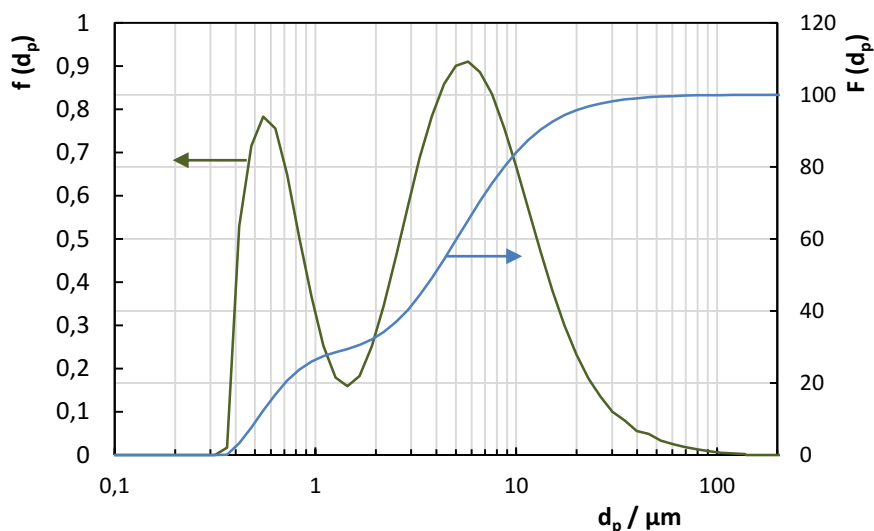


Figura 4.2 – Distribución de tamaños de las partículas de alúmina determinado por dispersión de luz

Se determinó el área BET de las partículas de alúmina arrojando un valor de $0,93 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es más bajo que otros resultados publicados en la bibliografía [67, 93, 188, 189], para tamaños de partículas más chicos. El valor medido es del orden de los datos especificados por el productor de este material ($1,8 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo que la especificación se considera aceptable. Esta técnica también permitió determinar que la alúmina bajo estudio posee una porosidad muy baja, a través de la medida del volumen total de poros ($0,0017 \text{ cm}^3/\text{g}$). Esto coincide con lo observado por **MEB**.

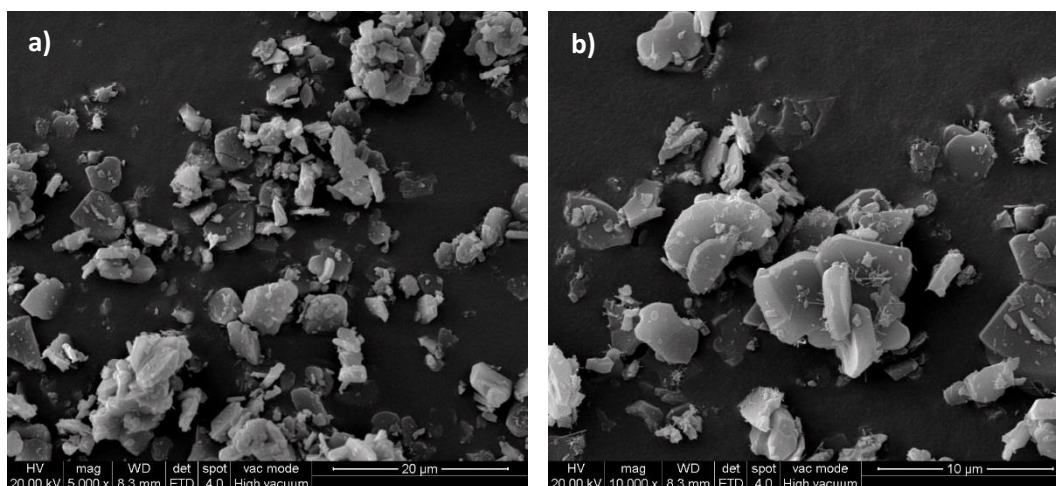


Figura 4.3 – Imágenes MEB de las partículas de alúmina a: (a) 5000X y (b) 10000X

Previo a la determinación del pH_{pZC} se realizó la calibración del electrodo de vidrio con buffers de pH 4, 7 y 10. Posteriormente, de acuerdo a lo descrito por Szekeres y Tombácz [115], se llevó a cabo la calibración de la concentración de protones. Esto consiste en realizar la titulación de los electrolitos soporte (KNO_3 en tres concentraciones) agregando un volumen conocido de ácido seguido de adiciones sucesivas de un álcali. Según los autores, este procedimiento no solo permite determinar los coeficientes de actividad del H^+ (γ_{H^+}) o del OH^- (γ_{OH^-}), sino también identificar problemas en el funcionamiento del electrodo de vidrio no detectables con la calibración por buffer. Cuando el electrodo de vidrio funciona correctamente, al graficar 10^{-pH} o 10^{-pOH} vs C_{H^+,OH^-} (Ec. 4.10) se obtienen dos líneas rectas cuyas pendientes corresponden a γ_{H^+} y γ_{OH^-} respectivamente, como las obtenidas en este trabajo (Figura 4.4). En dicha representación el pH (o pOH) es el medido experimentalmente con el electrodo de vidrio mientras que en la abscisa se representan las cantidades agregadas de ácido y base (C_{H^+,OH^-}).

$$C_{H^+,OH^-} = \frac{(C_{H^+}V_{H^+}) - (C_{OH^-}V_{OH^-})}{V_0 + V_{H^+} + V_{OH^-}} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Donde C_{H^+} y C_{OH^-} son las concentraciones del ácido y el álcali utilizados, V_{H^+} y V_{OH^-} son los volúmenes de ácido y base agregados y V_0 el volumen inicial del electrolito.

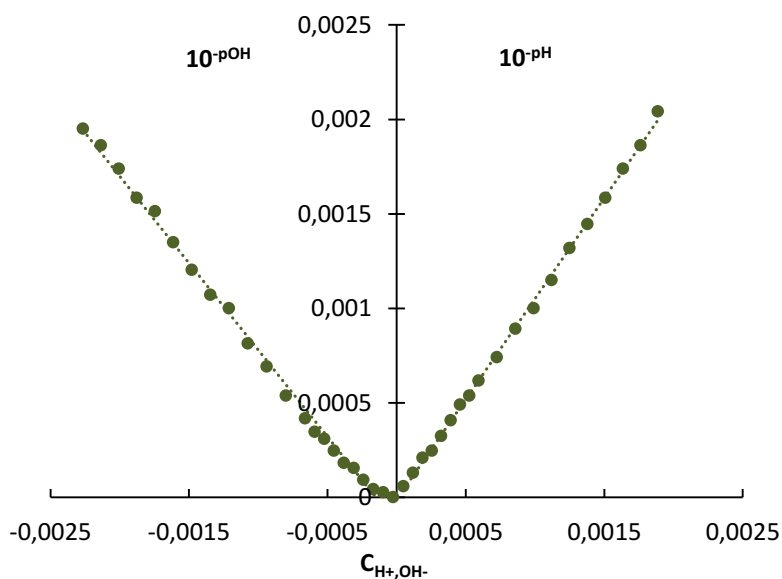


Figura 4.4 – Calibración de la concentración de H^+ para la solución 0,5 M KNO_3

Una vez verificado el correcto funcionamiento del electrodo de vidrio se procedió a determinar el pH_{pzc} de las partículas a través de la cuantificación de σ_s de acuerdo al procedimiento detallado en la sección 2.2.3. Las curvas obtenidas a distintas concentraciones no se intersectan en un punto común ni se separan a altos o bajos valores de pH (Figura 4.5), como sería normal en este tipo de ensayos [67, 114, 190, 191]. Curvas similares a las de la figura 4.5 han sido obtenidas para nanopartículas de ZnO [115] y se ha reportado que son el resultado de procesos irreversibles entre los cuales se encuentran la disolución de las partículas, reacciones químicas o difusión en los poros.

Por esta razón se decidió caracterizar la carga superficial a través del potencial Z. Los resultados (Figura 4.6) sugieren que el **PIE** de la muestra bajo análisis se encuentra a un pH próximo a 5,8. Este comportamiento coincide con el observado por algunos autores quienes han determinado valores del **PIE** de alúmina cercanos a 6 [192, 193], sin embargo difiere de los valores más frecuentemente reportados en la bibliografía [189, 190, 192-197]. Esto se debe a la presencia de otros óxidos de Al en bajas concentraciones, detectados por **DRX** (sección 4.2) [198], los cuales modifican el comportamiento superficial de la alúmina. Los datos obtenidos permiten determinar que las partículas presentan cargas positivas a $pH < 5,8$ mientras que serán negativas a pH mayores que dicho valor.

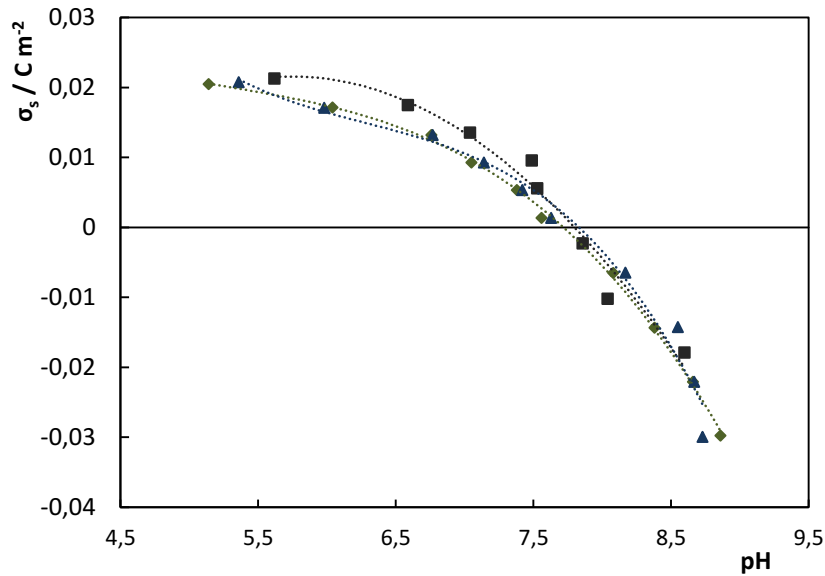


Figura 4.5 – Carga neta superficial de la alúmina en función del pH medida utilizando KNO_3 como electrolito soporte en varias concentraciones: (■) 0,005 M, (◆) 0,05 M y (▲) 0,5 M

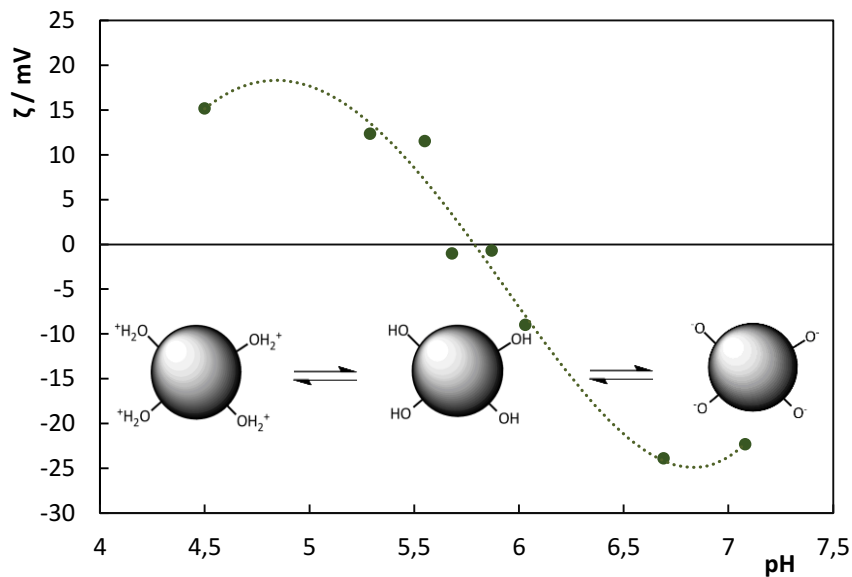


Figura 4.6 – Potencial Z y PIE de las partículas de alúmina determinados en una solución 0,001 M KCl

4.3.2 – Depósitos de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$

Para estudiar este sistema se realizaron depósitos potencioestáticos, obteniéndose en todas las condiciones analizadas recubrimientos con al menos un 5 % p/p de alúmina (Figura 4.7). Los contenidos de alúmina obtenidos son coherentes con resultados presentados por otros autores [166, 179-181]. Se ve claramente que la incorporación de Al_2O_3 depende del

potencial del electrodo en el rango estudiado ($-0,95 \text{ V} < E < -0,70 \text{ V}$). Para $-0,78 \text{ V} < E < -0,70 \text{ V}$, el % p/p de alúmina aumenta a medida que el potencial se hace más catódico, pasando por un máximo a un valor de $E = -0,78 \text{ V}$ y luego decreciendo hasta llegar a $E = -0,95 \text{ V}$. La presencia de un máximo en el contenido de partículas no había sido registrada durante el codepósito de alúmina y níquel hasta el momento, pese a que sí había sido detectado para varios otros sistemas metal-partícula [38, 63, 164, 199-203]. Esto último puede deberse a que el potencial de trabajo no ha sido lo suficientemente bajo como para que dicho máximo se haga visible. El hecho de que exista un potencial al cual la incorporación es máxima, unifica el comportamiento con el de las distintas combinaciones metal-partícula que han sido estudiadas, lo cual es relevante al momento de desarrollar un modelo general que describa el proceso. Es importante resaltar que la existencia de este máximo no ha sido explicada en forma satisfactoria hasta el momento debido a la falta de un modelo que describa los pasos involucrados en el mecanismo por el cual las partículas se incorporan al metal en crecimiento. Por último, en la figura 4.8 se observa claramente que las partículas no solo se incorporan al recubrimiento, sino que también se distribuyen en forma homogénea en toda la extensión del mismo y no se encuentran aglomeradas.

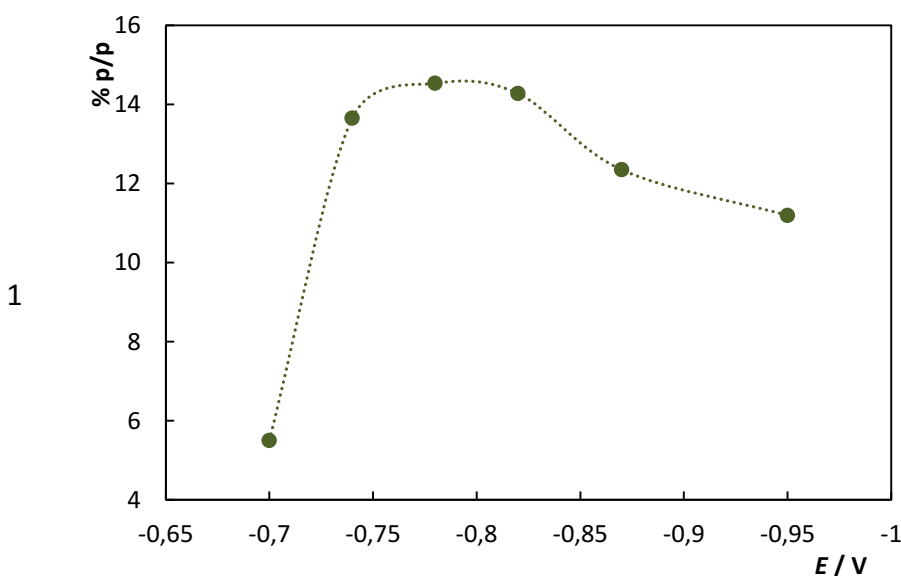


Figura 4.7 – Variación del porcentaje en peso (% p/p) de alúmina con el potencial medido sobre el corte transversal

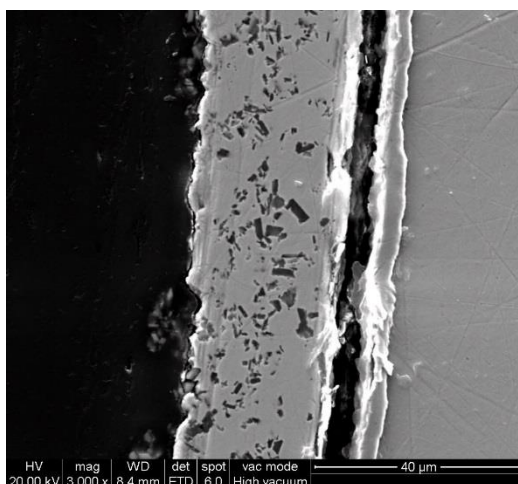


Figura 4.8 – Imagen MEB del corte transversal de un depósito de Ni-Al₂O₃ de 20 μm de espesor obtenido a un potencial de -0,78 V (3000X)

Los valores expuestos en la figura 4.7 fueron determinados por EDE sobre el corte transversal de los depósitos. Los mismos corresponden al promedio de varias medidas realizadas sobre distintas áreas que abarcan todo el espesor, ubicadas en distintas partes del recubrimiento. Algunas medidas realizadas directamente sobre la superficie de los recubrimientos indican que la cantidad de alúmina sobre la misma es mayor que la determinada en los cortes transversales, coincidiendo con los resultados de Graydon y Kirk para partículas de fósforo en Cu [204]. Esto último es consecuencia de un fenómeno denominado *riding* (Figura 4.9), mencionado por primera vez por White y Foster [205] y ampliamente estudiado por Fransaer y su grupo [68, 69, 206]. El *riding* se produce debido a que las partículas se encuentran separadas del electrodo por una delgada capa (debido a las fuerzas de hidratación) en la cual difunden los iones electroactivos, que luego son reducidos debajo de las partículas. Como resultado, estas son empujadas hacia la solución por el depósito en crecimiento y superado un cierto espesor crítico (e_c) comienzan a ser incluidas quedando ancladas definitivamente al recubrimiento [69].

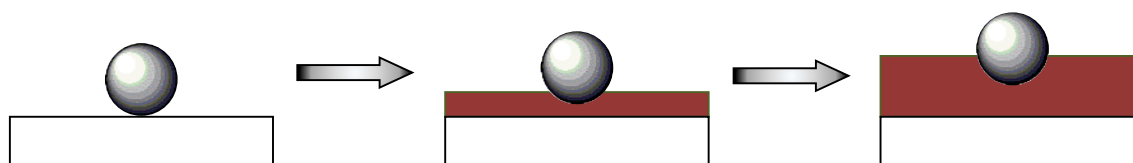


Figura 4.9 – Esquema del *riding* de una partículas durante el codepósito

Para verificar la existencia del *riding* se realizaron depósitos potencioestáticos a $E = -0,95$ V variando el tiempo con el fin de obtener distintos espesores (1, 3, 10 y 300 μm), y se determinó el contenido de alúmina en su superficie. Los resultados (Figura 4.10) indican que a medida que el espesor aumenta, la cantidad de partículas disminuye aproximándose a un valor asintótico, que es incluso mayor (≈ 20 %) que el máximo estimado sobre la sección de los depósitos (< 15 %). El gran número de partículas presentes a bajos espesores soporta el postulado de una etapa de adsorción previa a la incorporación. Debe recordarse que previo a la realización de los depósitos los electrodos fueron dejados en solución por 120 s.

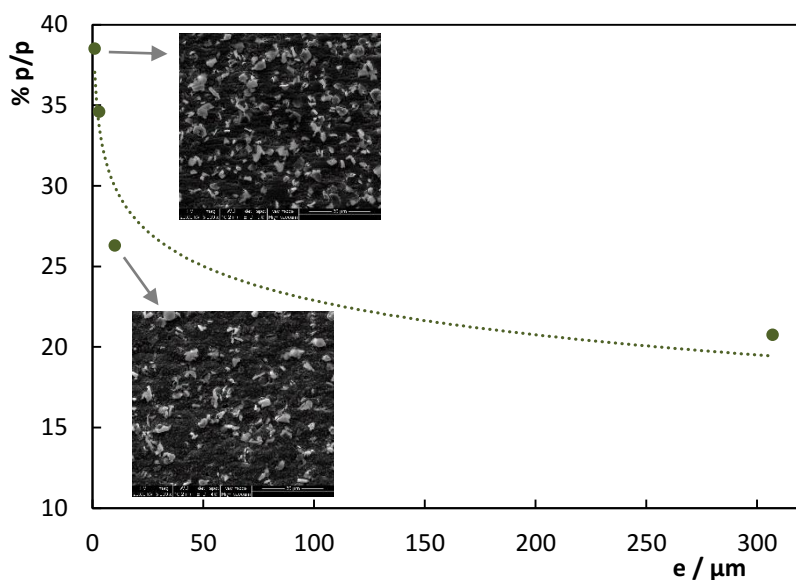


Figura 4.10 – Variación del porcentaje en peso (% p/p) de alúmina en la superficie con el espesor del depósito. Las imágenes **MEB** fueron tomadas a una magnificación de 3000X

Durante este lapso de tiempo, las partículas son transportadas hacia la superficie y son adsorbidas, pero no son incluidas. Esto permite que la interfase metal-solución se sature de partículas de Al_2O_3 , alcanzándose la máxima concentración posible (Figura 4.11-a). Cuando el recubrimiento comienza a crecer, las partículas son inicialmente desplazadas por efecto del *riding* y luego incorporadas. A tiempos cortos, o bajos espesores, el codepósito ocurre con una alta concentración de partículas adsorbidas, lo que se traduce en altos % p/p de alúmina en la superficie. Además si el espesor es menor al tamaño promedio de las partículas, en la superficie se detectan aquellas partículas que están siendo desplazadas pero también las que están parcialmente embebidas (Figura 4.11-b). A tiempos mayores, la incorporación de las partículas produce una disminución en la

concentración de las mismas en la interfase, la cual una vez alcanzado el estado estacionario se mantiene constante gracias al transporte de las partículas desde el seno de la solución. Como resultado, el contenido superficial de alúmina disminuye pero sigue siendo mayor al contenido en la sección transversal por efecto del *riding* como se ejemplifica en la figura Figura 4.11-c. Finalmente, puede observarse en la figura 4.12 que el menor espesor evaluado ($1 \mu\text{m}$) es superior al e_c para este sistema ya que algunas de las partículas se encuentran parcialmente incorporadas y fijas a la superficie.

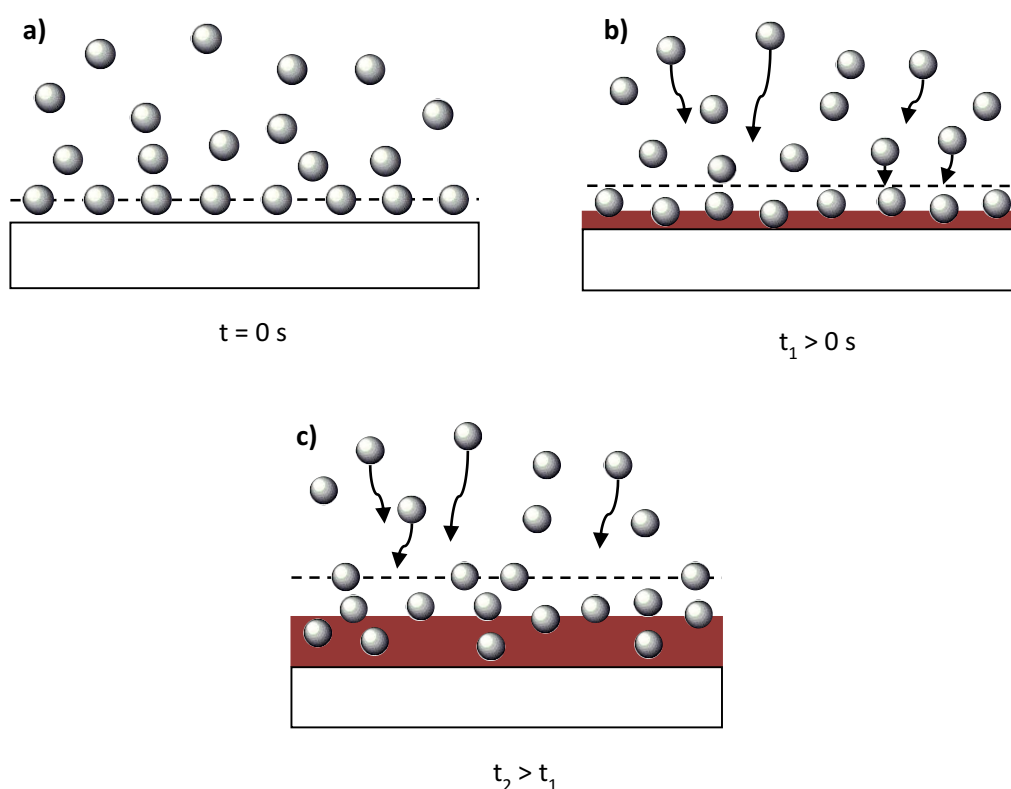


Figura 4.11 – Evolución en el tiempo de la superficie del electrodo: (a) $t = 0 \text{ s}$, con la superficie saturada de partículas, (b) $t_1 < 0 \text{ s}$, el depósito formado tiene un espesor menor al tamaño de las partículas y (c) $t_2 > t_1$, el espesor del recubrimiento ha superado el tamaño de las partículas. La línea punteada representa el plano de adsorción.

Al comparar las **VL** de la solución Watts en presencia y en ausencia de alúmina (Figura 4.13) se encontró que el agregado de las partículas al baño induce un incremento en la densidad de corriente registrada y una leve despolarización del proceso catódico. Este efecto ha sido reportado previamente [87, 207] y ha sido atribuido a un incremento del área del electrodo generado por el incremento en la rugosidad que producen las partículas.

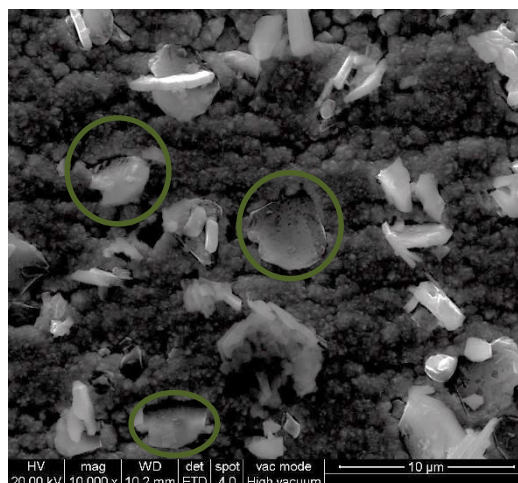


Figura 4.12 – Imágenes MEB de la superficie de depósitos de Ni-Al₂O₃ de (a) 1 µm, $E = -0,95$ V (10000X). En la figura se indican las partículas incluidas parcialmente

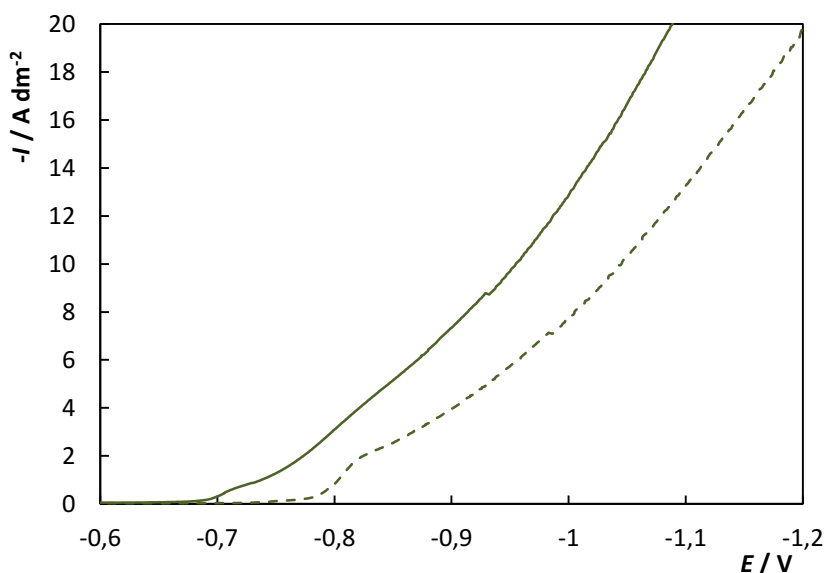


Figura 4.13 – VL del electrolito Watts con (—) y sin (- - -) partículas, registradas a 0,5 mV/s. La concentración de alúmina fue de 80 g/L

Para evaluar el efecto de las partículas en las propiedades mecánicas de los depósitos Ni-Al₂O₃, se midió la microdureza de estos recubrimientos y la de los depósitos de Ni obtenidos en las mismas condiciones (sección 4.2). Los resultados de estos ensayos muestran (Figura 4.14) que el agregado de una fase dispersa de alta dureza, como la alúmina, produce un incremento de la microdureza del depósito. Esto coincide con los datos provistos por trabajos de otros autores [94, 166, 178].

Por otro lado, se ve que la variación de la microdureza con el potencial del electrodo es la misma para los depósitos con y sin partículas, presentando un mínimo a $E = -0,87$ V

característico de depósitos de níquel obtenidos a partir de un baño tipo Watts [208]. Las razones por la cual se observa esta funcionalidad no han sido elucidadas todavía. En consecuencia, se decidió revelar las microestructuras de los depósitos de Ni puro y Ni-Al₂O₃ con el fin de esclarecer si dicho comportamiento depende de cambios en la microestructura. Las imágenes **MEB** muestran que la microestructura de los depósitos puros y los compuestos es columnar (Figuras 4.15-a y b). Al comparar estas imágenes se ve que la incorporación de alúmina reduce el tamaño de grano del depósito de Ni. Esto indica que el aumento en la microdureza se debe a la presencia de una fase dispersa y también a cambios en la microestructura del recubrimiento inducidos por la misma, como ha sido expuesto por Bund y colaboradores [93, 94]. En lo que respecta al efecto del potencial, a medida que el mismo se hace más catódico se produce el ensanchamiento de las columnas en el rango $-0,87 < E < -0,70$ (Figuras 4.15-a y c), lo cual explica la disminución de la microdureza observada. Al disminuir aún más el potencial del electrodo el tamaño de grano disminuye, siendo incluso difícil de observar, lo cual se traduce en un aumento de la microdureza (Figura 4.15-d).

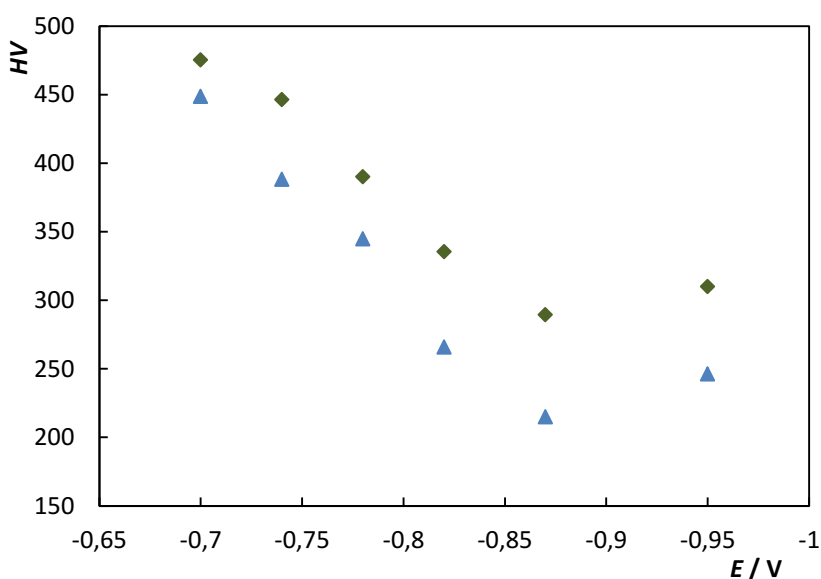


Figura 4.14 – Variación de la microdureza (HV) con el potencial de los depósitos con (◆) y sin (▲) alúmina

Se evaluó el efecto de la presencia de las partículas en las tensiones internas desarrolladas en estos recubrimientos. Para ello se utilizó el método y el equipamiento descritos en la sección **2.3.3**. Estos ensayos se realizaron en forma galvanostática, en el rango de 1 a 8 A/dm², valores de *I* en estado estacionario correspondientes a los

potenciales a los que se hicieron los depósitos de Ni-Al₂O₃ (-0,78 V < E < -0,95 V), para evitar las perturbaciones posibles que puedan generarse en la distribución de corriente al introducir el ER en la celda y garantizar el espesor del recubrimiento. A partir de estas experiencias, se determinó que en las condiciones estudiadas las tensiones de los recubrimientos de Ni con y sin alúmina son de tracción. En ambos casos el aumento de la densidad de corriente produce una disminución en la magnitud de dichas tensiones (Figura 4.16), comportamiento que ha sido reportado previamente [209]. También se observa que la incorporación de alúmina se traduce en un incremento de esta variable respecto del caso sin partículas, y que la diferencia es menor cuanto menor es la cantidad incorporada.

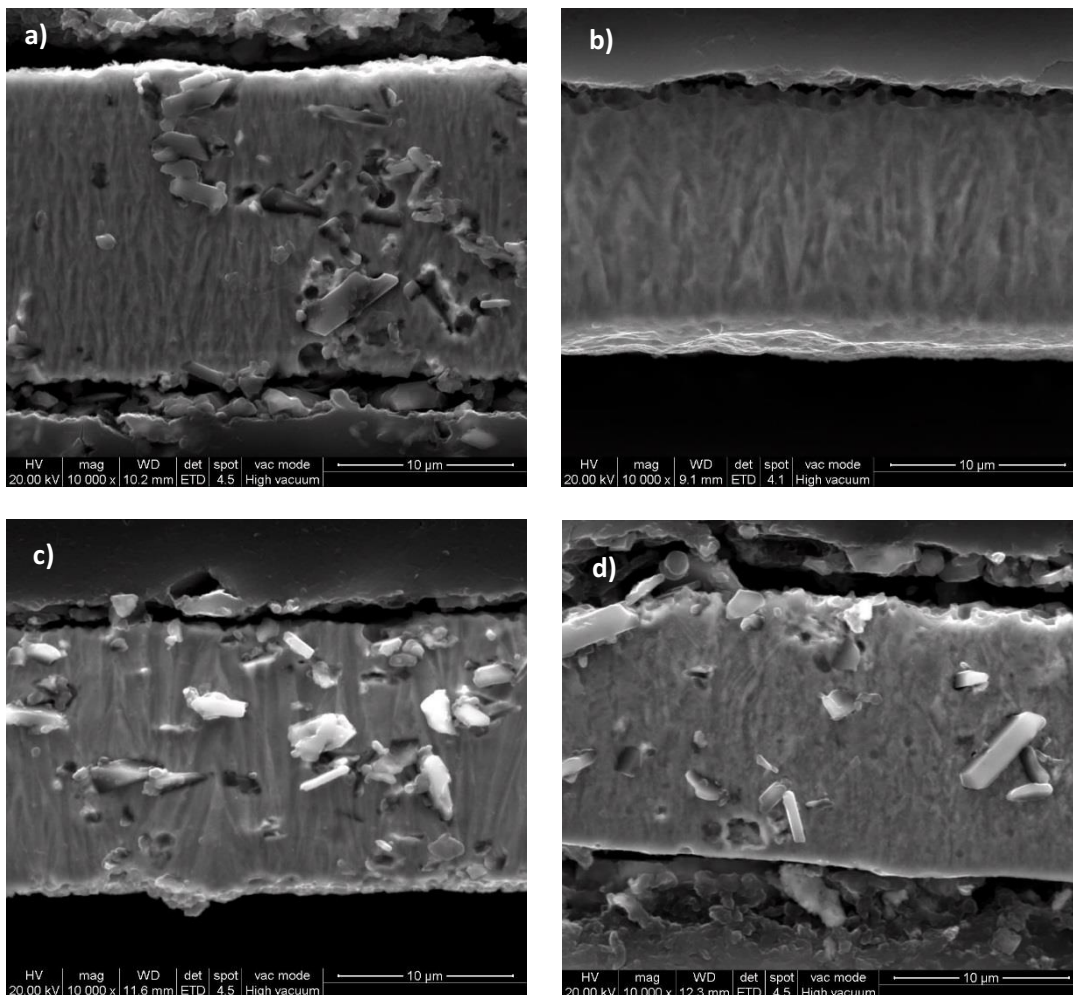


Figura 4.15 – Imágenes MEB que muestran la microestructura de los depósitos de Ni-Al₂O₃, (a) -0,78 V, (c) -0,82 V y (d) -0,95 V, y de un depósito de Ni sin partículas, (b) -0,78 V (10000X)

Es necesario aclarar que los % p/p reportados para estos estudios fueron determinados sobre la superficie del depósito y no sobre el corte, de allí sus altos valores. Esto fue necesario debido al pequeño espesor alcanzado en estos ensayos ($2,54 \mu\text{m}$), el cual no permite la adecuada preparación metalográfica de las muestras.

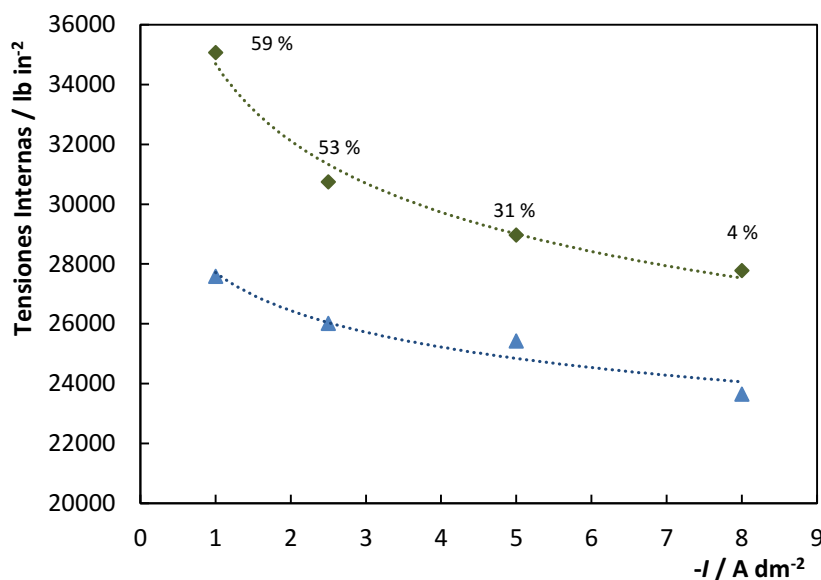


Figura 4.16 – Variación de las tensiones internas con la densidad de corriente de los depósitos con (◆) y sin (▲) alúmina. En el gráfico se indica el % p/p de alúmina de los depósitos compuestos

Dado que no existe una teoría definitiva que logre explicar el origen de las tensiones internas en un recubrimiento metálico, no es posible explicar concretamente la dependencia hallada con la densidad de corriente y con el contenido de partículas. Sin embargo, teniendo en cuenta las teorías de “unión de cristalitas” [210] podría entenderse el efecto de la corriente. Estas teorías postulan que las tensiones internas se generan por la coalescencia de los distintos núcleos en crecimiento, los cuales al encontrarse no logran encastrar perfectamente dejando espacios entre ellos. Los átomos de los distintos granos que quedan en dichas fronteras se atraen, desarrollándose tensiones de tracción. Según estas teorías el aumento del tamaño de grano, que resulta de un menor número de núcleos, genera una disminución de las tensiones internas debido a la menor cantidad de coalescencias. Recordando los cambios en microestructura descritos previamente, puede explicarse el efecto de la densidad de corriente sobre las tensiones internas de los depósitos de Ni. En lo que respecta al efecto de las partículas, no hay información en la

bibliografía, ya que es la primera vez que se realiza esta medida en recubrimientos compuestos. Sin embargo, la reducción en el tamaño de grano inducida por la incorporación de alúmina (Figuras 4.15-a y b) permite explicar el incremento en las tensiones internas (Figura 4.16) de acuerdo a las teorías de unión de cristalitas.

4.3.3 – Depósitos de Cu-Al₂O₃

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, se ensayaron varias condiciones experimentales para lograr la incorporación de las partículas de alúmina en recubrimientos de Cu. En un principio se utilizó como sustrato un **EDR** de acero inoxidable con el fin de obtener recubrimientos en condiciones fluidodinámicas definidas. Por su parte el material de cátodo permite despegar los films obtenidos debido a la baja adherencia entre el acero inoxidable y los recubrimientos de Cu facilitando su caracterización. Se realizaron varios depósitos galvanostáticos a partir de una solución de cobreado ácido (118 g/L CuSO₄·5 H₂O, 120 g/L H₂SO₄, pH ≈ 0,4) a la cual se le agregaron 10 g/L de alúmina, valor similar al utilizado por otros autores [164, 200]. Sin embargo, fue imposible en estas condiciones lograr la incorporación de partículas en el interior del recubrimiento, observándose eventualmente alguna partícula sobre la superficie del depósito. Es importante aclarar que algunos de los autores capaces de detectar alúmina en depósitos de Cu, realizaron la cuantificación del contenido de alúmina por **EAA** tras la disolución del recubrimiento [40, 164, 182, 200], contabilizando de esta forma las partículas sobre la superficie. Otros realizaron cortes transversales en un ángulo de 10° con respecto a la superficie del sustrato para medir el contenido de partículas, ampliando el campo de análisis [205]. Así todo, en ninguno de estos casos el contenido de alúmina superó valores del 5 % p/p.

White y Foster [205] encontraron que para este sistema el incremento del pH genera un aumento en el contenido de partículas incorporadas. Por dicha razón, se agregó 0,5 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte para mantener la conductividad, y el pH se ajustó a un valor de 3 con H₂SO₄. A partir de este baño se realizaron depósitos tanto galvanostáticos como potencioestáticos, con agregados de 10, 20 y 50 g/L de Al₂O₃. Finalmente, los **EDR** de acero inoxidable fueron reemplazados por electrodos planos de Cu. La razón por la cual se realizó esta modificación está relacionada con las fuerzas de corte en dirección radial que

se generan en las proximidades de la superficie del disco. Estas tienden a desplazar las partículas alejándolas de la superficie, lo cual se traduce en una distribución no homogénea de las mismas en el depósito (variación con el radio) y en casos críticos evitan la incorporación [30, 38]. Pese a todas las experiencias realizadas, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. La adición tanto de **DSS** como de **CET** no produjo ningún tipo de mejora en el codepósito de alúmina, pese a que estos surfactantes confieren cargas negativas y positivas a las partículas, respectivamente.

Dado que no se observó incorporación de las partículas en las condiciones analizadas y considerando que el modelo de Celis et al. [40] sostiene que la adsorción de la especie electroactiva es un paso fundamental en el proceso de codepósito, se realizó una revisión de los fenómenos de adsorción de iones sobre la superficie de partículas de Al_2O_3 . Se encontró que la adsorción de Cu^{2+} en la superficie de este sólido depende fuertemente del pH de la solución [67] y que la misma es baja por debajo de 5 [211, 212]. Esto último podría explicar las dificultades encontradas para incorporar las partículas en el depósito de Cu y los bajos contenidos de alúmina reportados hasta el momento por otros autores [40, 93, 164, 182, 200, 205]. Para verificar esta hipótesis se preparó una solución conteniendo únicamente CuSO_4 (1 M) y su pH se llevó a un valor de 3,9 agregando NaOH. En este caso el pH seleccionado corresponde al límite a partir del cual se observa la precipitación de compuestos sólidos de Cu (óxido/hidróxido) [213]. En la figura 4.17 se ve claramente que el incremento de pH desde 3 a 3,9 se traduce en un aumento considerable de la cantidad de alúmina presente en la superficie de los depósitos de cobre. Además, las partículas no solo aparecen en la superficie sino que también algunas son embebidas en la matriz metálica (Figura 4.17-c). Aunque estos resultados no son concluyentes, sugieren que la adsorción de Cu^{2+} es necesaria para que las partículas sean incorporadas al recubrimiento.

En base a lo anterior, se realizó una búsqueda de aditivos capaces de complejar al cobre de manera de poder llevar el pH a valores más altos. Se encontró que el ion glutamato (**Glu**, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4^{2-}$) no solo es capaz de cumplir este rol [214] sino que también favorece la adsorción de Cu^{2+} sobre alúmina [212, 215]. La química de este sistema es bastante compleja ya que el cambio de pH modifica los complejos formados y las cantidades relativas de los mismos [216]. A su vez, la forma en que estos complejos interaccionan con la superficie de la alúmina varía con el pH de la suspensión. De hecho, se ha comprobado que

en soluciones ácidas ($\text{pH} < 7$) el enlace con la superficie se realiza a través del extremo orgánico, específicamente a través del carboxilo y (complejos **SL**, Figura 4.18-a), mientras que en soluciones alcalinas el Cu^{2+} es el que forma el enlace con la alúmina (complejo **SM**, Figura 4.18-b) [212, 215]. Estos autores también encontraron que los complejos **SL** están formados por 2 glutamatos unidos a 1 solo cobre, confiriendo cargas negativas a la superficie. En este caso el enlace entre el glutamato y la superficie del sólido involucra la interacción electrostática entre ambos, generando una unión débil o de esfera externa [212].

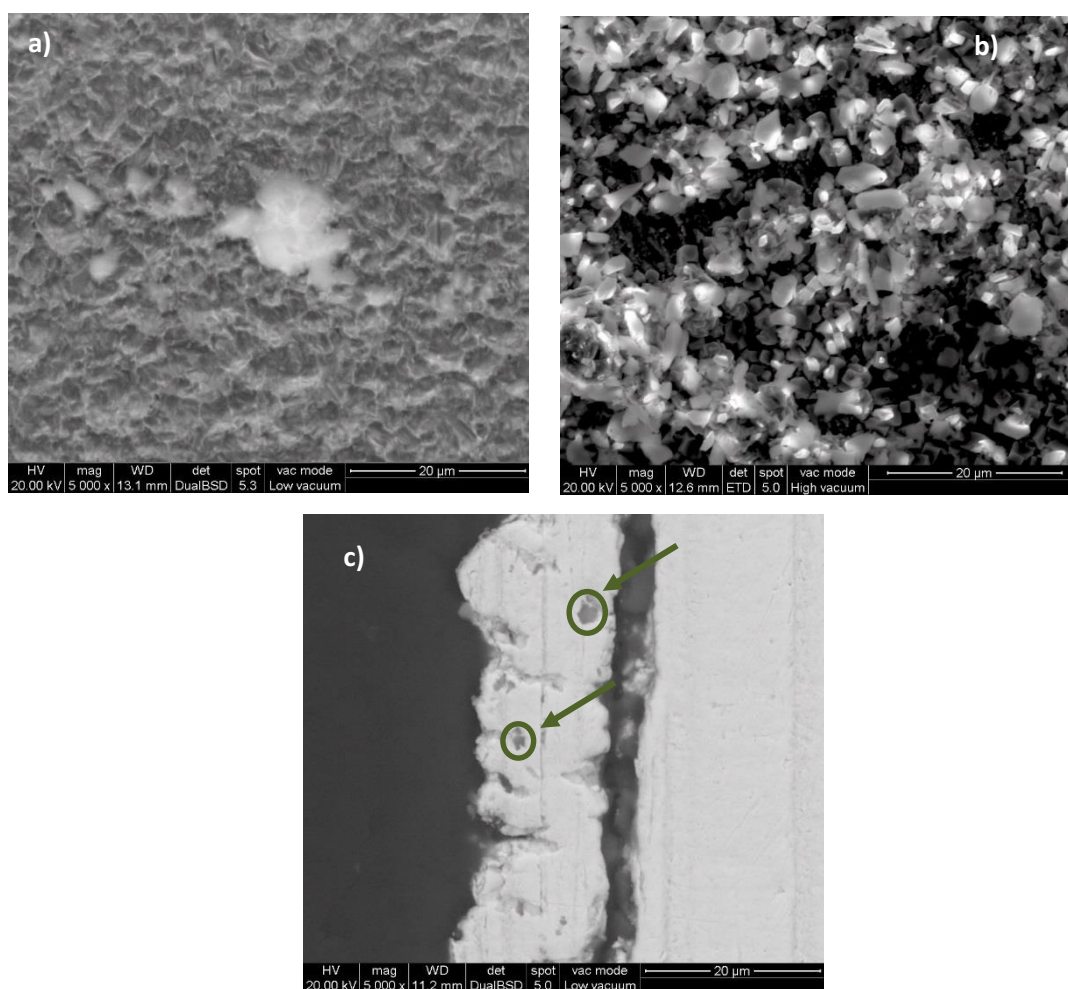


Figura 4.17 – Imágenes **MEB** de la superficie, (a) pH 3 y (b) pH 3,9, y la sección transversal, (c) pH 3,9, de recubrimientos $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (5000X)

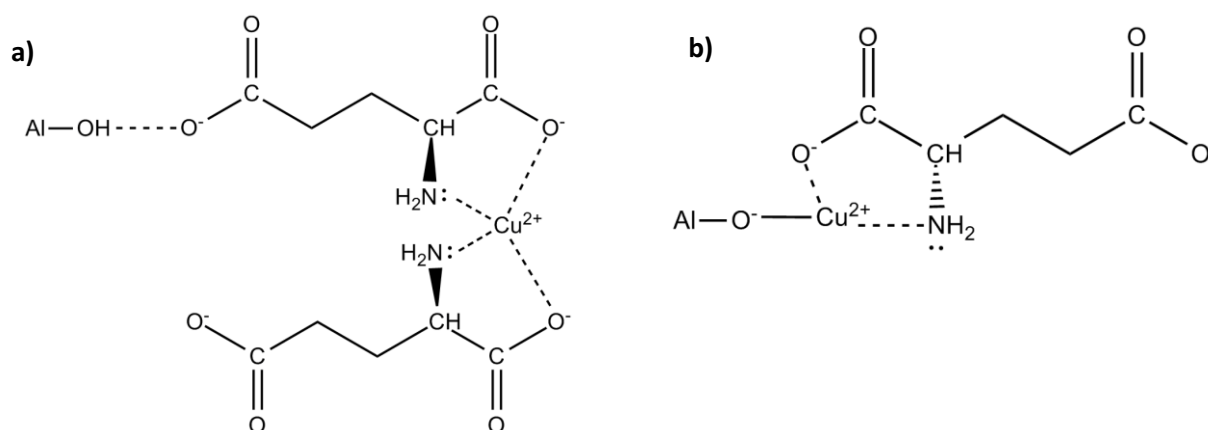


Figura 4.18 – Estructuras de los complejos formados sobre la superficie de la alúmina en presencia de Cu^{2+} y **Glu**. (a) **SL** y (b) **SM**

Por su parte, los **SM** presentan una relación **Cu:Glu** 1 a 1 y a diferencia de lo que ocurre con los complejos **SL**, son de esfera interna involucrando enlaces de mayor intensidad. Tras la formación de los complejos **SM** la superficie de alúmina queda cargada negativamente.

En base a estudios realizados por Pary et al. [185] a $\text{pH} = 8$, se preparó una solución 0,2 M CuSO_4 y 0,6 M **Glu** cuyo pH fue ajustado entre 3 y 10 con agregados de H_2SO_4 o KOH según corresponda. La relación **Glu**/ Cu^{2+} ($R = 3$) se eligió de manera tal de proveer una cantidad de **Glu** suficiente para permitir la formación de los complejos correspondientes tanto a la fase acuosa como los formados sobre el sólido. Sin embargo dicha relación no debe ser muy grande ya que un exceso de ligando inhibe la adsorción de cobre buscada [215]. Las especies predominantes en solución a cada pH se determinaron por simulación de los equilibrios utilizando el software MEDUSA desarrollado por el Instituto Real de Tecnología (KTH) de Estocolmo, Suecia [217]. La figura 4.19 muestra la distribución de especies en función del pH para $R = 3$ y $T = 25^\circ\text{C}$, a un potencial superior al E_{OC} .

A partir de estos cálculos se seleccionaron 5 valores de pH . El valor más bajo considerado es 3, condición en la cual la especie soluble en mayor proporción es el complejo CuGluH^+ . A un $\text{pH} = 4,5$ el complejo predominante posee una carga negativa (CuGlu_2H^-) a diferencia de lo observado en soluciones más ácidas. A partir de 6 hasta 11 la química del sistema no varía significativamente siendo el compuesto CuGlu_2^{2-} el más abundante.

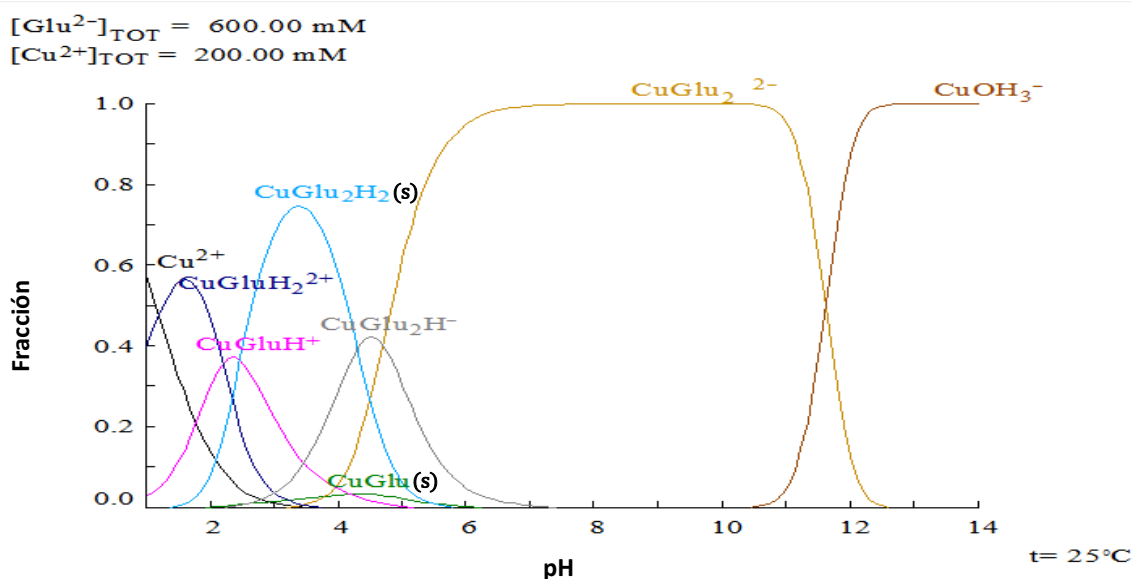


Figura 4.19 – Distribución de especies en función del pH en una solución 0,2 M CuSO_4 y 0,6 M **Glu**

Debido a los distintos complejos presentes en solución es esperable que ocurran cambios en la electroquímica del sistema, haciendo que los potenciales de descarga sean distintos para cada valor de pH. Por esta razón se realizaron depósitos $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ bajo control galvanostático, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en distintas condiciones de pH.

En la figura 4.20 se muestra la variación con la densidad de corriente del contenido de partículas, medido sobre el corte transversal,. Se observa que para valores de pH mayores a 3, la dependencia con I es similar. En estas condiciones la cantidad de partículas incorporadas es máxima a $I = 1 \text{ A/dm}^2$ y decrece rápidamente a medida que la densidad de corriente aumenta haciéndose prácticamente nula a $I = 5 \text{ A/dm}^2$. Este comportamiento ha sido observado en varios sistemas [33, 180, 218] y como se comentó previamente (sección 4.3.2), la ausencia de un máximo en la curva, registrado comúnmente en varios sistemas metal-partícula, puede deberse a que no se ha trabajado a densidades de corriente lo suficientemente bajas. Por otro lado, a $\text{pH} = 3$ el contenido de alúmina se mantiene en valores relativamente altos en todo el rango de densidades de corriente, observándose un máximo a $I = 2,5 \text{ A/dm}^2$. Es importante destacar que los porcentajes de alúmina registrados superan ampliamente los obtenidos por otros autores [40, 93, 164, 182, 200, 205] (menores al 10 % para concentraciones de partículas similares). Teniendo en cuenta que la presencia de glutamato favorece la adsorción de Cu^{2+} [212, 215] incluso en soluciones

ácidas, los resultados sugieren que este fenómeno es determinante para la incorporación de las partículas, de acuerdo con lo propuesto por Celis et al. [40]. Además de los altos contenidos, las partículas se encuentran distribuidas homogéneamente en toda la matriz metálica (Figura 4.21) lo cual indica que las mismas están adecuadamente dispersas en la suspensión. Esto último puede deberse a un incremento en la carga superficial o a la repulsión estérica generada por la presencia de los complejos cobre-Glu en la superficie de la alúmina [66, 219].

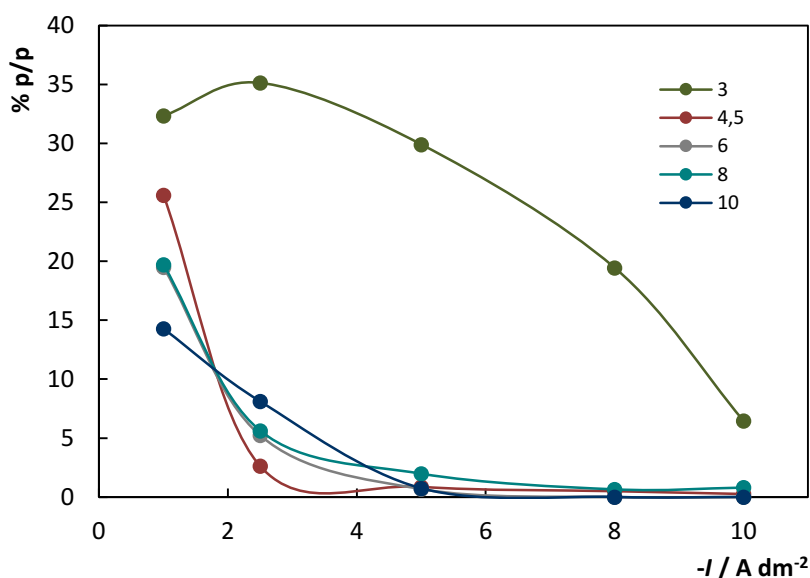


Figura 4.20 – Variación del porcentaje en peso (% p/p) de alúmina con la densidad de corriente a distintos valores de pH medido sobre la sección transversal del recubrimiento

Los resultados indican que a bajas densidades de corriente, las partículas de alúmina se incorporan en mayor cantidad en suspensiones ácidas, mientras que el comportamiento se invierte a $I = 2,5 \text{ A/dm}^2$ con excepción de lo que ocurre a $\text{pH} = 3$, condición en la cual a todos los valores de I la incorporación fue la más alta. Por su parte, las diferencias encontradas entre $\text{pH} 6$ y 8 son muy pequeñas y están dentro del error experimental. Esto sugiere que en este rango de pH las especies en solución y la electroquímica del sistema (reacciones involucradas, potencial Z y complejos adsorbidos) no cambian. Resulta evidente que para lograr una adecuada interpretación de los datos obtenidos es necesario caracterizar otros aspectos del sistema además de la composición de la solución.

De acuerdo al modelo propuesto por Guglielmi [41], una de las etapas en el codepósito involucra el movimiento electroforético de las partículas. Es decir que las

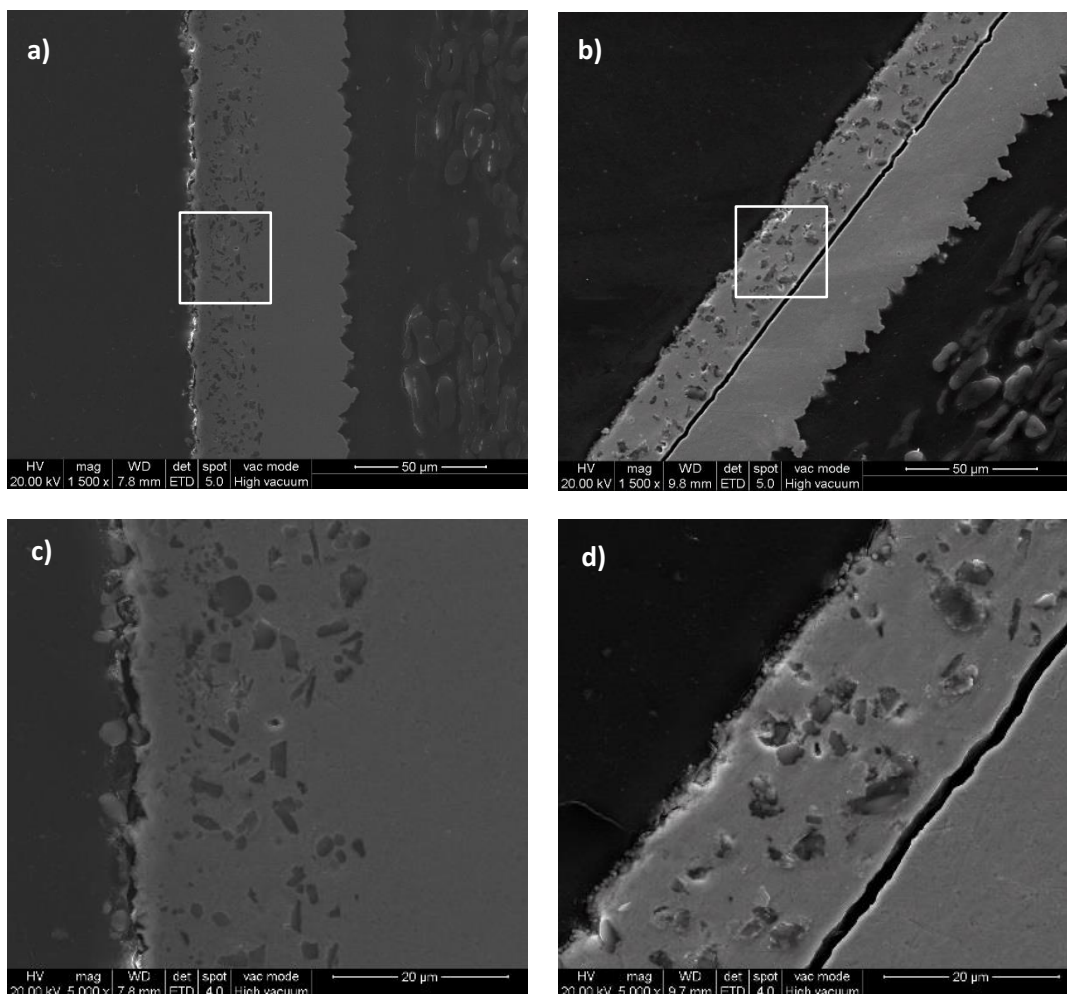


Figura 4.21 – Imágenes **MEB** de los depósitos de $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a 1 A/dm^2 , a pH (a,c) 3 y (b,d) 4,5 (1500X y 5000X)

mismas son atraídas hacia la superficie por interacciones electrostáticas entre el electrodo y el sólido en suspensión. Por lo tanto resulta relevante conocer las cargas de ambos para identificar el rol que juega dicho fenómeno. Para ello se midió el potencial Z de las partículas (sección 2.2.2) en una solución $0,01 \text{ M Cu}^{2+}$ y $0,2 \text{ M}$ de **Glu** a la cual se agregó una concentración de partículas de $0,2 \text{ g/L}$. Esta dilución es necesaria debido a que la alta fuerza iónica y concentración de partículas del baño utilizado dificultan la medida de esta variable [218, 220]. A su vez la concentración de **Glu** se ajustó de manera que la distribución de especies con el pH sea la misma que en el baño original, con la ayuda del software MEDUSA. Los resultados obtenidos (Figura 4.22) muestran que el potencial Z de las partículas es negativo en todo el rango de pH estudiado excepto a valores menores a $\approx 3,5$. Esto último puede deberse a una baja adsorción de complejos de cobre [215] en dichas

condiciones, de manera tal que la carga superficial queda determinada por la protonación de los grupos oxhidrilos. Es necesario resaltar que, pese a esto, en presencia de **Glu** la cantidad de Cu^{2+} adsorbido sobre las partículas es significativa respecto de la adsorción en ausencia de **Glu** [212, 215], lo que podría explicar los altos contenidos de Al_2O_3 medidos. Otra posible causa de los valores positivos del potencial Z, es la protonación del γ -carbonilo de las moléculas de **Glu** adsorbidas (en forma de complejos cobre-glutamato) que tiene un $\text{pK}_a = 4,3$ [212].

Al incrementar el pH de 3 a hasta 5 la adsorción de complejos de Cu sobre las partículas aumenta [215], con la consecuente disminución de ζ debido a la carga negativa del complejo **SL**, predominante en estas condiciones. Un posterior aumento en el pH conlleva una disminución en el valor absoluto del potencial Z. La razón por la cual esto ocurre no es del todo clara. De acuerdo a la información disponible, en soluciones diluidas ($0,0005 \text{ M Cu}^{2+}$) la adsorción de Cu^{2+} sobre la superficie de la alúmina es máxima a $\text{pH} = 6$ [215]. Es posible que a las concentraciones utilizadas en este trabajo ($0,01 \text{ M Cu}^{2+}$) el máximo de adsorción se encuentre desplazado a valores de pH más bajos ($\approx 4,5$), lo que explicaría la variación de potencial Z encontrada. Por último, ζ tiende a valores cada vez menores una vez que el pH supera un valor de $\approx 7,5$. Considerando que la adsorción de complejos disminuye levemente en medio alcalino [212, 215], es probable que la desprotonación de los grupos oxhidrilos libres presentes en la alúmina genere una disminución de la carga superficial (ver figura 4.6).

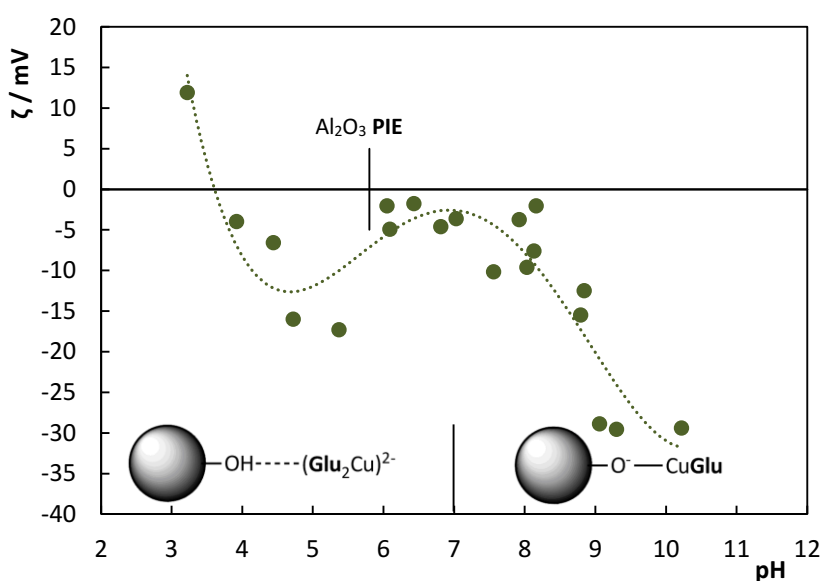


Figura 4.22 – Potencial Z de las partículas de alúmina en una solución $0,01 \text{ M Cu}^{2+}$ y $0,2 \text{ M}$ de **Glu**

Para completar este análisis se midió el E_{PZC} del electrodo de Cu en función del pH el electrolitos CuGlu. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.1. Estas medidas se realizaron con una concentración de 0,01 M Cu^{2+} de acuerdo a la bibliografía [186]. Al igual que para la medición del potencial Z, la concentración de **Glu** empleada fue de 0,2 M para que las especies mayoritarias a cada pH sean las mismas que en el baño original (0,2 M Cu^{2+} y 0,6 M **Glu**). Como es esperable, el E_{PZC} varía considerablemente con el pH debido a cambios en la química de la solución y la constitución de la interfase. Debido a la peculiar dependencia del E_{PZC} con el pH de la solución (Figura 4.23) y para evaluar el impacto de las interacciones electrostáticas de las partículas con el electrodo se representó el % p/p de alúmina de los depósitos de Cu- Al_2O_3 en función de la diferencia entre el E y el E_{PZC} (Figura 4.24). Dado que los depósitos se realizaron en condiciones galvanostáticas, el valor de potencial para cada depósito se obtuvo de los datos registrados durante la realización de la experiencia (variación de E en el tiempo). La respuesta típica obtenida para estos ensayos se muestra en la figura 4.24 (Recuadro), donde se ve que E pasa por un rápido transitorio inicial y luego alcanza un valor estable, el cual fue tomado para el análisis realizado.

Tabla 4.1 – Potencial de circuito abierto y de carga cero del electrodo de Cu a distintos valores de pH

pH	E_{OC} (V)	E_{PZC} (V)
3	0,02	-0,22
4,5	-0,07	-0,15
6	-0,12	-0,19
8	-0,21	-0,29
10	-0,31	-0,45

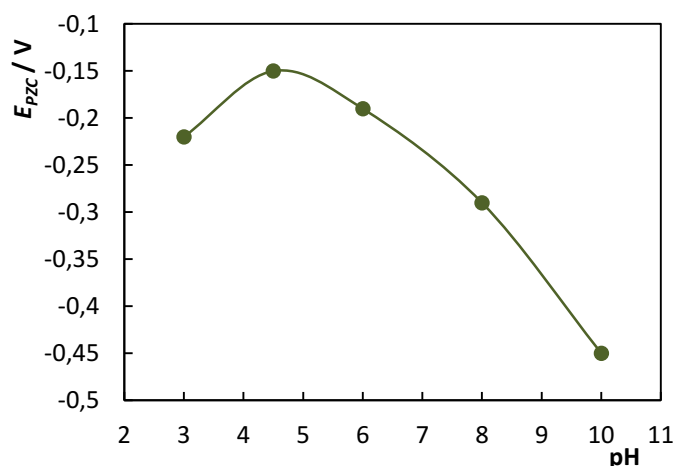


Figura 4.23 – Variación del E_{PZC} con el pH

Los resultados muestran claramente que a medida que el potencial se aleja del E_{PZC} , la cantidad de partículas incorporadas disminuye independientemente del pH considerado. Por otro lado, se ve que en condiciones para las cuales el potencial Z es menor (pH 4,5 y 10), el efecto de la diferencia $E-E_{PZC}$ sobre el contenido de partículas es mayor que en aquellas en donde la carga superficial es pequeña (pH 6 y 8). Este comportamiento y la similitud entre las curvas obtenidas en el rango de pH 6-8 (Figura 4.24), donde el ζ no varía considerablemente, sugiere que la interacción electrostática electrodo-partícula juega algún papel en el proceso del codepósito. También permite entender la inversión en la dependencia del contenido de alúmina con el pH observada al aumentar la densidad de corriente, destacada anteriormente (Figura 4.20). En particular cabe mencionar que, a una dada densidad de corriente, los E de trabajo a pH 10 se encuentran más próximos al E_{PZC} (Figura 4.25) lo que permite explicar porque a $I = 2,5 \text{ A/dm}^2$ el contenido de partículas es mayor a este pH (Figura 4.20). Lo mismo ocurre a pH = 3, razón por la cual los contenidos de alúmina son mayores. Para poder comparar este pH con los otros analizados se realizó un depósito a altas densidades de corriente de manera tal que $E-E_{PZC} \approx -0,45 \text{ V}$. Bajo estas circunstancias no se observaron partículas de alúmina embebidas en la matriz de Cu, verificándose la tendencia mencionada.

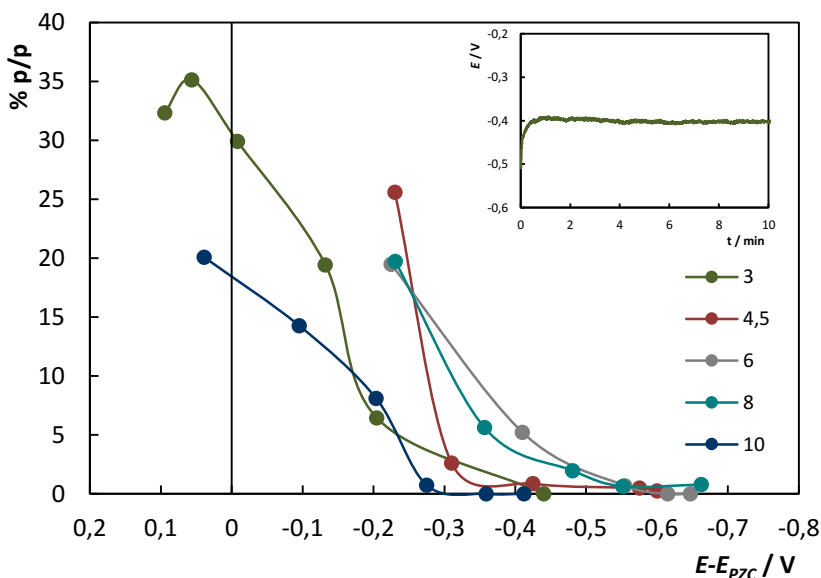


Figura 4.24 – Porcentaje en peso (% p/p) de alúmina en función de la diferencia $E-E_{PZC}$ a distintos valores de pH. Recuadro: Respuesta típica de E vs t de la cual se tomó el potencial para cada depósito realizado ($E \approx -0,40 \text{ V}$)

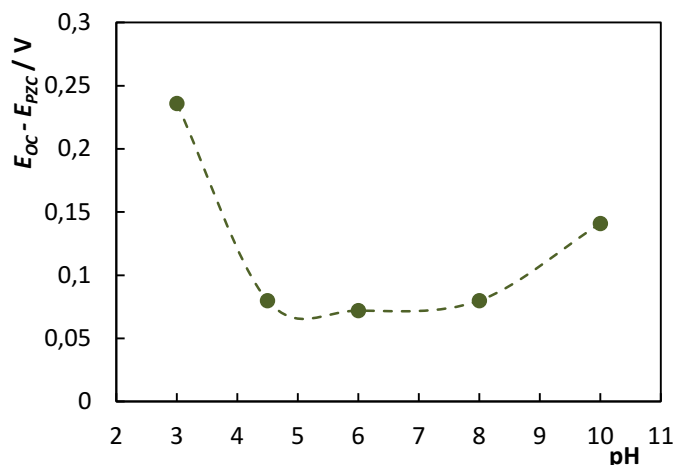


Figura 4.25 – Diferencia entre el E_{oc} y el E_{pzc} a diferentes pH. A valores de pH 3 y 10 la diferencia entre estas dos variables es mayor que en las otras condiciones de pH.

Pese a que se planteó que la interacción electrostática puede tener alguna influencia en el codepósito, si la etapa fundamental del mismo consistiera en un proceso electroforético resultan extraños los porcentajes elevados obtenidos a $\text{pH} = 4,5$, en donde tanto el electrodo como las partículas están cargadas negativamente. Otro resultado que soporta esta idea, es la fuerte disminución en el contenido de partículas observado a $\text{pH} = 3$ cuando E se vuelve más catódico, siendo que en esas condiciones la carga superficial es positiva. Por ende, se puede concluir que el movimiento electroforético interviene en este proceso, sin embargo no es el factor principal en la incorporación. De hecho, Fransaer et al. [38] llegaron a la conclusión de que las fuerzas electroforéticas son depreciables frente a las fuerzas convectivas cuando se trabaja con un **EDR**. Sin embargo, años más tarde se encontró en el mismo laboratorio que las fuerzas dominantes entre una partícula de sílice y un electrodo de cobre resultan de la interacción electrostática entre ambos [221]. Está claro que la relevancia de este tipo de fuerzas depende del sistema en consideración.

De los resultados obtenidos a $\text{pH} = 3$, resulta claro que el máximo contenido de partículas se logra en las proximidades del E_{pzc} . Para verificar la posición de este máximo se obtuvo un depósito a $I = -0,7 \text{ A/dm}^2$ ($E \approx E_{pzc}$) a $\text{pH} = 10$, registrándose un incremento en la cantidad de alúmina en el recubrimiento. Para los otros valores de pH estudiados fue imposible obtener depósitos a potenciales cercanos al E_{pzc} (Figura 4.25). La dependencia observada con el potencial en este trabajo ha sido reportada previamente por Fransaer et al. [38], quienes también encontraron que el máximo contenido de partículas se alcanza

cuando $E \approx E_{PZC}$. Este comportamiento fue atribuido a la presencia de la capa de hidratación del electrodo, la cual evita su contacto directo con las partículas. Estudios posteriores realizados con un microscopio de fuerza atómica [68, 69, 221] permitieron verificar la existencia de dicha separación, la cual también es la causa del fenómeno descrito en la sección 4.3.2 denominado *riding*. Es sabido que cuando $E = E_{PZC}$ las moléculas de agua se encuentran débilmente ligadas al electrodo debido a la ausencia de cargas, lo cual facilita la ruptura de dicha capa permitiendo que las partículas alcancen la superficie. En estas condiciones la incorporación al recubrimiento es máxima [38].

Para esclarecer y completar la información recopilada hasta este punto se registraron **VLs** a distintas velocidades de barrido y se realizaron medidas de **EIE** para electrolitos con y sin agregados de partículas de Al_2O_3 . Las **VL** mostraron un comportamiento muy similar entre las curvas en presencia y en ausencia de alúmina. A modo de ejemplo se muestra en la figura 4.26 los resultados obtenidos a pH = 6.

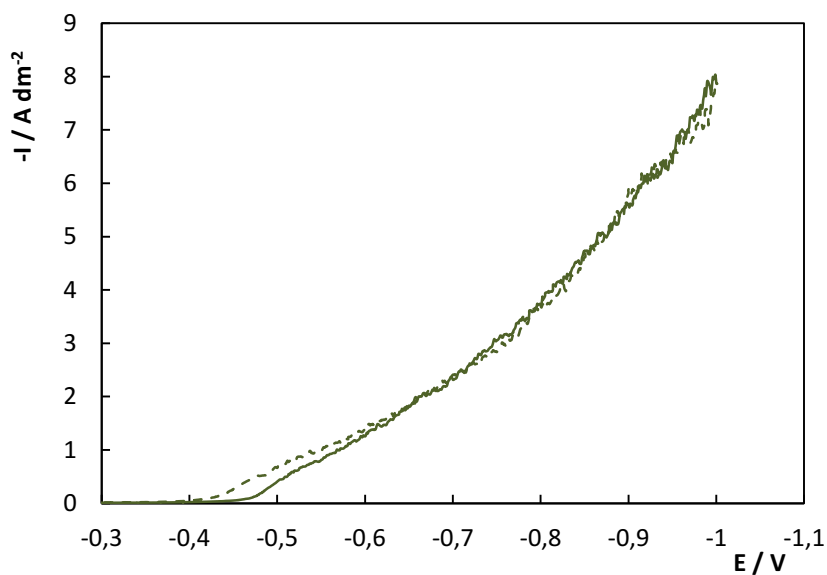


Figura 4.26 – VL del electrolito CuGlu con (—) y sin (- - -) partículas, registradas a 0,5 mV/s. La concentración de alúmina fue de 20 g/L

En contraste, la técnica **EIE** resultó ser sensible a la presencia de las partículas en el electrolito. En la figura 4.27 se muestran los resultados de los barridos de frecuencia para la solución CuGlu sin partículas a distintos pH, registrados a E_{OC} como se detalló en la sección 4.2. Se observa que en el rango de altas frecuencias, y hasta un valor de 5 Hz, la

forma de los gráficos de Nyquist (Z'' vs Z') es similar para todas las condiciones presentando un primer semicírculo de mayor tamaño, cuyo centro se encuentra por debajo del eje x. Este comportamiento generalmente se asocia a la existencia de dos procesos electroquímicos solapados, que presentan velocidades de respuesta del mismo orden [222]. Una vez alcanzada la zona de baja frecuencia, la respuesta del sistema cambia de capacitiva a inductiva (Z'' toma valores positivos [88]) cuando el pH es igual o mayor que 8. Por otro lado, es claramente visible que el ruido a bajas frecuencias a $\text{pH} = 3$ es significativamente mayor que a otros valores de pH, lo cual podría atribuirse a la descarga de H_2 [87].

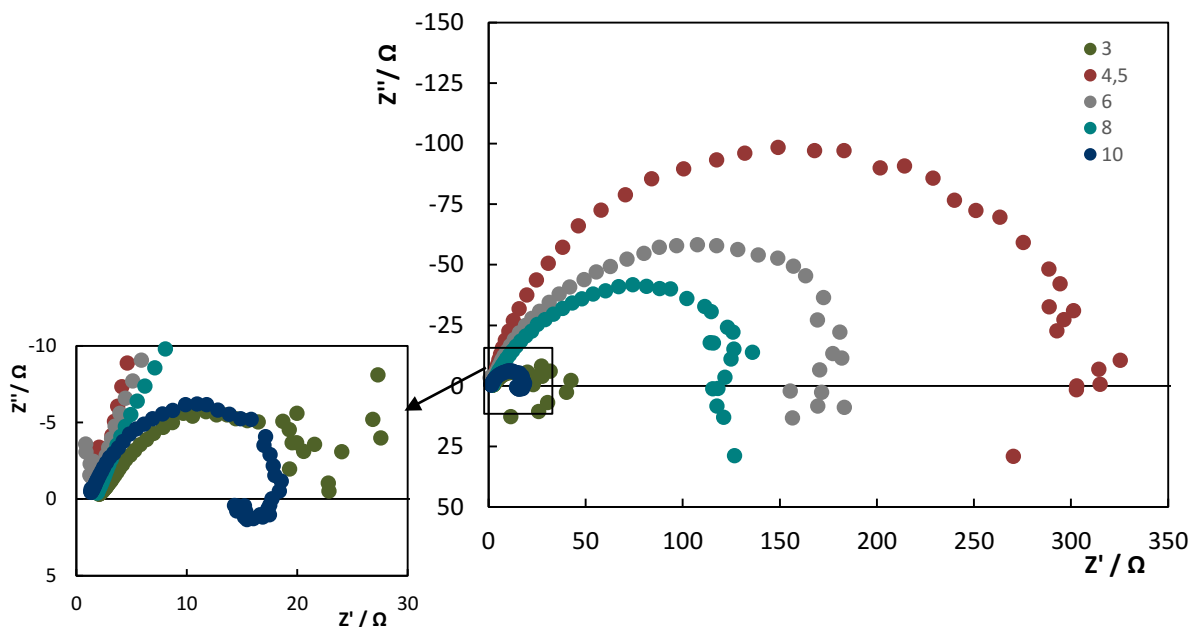


Figura 4.27 – Gráficos de Nyquist para el electrolito CuGlu (0,2 M Cu^{2+} y 0,6 M Clu) sin partículas a distintos pH. $E = E_{oc}$ y $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Los resultados obtenidos son característicos de sistemas donde el proceso electroquímico consta de dos etapas en las que el intermediario se adsorbe sobre la superficie del electrodo. Estudios realizados en este laboratorio sugieren un mecanismo de reacción de este tipo para la reducción de Cu^{2+} en presencia de glutamato [185]. En estos casos el sistema puede ser representado por un circuito eléctrico equivalente capacitivo (Figura 4.28-a) o uno inductivo (Figura 4.28-b) dependiendo de la relación entre los parámetros de reacción de cada etapa (densidad de corriente de intercambio, coeficiente de Tafel) [85, 223]. En dichos circuitos la capacidad de la doble capa (C_{dl}) fue reemplazada

por un elemento de fase constante (**EFC**) para tener en cuenta las heterogeneidades de la superficie que generan una variación en el valor de la capacidad a lo largo de la misma [187, 224, 225], cuya impedancia se define matemáticamente a través de la ecuación 4.11.

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q_{dl}} (j\omega)^{-\alpha} \quad \text{Ec. 4.11}$$

A partir de los parámetros Q_{dl} y α , dos constantes independientes de la frecuencia, se puede estimar la C_{dl} utilizando la fórmula de Brug (Ec. 4.12) [88, 224].

$$C_{dl} = \frac{Q_{dl}^{1/\alpha}}{(R_{tc}^{-1} + R_s^{-1})^{(1-\alpha)/\alpha}} \quad \text{Ec. 4.12}$$

donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y R_s es la resistencia eléctrica de la solución. El resto de los elementos de ambos circuitos equivalentes (C_p , R_p y L) están asociados al proceso de adsorción [89].

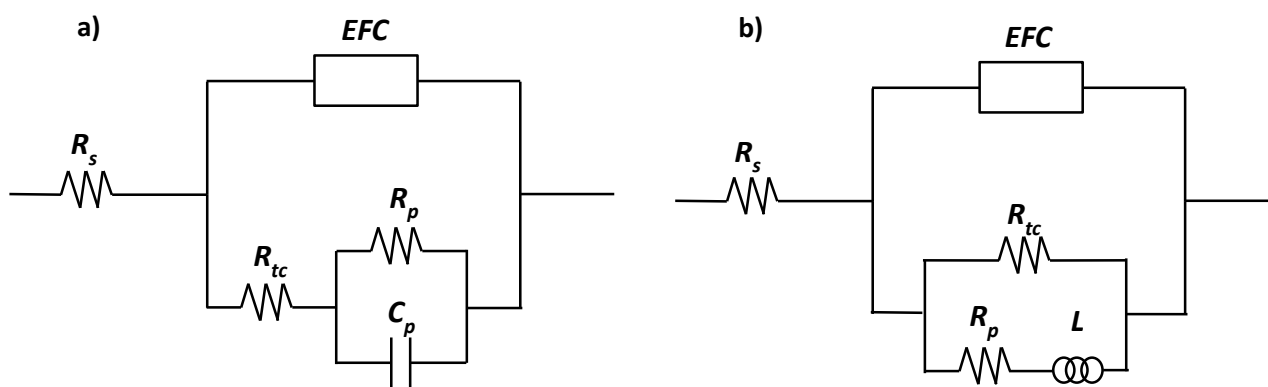


Figura 4.28 – Circuitos eléctricos equivalentes que describen los procesos electroquímicos con dos etapas de reacción y un intermediario adsorbido, (a) capacitivo y (b) inductivo

Tras el agregado de alúmina a la solución no se detectaron cambios en la forma de la respuesta obtenida, pero si se observaron cambios en los valores de la impedancia registrada (Figura 4.29), lo cual sugiere un cambio en los valores de los componentes de los circuitos equivalentes. Se ve que a excepción de $\text{pH} = 3$ (Figura 4.29-a), el agregado de las



partículas disminuye la impedancia del sistema (Figuras 4.29-b, c, d y e). Los datos obtenidos fueron ajustados los circuitos equivalentes de la figura 4.28 y se calcularon los valores correspondientes a cada uno de los elementos. Para $\text{pH} < 8$ se empleó el circuito 4.28-a mientras que para $\text{pH} \geq 8$ se utilizó el 4.28-b. Los resultados se presentan en la tabla 4.2 donde se pueden apreciar los cambios inducidos por el pH y el agregado de partículas. Se observa que R_s no es modificada de manera relevante por la presencia de las partículas ni por el pH. La disminución observada a $\text{pH} = 10$ resulta del mayor contenido de KOH necesario para alcanzar dicha condición. A diferencia de lo que reportaron Nowak et al. [88] la presencia de alúmina en el baño no aumenta la heterogeneidad de la superficie, lo que implicaría una disminución en el parámetro α . En lo que respecta a la C_{dl} no se detectó una tendencia clara. Entre $\text{pH} = 4,5-8$ las variaciones en este parámetro son pequeñas y aleatorias y se puede concluir que las partículas no afectan la capacidad de la **DCE** en este rango. A $\text{pH} = 3$, la capacidad disminuye fuertemente tras el agregado de alúmina, mientras que a $\text{pH} = 10$ se observa un claro incremento.

Para el cálculo de las constantes de tiempo, en una primera instancia se trató de emplear el procedimiento desarrollado por Sluyters-Rehbach [224, 226, 227], el cual considera que la variación de C_{dl} a lo largo de la superficie puede ser descrita con la función de distribución propuesta por Cole y Cole [228] para materiales dieléctricos. Sin embargo, la presencia del **EFC** en circuitos complejos como los propuestos impide la obtención de valores reales independientes de la frecuencia. También se consideró el uso del procedimiento sugerido por Lasia [85], pero el mismo requiere del conocimiento de un gran número de parámetros cinéticos que no se encuentran disponibles, ya que el electrolito empleado todavía se encuentra en etapa de estudio en este laboratorio. Por esta razón las constantes de tiempo se calcularon de la manera convencional para circuitos simples, empleando el valor de C_{dl} (valor promedio) calculado a partir de la ecuación 4.12.

Tabla 4.2 – Resultados del ajuste de datos EIE a los circuitos equivalentes de la figura 4.28

pH	C _{alúmina} (g/L)	R _s (Ω cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	R _p (Ω cm ²)	C _p (μF/cm ²)	L (H cm ²)	α	τ ₁ [*] (ms)	τ ₂ [*] (ms)
3	0	0,27	0,83	152,21	2,61	6,64	-	0,55	0,13	0,02
	20	0,28	0,60	90,60	5,75	8,81	-	0,53	0,05	0,05
4,5	0	0,41	46,83	69,13	14,28	2632,34	-	0,83	4,69	37,57
	20	0,30	22,50	76,74	12,51	1919,43	-	0,85	1,73	24,01
6	0	0,22	22,61	85,35	8,71	3410,32	-	0,73	1,93	29,72
	20	0,31	16,70	70,33	14,42	2459,07	-	0,77	1,17	35,45
8	0	0,29	24,25	79,95	69,91	-	152,66	0,66	1,94	2183,78
	20	0,30	22,40	80,53	73,49	-	88,15	0,64	1,80	1199,55
10	0	0,18	3,37	166,03	9,99	-	0,81	0,67	0,56	80,77
	20	0,14	1,36	212,64	7,64	-	1,36	0,64	0,54	177,39

$$*\tau_1 = R_{tc}C_{dl} \text{ y } \tau_2 = R_p C_p \text{ o } L/R_p$$

Estos comportamientos se pueden explicar considerando que, para todos los valores de pH estudiados, se cumple que $E_{OC} > E_{PZC}$ (Tabla 4.1 y Figura 4.25). Bajo estas condiciones la carga del electrodo es positiva y la solución presenta una densidad de carga negativa. A pH = 3 las partículas se encuentran cargadas positivamente y cuando estas alcanzan la región de la DCE reducen la magnitud de la carga del lado solución, con la consecuente disminución de C_{dl} . Lo opuesto ocurre a pH = 10 condición en la que la alúmina presenta cargas negativas en su superficie. En el rango de pH = 4,5-8 se cumple que $E_{OC} \approx E_{PZC}$, por lo que la carga del electrodo es prácticamente nula. Es posible que en esta situación la aproximación de las partículas no induzca cambios significativos en C_{dl} .

El efecto en R_{tc} es el mismo en todas las condiciones estudiadas. La disminución de este parámetro ha sido observada previamente y surge del aumento de la rugosidad de la superficie del electrodo generado por la inclusión de las partículas [87-89]. Es interesante resaltar que dicho cambio es mayor a pH = 4,5 (Figura 4.30), condición en la cual la adsorción de complejos de Cu es mayortal como se discutió previamente (página 107). Este resultado concuerda con los de Yeh y Wan para el sistema Ni-SiC [89]. Adicionalmente, el mayor efecto de las partículas se observa en el rango de pH donde $E_{OC} \approx E_{PZC}$ (4,5-8), condición favorable para la adsorción de estas sobre el electrodo.

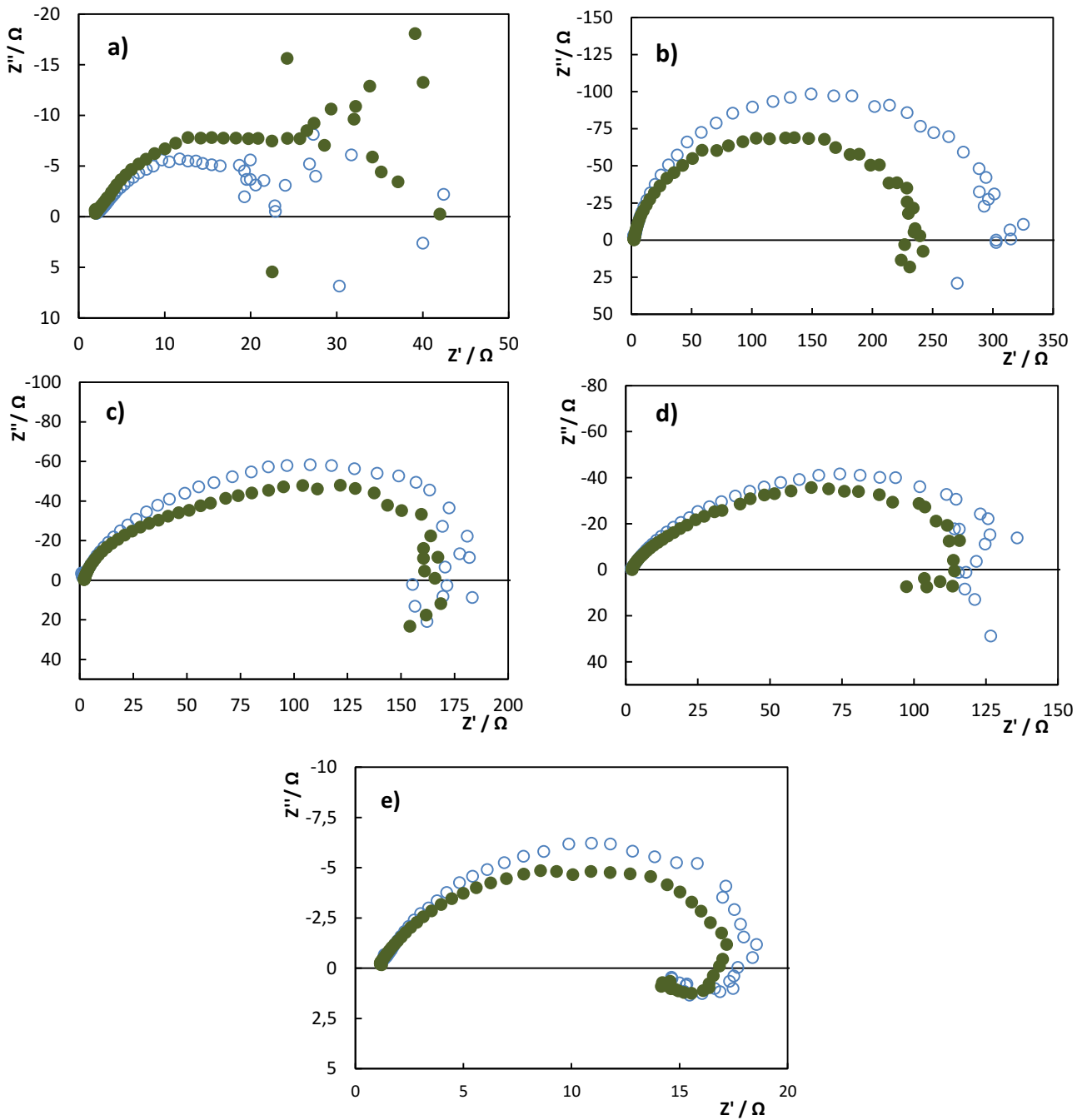


Figura 4.29 – Espectros de EIE con (●) y sin (○) partículas de alúmina: (a) pH = 3, (b) pH = 4,5, (c) pH = 6, (d) pH = 8 y (e) pH = 10

Finalmente, en lo que respecta a los elementos asociados al proceso de adsorción se puede mencionar que la velocidad de desorción, cuantificada a través de R_p , prácticamente no se ve afectada mientras que C_p o L son menores en presencia de las partículas solo entre pH 4,5 y 8. Este comportamiento es opuesto al encontrado por otros autores [89], quienes

atribuyeron el incremento de este parámetro al aumento en la concentración de un intermediario con carga generado por las partículas. Asumiendo este postulado como verdadero, la disminución en C_p o L observada en este trabajo podría deberse a que en la solución de trabajo el Cu^{2+} adsorbido sobre la alúmina está unido al **Glu**. De esta forma, cuando el cobre adsorbido es reducido es posible que el intermediario no posea carga o posea una carga menor reduciendo la pseudocapacidad o inductancia del film.

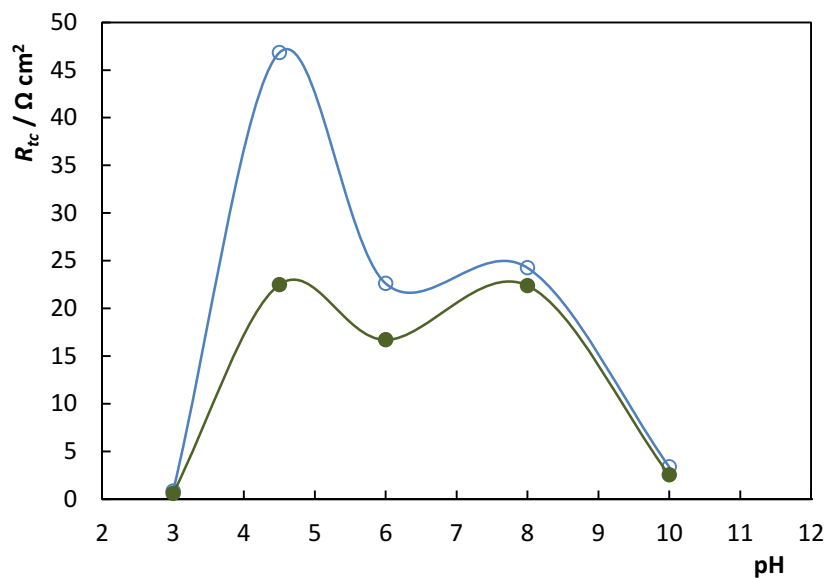


Figura 4.30 – Variación de R_{tc} con el pH en soluciones con (●) y sin (○) alúmina

Discusión

Considerando en conjunto los ensayos realizados con el sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ es posible alcanzar algunas conclusiones sobre el proceso del codepósito. En primer lugar, la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie de las partículas es determinante para la posterior incorporación. Esto surge, por un lado, del aumento en el contenido de alúmina observado al llevar el pH de una solución de CuSO_4 a un valor cercano a 4 y por otro, de la amplia mejora lograda tras el agregado de **Glu** al electrolito. Estos resultados confirman la hipótesis principal del modelo planteado por Celis et al. [40]. También se observó que en ausencia de **Glu** el exceso de partículas en la superficie respecto de la cantidad incorporada es mucho mayor (Figura 4.31). Esto sugiere que la unión $\text{Cu}^{2+}\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mucho más fuerte en presencia de este aditivo lo que favorece su incorporación y disminuye el arrastre de las partículas como resultado del *riding*.

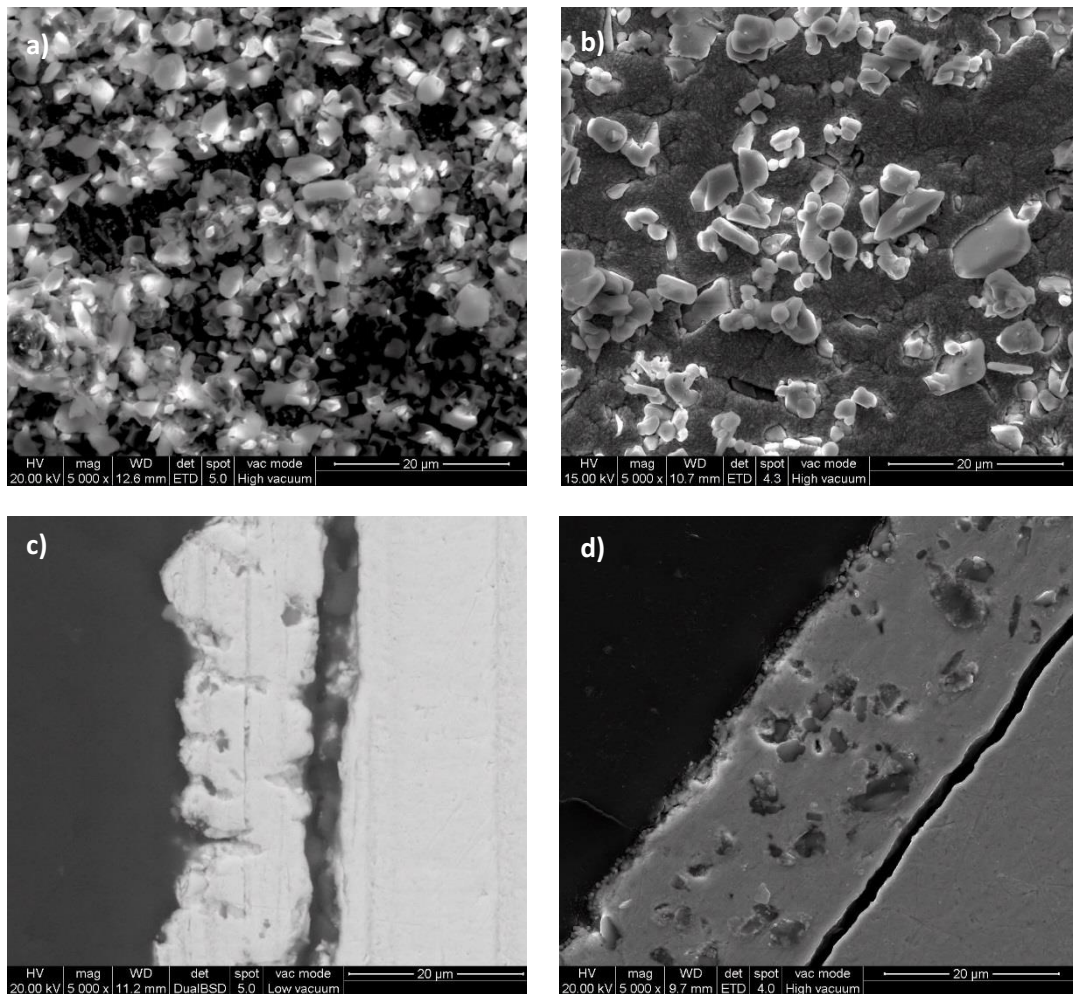


Figura 4.31 – Imágenes MEB de la superficie y del corte de recubrimientos Cu-Al₂O₃ obtenidos a partir de (a) y (c) un baño de CuSO₄ a pH = 3,9; (b) y (d) baño CuGlu a pH = 4,5 (5000X)

Por otro lado, los resultados verifican el rol de las fuerzas de hidratación (fuerzas repulsivas) previamente propuesto por Fransaer et al. las cuales son mínimas a E_{PZC} [38, 73], permitiendo que la separación partícula-electrodo sea menor, favoreciendo su incorporación. A distancias menores las fuerzas atractivas, tales como fuerzas de dispersión, mantienen las partículas adheridas a la matriz metálica en crecimiento y la incorporación de partículas es máxima a E_{PZC} . El hecho de que el máximo obtenido a pH = 3 se encuentre desplazado respecto de E_{PZC} probablemente se deba a incertidumbres propias del método empleado para la determinación de este parámetro.

Teniendo en cuenta que la incorporación es alta incluso cuando las partículas y el electrodo tienen la misma carga, resulta obvio que la incorporación final de las partículas no ocurre a través de un proceso electroforético como sugiere Guglielmi en su modelo [41].

En base a esto y considerando que la adsorción del ion electroactivo es necesaria, es probable que las partículas sean embebidas como resultado de la reducción de los iones presentes en la superficie.

En resumen, el proceso de codepósito involucra 4 etapas como se mencionó en la introducción de este capítulo. Sobre las mismas, como consecuencia de este estudio, se pueden hacer ciertas acotaciones:

Etapas 1: Adsorción de iones sobre la superficie de las partículas y en particular de la especie electroactiva la cual es determinante para la ocurrencia del proceso.

Etapas 2: Transporte desde el seno de la solución a la superficie del electrodo por un mecanismo convectivo-difusivo.

Etapas 3: Adsorción de las partículas sobre el electrodo, la cual sigue una isoterma tipo Langmuir. La existencia de esta etapa queda expuesta en los mayores contenidos en la superficie respecto de la cantidad embebida.

Etapas 4: Incorporación de las partículas al depósito en crecimiento. De acuerdo a nuestros resultados, la misma ocurre por la reducción de los iones electroactivos adsorbidos en las partículas. Para esto último, es necesario que las partículas se aproximen a la superficie del electrodo y rompan la película de hidratación del mismo. Como consecuencia, el máximo contenido en el recubrimiento se alcanza en las proximidades del E_{PZC} .

En base a los resultados obtenidos a $\text{pH} = 3$ para el sistema $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.24) se propuso un modelo semiempírico en el cual el contenido de alúmina varía con la diferencia $E - E_{PZC}$ siguiendo una funcionalidad de tipo Gaussiana (Ec. 4.13). En este modelo, el término W_{max} corresponde al máximo contenido que puede ser alcanzado en una condición de pH dada. Del ajuste por mínimos cuadrados y la extrapolación de los datos para cada valor de pH a $E = E_{PZC}$, se obtuvo que el mismo varía entre 16-41 % p/p. Por su parte los valores obtenidos para el coeficiente κ presentan una dependencia cuadrática ($r^2 = 0,9993$) con el potencial Z (Ec. 4.14), verificándose de esta forma la influencia de la carga superficial de las partículas sobre el proceso de codepósito. De esta dependencia cuadrática se puede concluir que el aumento del valor absoluto de ζ dificulta la aproximación de las partículas

a la superficie del electrodo cuando el potencial se aleja de E_{PZC} . Esto posiblemente se deba a la interacción electrostática entre las partículas y los iones que conforman la **DCE**.

$$\% p/p = W_{max} \exp[-\kappa(E - E_{PZC})^2] \quad \text{Ec. 4.13}$$

$$\kappa = 0,07 \zeta^2 + 1,03 \zeta + 15,29 \quad \text{Ec. 4.14}$$

La aplicación del modelo en el rango $-0,70 \text{ V} < E - E_{PZC} < 0,10 \text{ V}$ permite reproducir las tendencias observadas en los datos experimentales (Figura 4.32). Por ejemplo, para $E - E_{PZC} < -0,30 \text{ V}$ el contenido de alúmina es mayor a $\text{pH} = 6$ que para las otras condiciones de pH siendo prácticamente nulo en esta región de potencial a $\text{pH} 3$ y 10 , como se observó experimentalmente. Además, a $E = E_{PZC}$ el contenido de alúmina es mayor a $\text{pH} = 3$ que a $\text{pH} = 10$ lo que coincide con lo observado en la figura 4.24. La capacidad de este modelo de reproducir los resultados experimentales resulta clara teniendo en cuenta que $r^2 > 0,92$ para todos los valores de pH considerados, excepto para $4,5$. Este hecho, junto con la simplicidad matemática y el bajo número de parámetros que contiene, demuestran la utilidad del mismo para la descripción del codepósito de alúmina a partir del electrolito **CuGlu**.

La extrapolación de la ecuación 4.13 hasta valores de $E = E_{PZC}$ permite obtener los valores de W_{max} para todos los pH estudiados (Figura 4.33). Se observa que la variación de W_{max} y del potencial Z con el pH son similares, lo que indica que la magnitud de la carga superficial de las partículas influye en el codepósito incluso a $E = E_{PZC}$. Esta relación entre W_{max} y ζ , y la evidente dependencia del parámetro κ con ζ le otorgan al modelo un mayor sentido físico. Como no fue posible realizar depósitos a potenciales cercanos al de carga cero en la mayoría de los pH estudiados, se debería definir un sistema que lo permita para poder confirmar la funcionalidad de W_{max} . Sin embargo, esto ya excede los objetivos buscados en el presente trabajo.

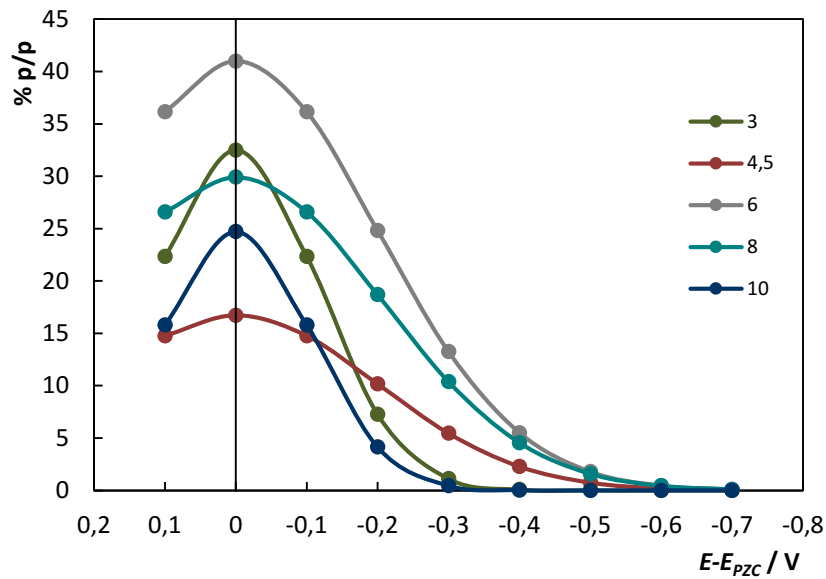


Figura 4.32 – Resultados obtenidos con del modelo propuesto en el rango $-0,70 V < E - EPZC < 0,10 V$

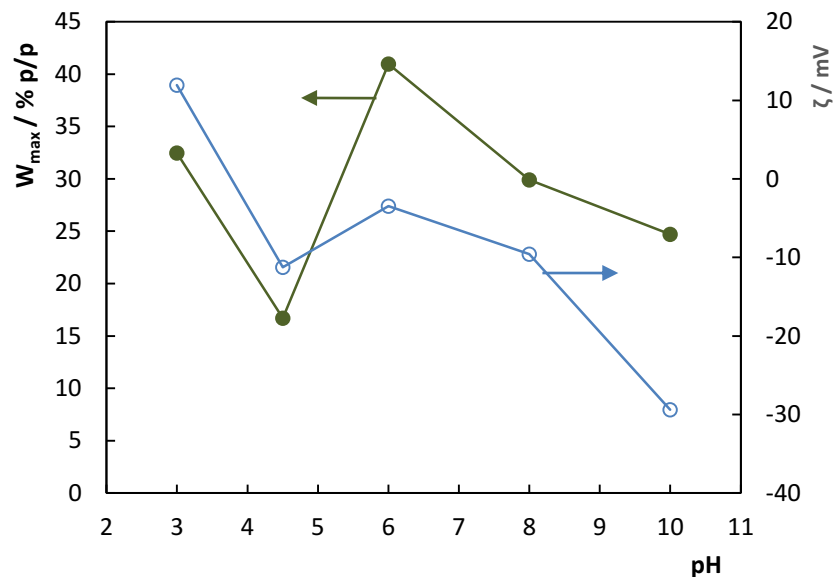


Figura 4.33 – Variación de W_{max} y ζ con el pH

Para validar y extender la aplicación del modelo a otros sistemas, en un futuro se propone diseñar partículas funcionalizadas con silanos conteniendo grupos químicos capaces de adsorber a la especie electroactiva. De esta forma se puede trabajar con electrolitos de química más simple que el que presenta el CuGlu ($CuSO_4 + H_2SO_4$ o $NiSO_4 + H_2SO_4$). A su vez, se buscarán sistemas en los cuales E_{OC} y E_{PZC} se encuentren más separados ($E_{OC} > E_{PZC}$) para poder verificar la existencia y la posición de los W_{max} . Este estudio involucra, en una primera instancia, la determinación del E_{PZC} para el sistema elegido. Una vez conocido este parámetro deben realizarse experiencias a distintos valores de E mayores y menores al E_{PZC} . De la variación de % p/p con $E - E_{PZC}$ es posible calcular W_{max} y κ . Para

conocer la dependencia de κ con el potencial Z , el procedimiento debe repetirse al menos en 3 condiciones con distinto valor de ζ , debido a la funcionalidad cuadrática que existe entre ellos.

Adicionalmente se tratará de correlacionar el W_{\max} con el grado de adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie de las partículas, el cual puede ser modificado variando parámetros fisicoquímicos (pH y temperatura) o el grupo funcional anclado a las partículas. Para llevar a cabo esta tarea es necesario complementar la investigación con estudios de adsorción.

4.4 – CONCLUSIONES

Los resultados detallados en este capítulo, confirman el gran efecto que tiene la incorporación de una segunda fase dispersa sobre las propiedades de un recubrimiento metálico. En particular, fue posible incrementar la microdureza de depósitos de Ni de manera significativa agregando partículas de un material de alta dureza como lo es la alúmina. Esto demuestra la relevancia del codepósito como técnica para el desarrollo de nuevos materiales compuestos con propiedades especiales, las cuales dependerán del sistema metal-partícula seleccionado. Por otro lado, la presencia de las partículas en la matriz metálica puede tener un efecto contraproducente sobre otras propiedades, tal como el incremento en las tensiones internas observado. Por dicha razón, en el diseño de un nuevo material es necesario verificar no solo el cambio buscado en una determinada variable sino también el efecto sobre el resto de las propiedades relevantes.

Por otro lado, los ensayos realizados con el sistema Cu-Al₂O₃ han permitido identificar las etapas que intervienen en el proceso del codepósito y determinar las variables que más afectan la incorporación de partículas. Principalmente, se demostró que la adsorción de la especie electroactiva, Cu²⁺ en nuestro caso, es necesaria para que las partículas sean retenidas en la superficie del metal en crecimiento. Adicionalmente, fue posible descartar el movimiento electroforético como paso fundamental de este proceso, mientras que se pudo verificar el rol de las fuerzas de hidratación propuesta por Fransaer et al.. El gran contenido de alúmina alcanzado tras el agregado de **Glu** a la solución, comparado con los valores previamente publicados, sugiere que es posible incrementar significativamente la



incorporación de partículas con aditivos que promuevan la adsorción de las especies electroactivas. Esto último permitiría la obtención de materiales compuestos por vía electrolítica que hasta el momento no se creía factible. Finalmente, fue posible proponer un modelo empírico simple en función de las variables de proceso más relevantes, que se ajusta adecuadamente a los resultados obtenidos.



Capítulo 5 – OBTENCIÓN DE DEPÓSITOS AUTOLUBRICADOS POR VÍA ELECTROLÍTICA

5.1 – INTRODUCCIÓN

El desarrollo de recubrimientos autolubricados ha sido un tema de gran interés científico e industrial por mucho tiempo. El uso de este tipo de depósitos elimina la necesidad de agregar un agente lubricante externo, como aceite o grasa, así como también la lubricación periódica de las superficies en contacto [34]. En la actualidad existen varias alternativas para producir estos recubrimientos de las cuales la pulvimetalurgia [229, 230] y el codepósito [22, 31-33] son las más empleadas. Como se discutió en el capítulo 4, el codepósito por vía electrolítica permite la obtención de recubrimientos compuestos cuyas propiedades dependen de las partículas seleccionadas. En particular, el uso de partículas con propiedades lubricantes permite la obtención de recubrimientos autolubricados con potencial aplicación industrial y ha sido estudiado desde el descubrimiento de esta técnica. De hecho, la primera publicación científica en lo que respecta al codepósito se enfoca en el desarrollo de un recubrimiento de Cu-grafito para el uso en motores [165]. Desde entonces, se ha evaluado el efecto de partículas lubricantes como grafito [31-33], PTFE [35, 231] y MoS₂ [232, 233], en las propiedades de una amplia variedad de matrices metálicas.

Una propuesta más moderna para obtener recubrimientos autolubricados, consiste en el uso de microcápsulas de aceite en lugar de partículas [234-236]. Estas cápsulas se rompen a medida que el recubrimiento se va desgastando, liberando gradualmente el lubricante. Este método ha mostrado buenos resultados permitiendo obtener recubrimientos con mejores propiedades tribológicas que el metal base solo. Sin embargo la producción de estas microcápsulas es un proceso complejo, siendo la estabilidad de las cápsulas un factor difícil de controlar [30]. A su vez, ésta depende fuertemente del aceite empleado y en los estudios reportados hasta el momento solo se ha trabajado con aceites de composición definida y de bajo poder lubricante. Dado que los aceites lubricantes utilizados en la industria consisten en mezclas conteniendo una cantidad de aditivos, los resultados presentados hasta el momento sugieren que el desarrollo de recubrimientos con aplicación industrial por este medio es extremadamente complicado.

Teniendo en cuenta lo mencionado, en este trabajo de tesis se planteó como alternativa el reemplazo de las microcápsulas por microgotas de aceite emulsionadas en la solución electrolítica. Para ello se utilizó un lubricante industrial, el cual fue agregado a una solución de cobreado junto con agentes surfactantes para dotar a las microgotas de cargas eléctricas y de esta forma estabilizar la emulsión. A partir de las emulsiones se obtuvieron varios depósitos que fueron caracterizados, prestando especial atención a su composición y propiedades tribológicas. Los resultados aquí presentados son preliminares pero demuestran el potencial del método propuesto para la producción de recubrimientos autolubricados.

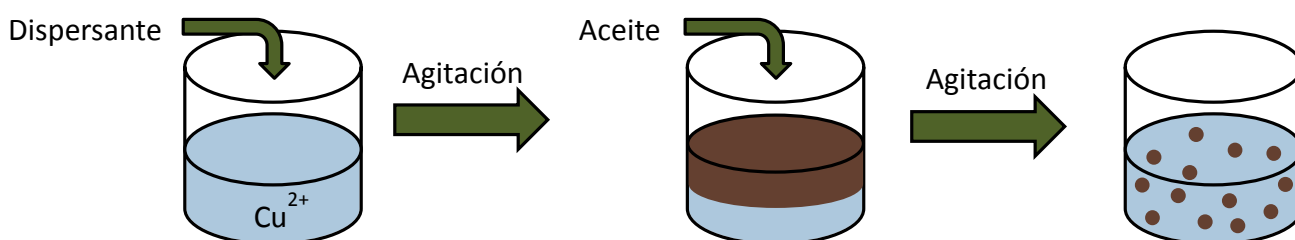
5.2 – MATERIALES Y MÉTODOS

A lo largo de este capítulo se utilizó un baño de cobreado ácido tradicional conteniendo 118 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 120 g/L H_2SO_4 y 70 ppm Cl^- (agregado como NaCl), al cual se agregó 20 mL/L de un aceite utilizado como lubricante de los cojinetes de rodillos de laminación (sistema MORGOIL®). Se evaluaron dos tipos de agentes dispersantes: el **DSS**, un surfactante aniónico, y la **CET**, catiónico. La concentración de los mismos se varió entre 0,007-0,034 M. Las emulsiones fueron preparadas ya sea por el método agente en agua o el método agente en aceite, los cuales son esquematizados en la figura 5.1 [219]. Ambos procedimientos fueron comparados con el fin de obtener una dispersión estable y tamaños de gota pequeños, los cuales fueron medidos utilizando un software de análisis de imagen (Piximètre 5.8) a partir de micrografías ópticas. Para determinar la distribución de tamaños se realizaron al menos 50 medidas para cada muestra.

Los depósitos se realizaron de manera galvanostática sobre **ECR** de acero de bajo carbono (SAE 1020) de 5 cm de largo y 0,8 cm de radio, utilizando un cilindro concéntrico de Cu puro como ánodo. Como en el capítulo 3, la selección de la geometría estuvo sujeta al cumplimiento de los requerimientos necesarios para poder llevar a cabo los ensayos tribológicos con el sistema *ball on ring* (sección 2.3.3). Los recubrimientos se obtuvieron a una $I = 8 \text{ A/dm}^2$ y $\omega = 500 \text{ rpm}$, mientras que el tiempo de la experiencia se ajustó de manera de alcanzar un espesor de 40 μm según la ley de Faraday, asumiendo una eficiencia del 100 %. Los depósitos se realizaron a una temperatura de $30 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. El pretratamiento

realizado sobre los sustratos fue el mismo que se aplicó en el capítulo 3 (sección 3.2), el cual consiste en una limpieza alcalina con una solución 30 g/L de NaOH (64 A/dm^2 y temperatura ambiente), un decapado en una solución 10 % de H_2SO_4 (1 min a $70 \text{ }^\circ\text{C}$) y la aplicación de un *nickel strike* (3 min a 13 A/dm^2 a partir de una solución Woods) para evitar la reacción entre el ion Cu^{2+} y el Fe de los electrodos [145]. También se obtuvo un recubrimiento de Cu sin aceite tomado como referencia al momento de evaluar las propiedades de los depósitos.

Método agente en electrolito



Método agente en aceite

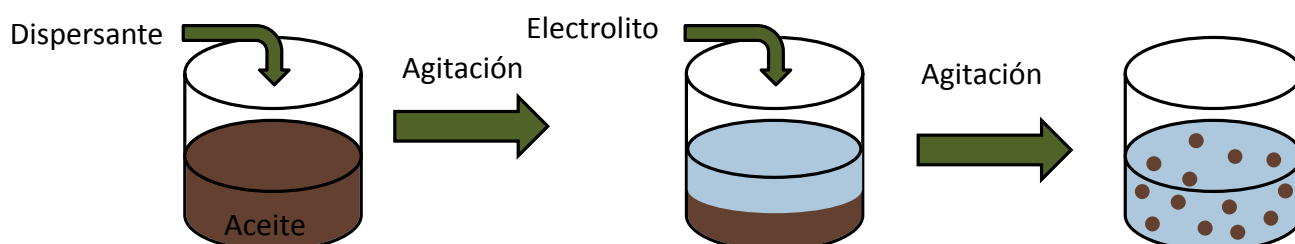


Figura 5.1 – Métodos utilizados para la preparación de emulsiones

La cantidad de aceite incorporado fue estimada por determinación de carbono total utilizando un analizador de carbón y humedad LECO RC612. Para ello se cortaron pequeñas muestras de los **ECR** y se lavaron de manera intensiva con metil etil cetona para eliminar cualquier residuo de aceite que pudiera haber quedado pegado sobre la superficie. Los valores obtenidos fueron corregidos restando la cantidad medida en un depósito de cobre puro (blanco).

La **EF** se determinó por Espectroscopía de Adsorción Atómica (**EAA**). Para ello, se cortaron muestras pequeñas que fueron sumergidas en HNO_3 concentrado para disolver el Cu. Posteriormente, la solución obtenida se llevó a un volumen total de 100 ml la cual fue

usada para realizar la medida, la cual permite determinar la masa de Cu. La **EF** se evaluó por comparación entre la masa medida y la teórica calculada con la ecuación de Faraday (Ec. 2.13). Adicionalmente, se prepararon muestras metalográficas de cortes transversales (sección **2.3.3**) para medir el espesor a través de **MEB** (microscopio Quanta200 FEI) y detectar la incorporación de aceite.

Para caracterizar las propiedades de los recubrimientos obtenidos se realizaron ensayos tribológicos con el equipo *ball on ring* en las condiciones ya descritas en el capítulo **2** de este trabajo. Las superficies desgastadas fueron caracterizadas con un microscopio 3D de alta resolución HIROX KH-7700.

5.3 – RESULTADOS

En la figura 5.2 se muestran las micrografías ópticas de las emulsiones obtenidas con los distintos dispersantes y métodos. Se observa que al utilizar el método agente en agua el tamaño medio de gota (d_m) es levemente mayor en emulsiones conteniendo **DSS** (Tabla 5.1). Sin embargo, en presencia de **CET** se observa un mayor grado de aglomeración indicando que con este método el **DSS** es más efectivo como dispersante (Figuras 5.2-a y b). El uso del método de agente en aceite permitió reducir el d_m cuando se usó **DSS** como dispersante. En contraste, este cambio no tuvo efecto sobre el tamaño de las gotas en presencia de **CET** pero redujo la aglomeración de las mismas (Figuras 5.2-c y d).

La distribuciones de tamaños obtenidas con ambos surfactantes se muestran en la figura 5.3. Se observa que en presencia de **DSS** el máximo de la distribución se encuentra a un valor de 5 μm , independientemente de la técnica empleada para la preparación de la emulsión (Figura 5.3-a). Se ve claramente que el método agente en agua genera una distribución dispersa con una gran cantidad de gotas con tamaños comprendidos entre 15-25 μm , generando un máximo secundario. Este máximo desaparece cuando la emulsión se prepara con el método agente en aceite. Sin embargo, se detecta un pequeño pico correspondiente a gotas de 40-50 μm , el cual no se observa con el método agente en agua. La presencia de estas gotas de gran tamaño es confirmada por la figura 5.2-c. Cuando se utiliza **CET** como dispersante, el máximo de la distribución también se encuentra en 5 μm pero se observa una mayor dispersión que para el **DSS**. En presencia de **CET**, ambos

métodos producen una cantidad significativa de gotas con tamaños entre 10 y 20 μm , pero en ninguno de los casos se detectaron gotas mayores a 35 μm .

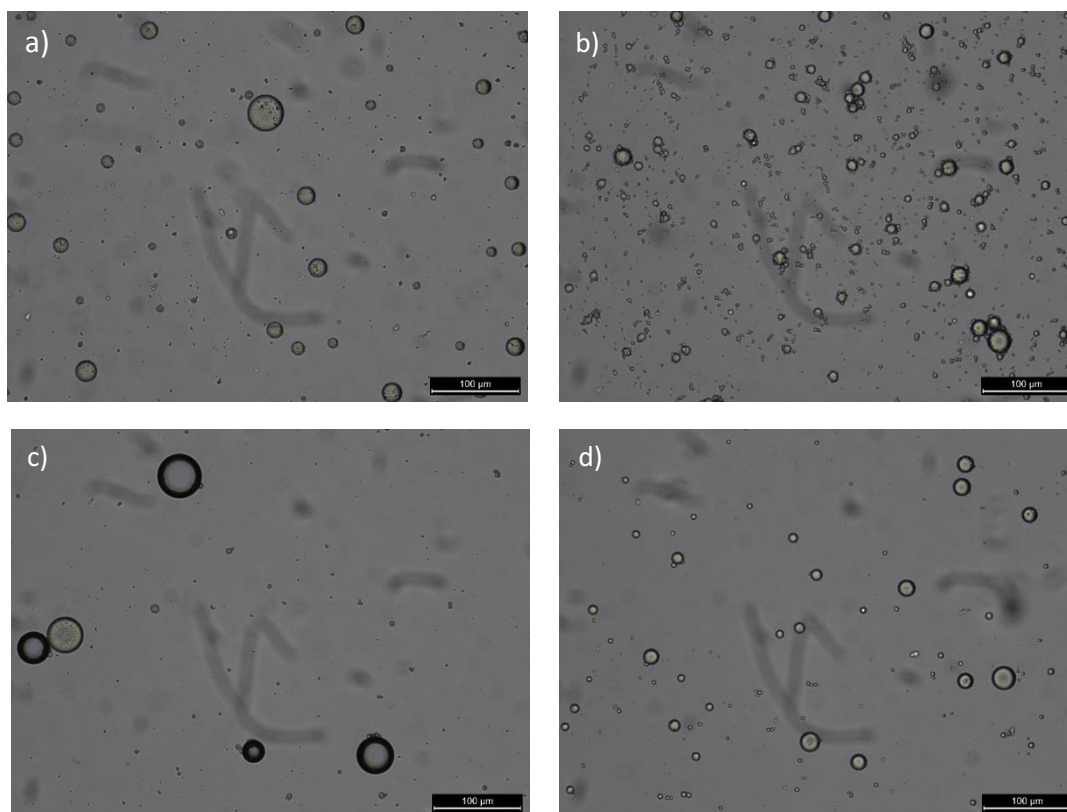


Figura 5.2 – Micrografías ópticas de las emulsiones preparadas utilizando el método agente en agua: (a) DSS y (b) CET; y el método agente en aceite: (c) DSS y (d) CET. La concentración de surfactante fue de 0,021 M

Tabla 5.1 – Tamaño medio y desviación estándar de la distribución de tamaños de las distintas emulsiones preparadas

	DSS		CET	
	Ag. en agua	Ag. en aceite	Ag. en agua	Ag. en aceite
d_m (μm)	9,00	6,64	7,01	6,90
σ (μm)	7,37	11,06	5,59	5,36

A partir de las emulsiones preparadas se realizaron los depósitos que muestran en la tabla 5.2. Debido a que el método agente en aceite genera emulsiones más estables (la separación completa de las fases se observa después de 72 horas mientras que para el método agente en agua ocurre en 24 hs), el estudio del efecto de la concentración de

dispersante se hizo utilizando esta técnica. A su vez, este procedimiento permitió obtener recubrimientos más homogéneos que utilizando el método agente en agua.

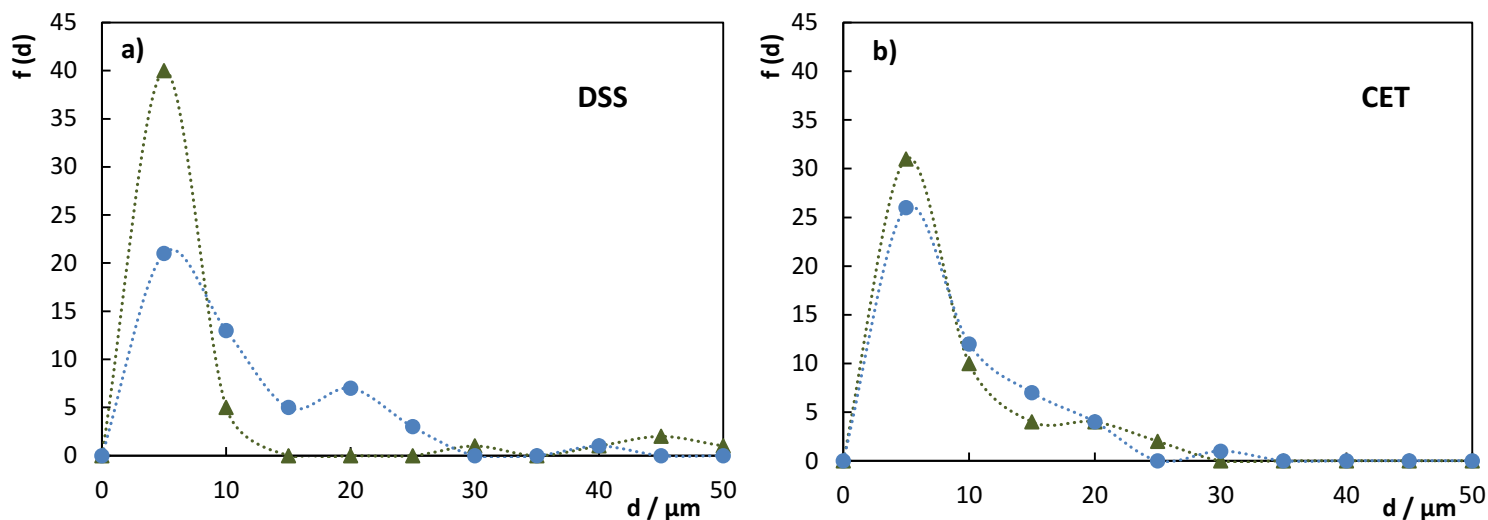


Figura 5. 3 – Distribución de tamaños de gotas obtenidos por los métodos agente en agua (●) y agente en aceite (▲) usando (a) **DSS** y (b) **CET** como dispersante (0,021 M)

A simple vista los depósitos obtenidos con **DSS** difieren ampliamente de los obtenidos con **CET**. Los primeros fueron más claros y brillantes presentando una apariencia similar al Cu puro (Figura 5.4-a). Por su parte los recubrimiento obtenidos con **CET** presentan un color oscuro (Figura 5.4-b), lo cual puede atribuirse a la incorporación del aceite, de color similar.

El análisis **EDE** del corte transversal de las muestras obtenidas dio como resultado contenidos de carbono demasiado altos (40 % p/p) como para considerarse impurezas o suciedad adherida durante la preparación de la muestra. Esto sugiere que el aceite se incorpora al depósito en crecimiento de alguna manera. Sin embargo, la presencia del aceite no pudo ser confirmada por microscopía **MEB** (Figura 5.5) ya que no se observaron gotas, o cavidades asociadas a las mismas, a lo largo del espesor del recubrimiento. Se debe tener en cuenta que durante la preparación metalográfica y pulido hay ciertos detalles estructurales que pueden modificarse. Por ejemplo el relleno de cavidades pequeñas es común cuando se trabaja con metales blandos como el Cu.

Tabla 5.2 – Emulsiones empleadas para la obtención de recubrimientos de Cu-Aceite

Muestra	Dispersante		Morgoil (ml/L)	Método de Dispersión
	Tipo	Concentración (M)		
Cu	-	-	-	-
M1	DSS	0,021	20	Ag. en Agua
M2	CET	0,021	20	Ag. en Agua
DSS 1	DSS	0,007	20	Ag. en Aceite
DSS 2	DSS	0,021	20	Ag. en Aceite
DSS 3	DSS	0,034	20	Ag. en Aceite
CET 1	CET	0,007	20	Ag. en Aceite
CET 2	CET	0,021	20	Ag. en Aceite
CET 3	CET	0,034	20	Ag. en Aceite

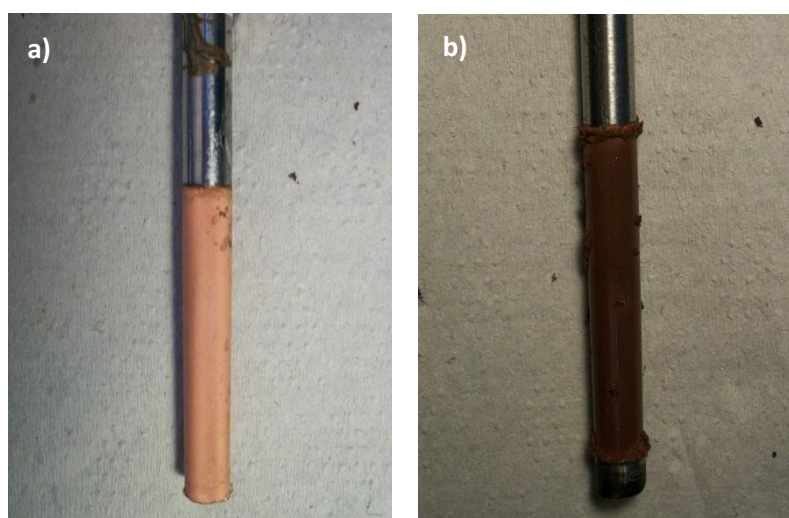


Figura 5.4 – Depósitos de Cu-aceite obtenidos utilizando como dispersante (a) **DSS** y (b) **CET**

Dado que el codepósito de aceites emulsionados no ha sido estudiado previamente, no existen mecanismos que describan este proceso. Sin embargo, puede asumirse que las micelas se comportan de manera similar a las partículas sólidas en suspensión (al menos hasta que alcanzan la superficie del electrodo) de manera que los conceptos detallados en el capítulo 4 podrían aplicarse para entender como son incorporadas las gotas a la matriz metálica. Teniendo en cuenta esto, es posible explicar las distintas morfologías superficiales observadas para cada surfactante (Figura 5.6). En presencia del **DSS** (Figura 5.6-a) la superficie del depósito obtenido es de baja rugosidad presentando huecos cuyo

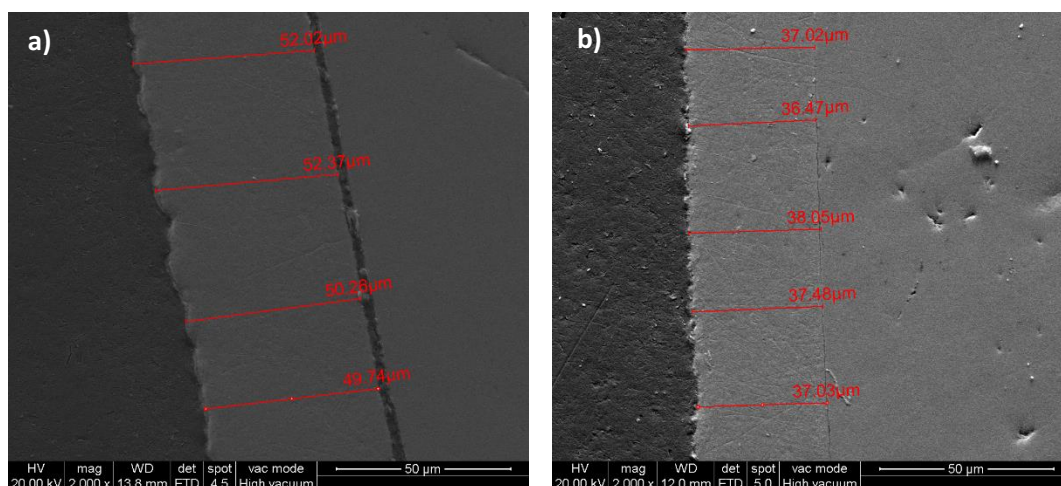


Figura 5.5 – Imágenes MEB del corte transversal de los depósitos obtenidos con (a) DSS y (b) CET (2000 X)

tamaño coincide con el de las gotas de mayor diámetro encontradas en la emulsión (Figuras 5.2-c y 5.3-a). Esta morfología puede ser el resultado del fenómeno descrito previamente (sección 4.3.2) denominado *riding* [68, 69, 205, 206], comúnmente observado en partículas hidrofílicas. Este se debe a que el *riding* ocurre cuando las partículas o gotas se encuentran rodeadas por una capa de moléculas de agua (capa de hidratación) que impide el contacto real con la superficie del electrodo, creando un espacio entre ambos. Como consecuencia, el depósito puede ocurrir debajo de las gotas las cuales son desplazadas hacia la superficie del recubrimiento en vez de ser embebidas. Aquellas gotas que no son completamente incorporadas son fácilmente removidas dejando huecos en la superficie del recubrimiento. Es importante destacar que dejando de lado estas irregularidades en la superficie, la morfología del depósito es la misma que la obtenida para el recubrimiento de Cu puro.

En contraste, los depósitos obtenidos con CET presentaron una superficie rugosa con protuberancias esféricas (Figura 5.6-b) de tamaño levemente mayor al de las gotas en suspensión. Esto sugiere que las mismas se generan al depositarse cobre sobre las gotas adsorbidas en la superficie del metal. El mismo comportamiento fue observado por Stappers et al. [206] durante el codepósito de partículas de grafito (de naturaleza hidrofóbica). Estos resultados pueden ser explicados comparando los valores del Balance Hidrofílico-Lipofílico (**HLB**) de ambos dispersantes. Este parámetro fue definido por Griffin [219] y permite estimar la afinidad relativa de un surfactante por las fases acuosa y oleosa. Cuanto mayor es el valor del **HLB**, el surfactante presenta un mayor carácter hidrofílico. Para los dispersantes considerados en este trabajo, el **HLB** toma un valor de 21,9 para CET

y 40 para **DSS**, ambos calculados por el método del número de grupo [237]. Esto indica que la **CET** tiene un menor carácter hidrofílico que el **DSS**, por lo que se puede concluir que las micelas rodeadas con una capa de **CET** presentan una menor tendencia a formar una capa de hidratación y, por lo tanto el efecto del *riding* es menor que en el caso del **DSS**. Adicionalmente, la presencia de **CET** modifica significativamente la morfología del depósito, disminuyendo el tamaño de grano. Esto demuestra que este compuesto además de actuar como surfactante interacciona con el depósito de Cu, lo que puede facilitar el contacto de las micelas con la superficie del depósito en crecimiento.

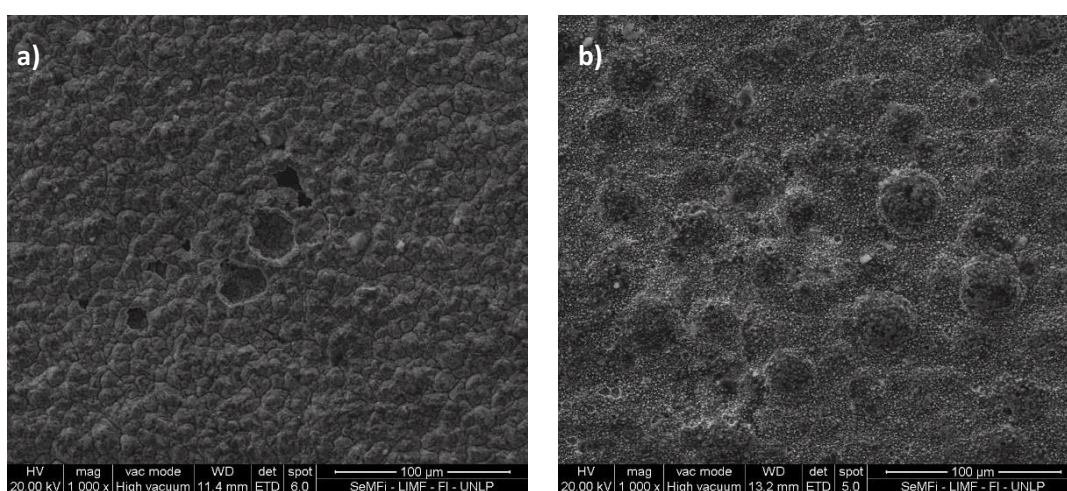


Figura 5.6 – Imágenes MEB de la superficie de los depósitos obtenidos con (a) **DSS** y (b) **CET** (1000 X)

Por último, es importante mencionar que pese a que en la superficie de los recubrimientos se evidencia la presencia de aceite, no se detectan gotas o cavidades a lo largo del espesor. Probablemente, las micelas se deforman debido a la presión ejercida por las sucesivas capas de Cu que se depositan sobre las mismas. Como resultado, pierden por completo su forma y el aceite queda ocluido en la matriz metálica.

La figura 5.5 también muestra que los espesores son distintos al valor esperado (40 μm). Por un lado, para los recubrimientos preparados con **CET** los espesores resultaron menores al buscado, lo cual sugiere que en estas condiciones la eficiencia del baño se ve reducida. Esto fue verificado posteriormente por **EAA**. En contraste, los depósitos con **DSS** presentaron espesores mayores alcanzando valores de hasta 60 μm . Este comportamiento es poco común y puede estar asociado a la forma en la que se incorpora el aceite en el depósito generando una disminución en la densidad del mismo. Es evidente que el

surfactante juega un papel determinante en las características del depósito. Las medidas realizadas por **EAA** indican que tanto en presencia de **DSS** como de **CET** la eficiencia del baño es menor al 100 %, valor típico de las soluciones de cobreado ácido [238]. En el caso del **DSS** la **EF** toma un valor cercano a 80 % el cual no se ve afectado por la concentración de surfactante en el electrolito. Cuando se utiliza **CET** como dispersante, la **EF** es menor que en el caso anterior y aumenta gradualmente desde 48 % a 86 % a medida que la concentración de dispersante se incrementa desde 0,007 M a 0,034 M.

Los resultados del análisis del contenido de carbono en los recubrimientos se muestran en la figura 5.7. Puede observarse que el contenido de carbono en función de la concentración de dispersante no presenta una tendencia definida para el **DSS**, aunque parecería que la incorporación de aceite disminuye en presencia de mayores concentraciones del surfactante. En contraste, el aumento de **CET** claramente favorece la incorporación de aceite al recubrimiento de cobre.

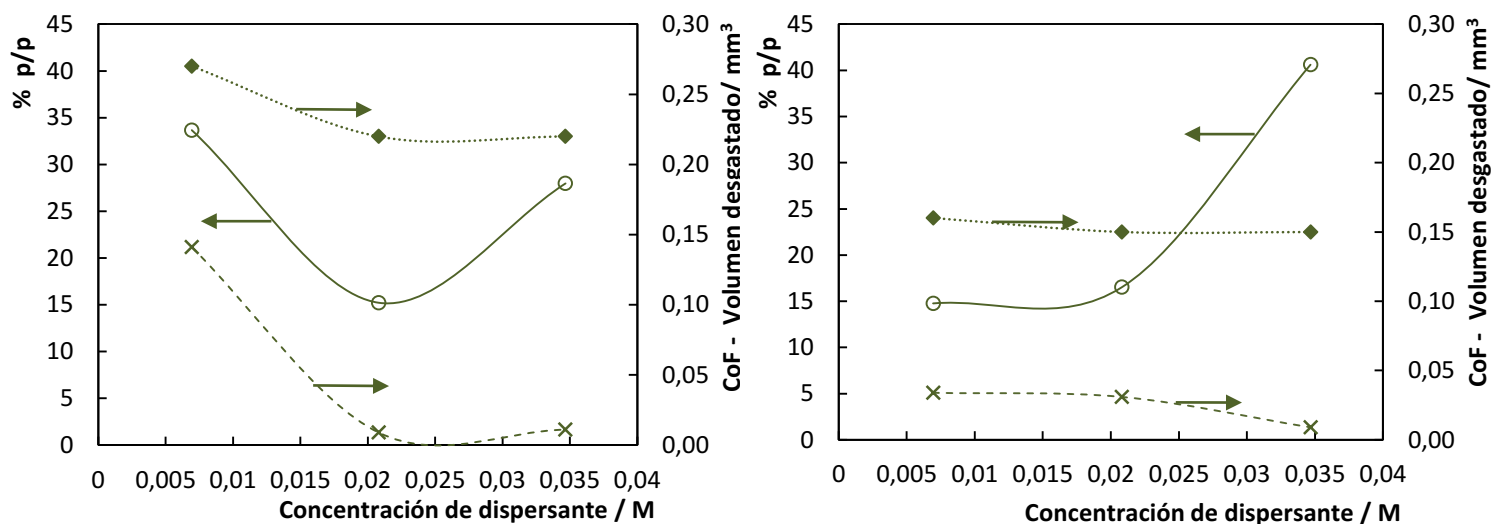


Figura 5.7 – Contenido de carbono (—○—), CoF (··◆··) y volumen desgastado (- -x- -) en función de la concentración de (a) **DSS** y (b) **CET**. Las emulsiones para estos ensayos fueron preparadas por el método agente en aceite.

Ensayos Tribológicos

Los ensayos tribológicos sobre estas muestras se realizaron a una carga de 5 N. En todos los casos el **CoF** rápidamente alcanza un valor estable y se mantiene a lo largo de toda la experiencia, sin observarse indicios de *galling*. La respuesta obtenida en los ensayos

para los recubrimientos Cu, DSS 3 y CET 3 se muestra en la figura 5.8 a modo de ejemplo. Los valores de **CoF** y el volumen desgastado correspondientes a cada recubrimiento se muestran en la figura 5.7 en función de la concentración de dispersante y se resumen en la tabla 5.3. Puede verse que el uso de **CET** como dispersante reduce de manera considerable el **CoF** de los recubrimientos obtenidos, mientras que el empleo de **DSS** se traduce en un leve incremento de este parámetro en comparación con el Cu puro. También se observó que el incremento en el contenido de aceite no produce mejoras en el valor del **CoF** como hubiese sido esperable (depósitos CET 1, CET 2 y CET 3). De todas formas, en la serie **CET** el depósito que presenta un menor desgaste es aquel que tiene más carbono en su composición (CET 3). En contraposición, cuando se comparan los recubrimientos obtenidos en presencia de **DSS** se ve que el de mayor contenido (DSS 1) es el que tuvo el peor comportamiento (mayor **CoF** y desgaste).

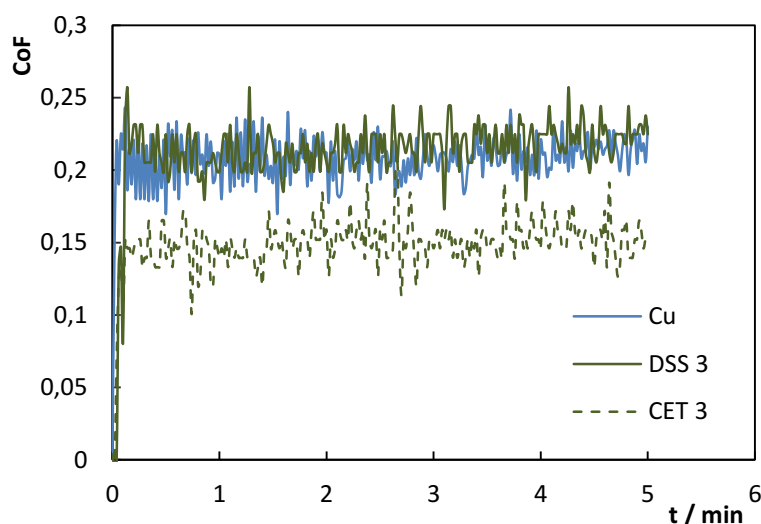


Figura 5.8 – CoF en función del tiempo de los depósitos Cu, DSS 3 y CET 3 medidos a 5 N

A modo de ejemplo en la figura 5.9 se muestran la microscopías ópticas de las superficies desgastadas de ambos recubrimientos y las correspondientes al contracuerpo. En ellas se ve que existe una transferencia de material desde el recubrimiento hacia el contracuerpo. Dicho material consiste mayoritariamente en una sustancia aceitosa que presenta algunas trazas de Cu (Figuras 5.9-b y d). Esto último confirma la incorporación de aceite en los depósitos obtenidos con **DSS** y **CET**, independientemente de los cambios en **CoF**. Las imágenes 3D de las escaras generadas sobre estos recubrimientos (Figura 5.10)

verifican que en ambos casos el desgaste experimentado es leve, observándose una pequeña acumulación de material en los bordes de la escara.

Tabla 5.3 – CoF y volumen desgastado los recubrimientos autolubricados ensayados a 5 N

Depósito	CoF	Volumen desgastado [mm ³]
Cu	0,20	0,020
DSS 1	0,27	0,141
DSS 2	0,22	0,009
DSS 3	0,22	0,011
CET 1	0,16	0,034
CET 2	0,15	0,031
CET 3	0,15	0,009

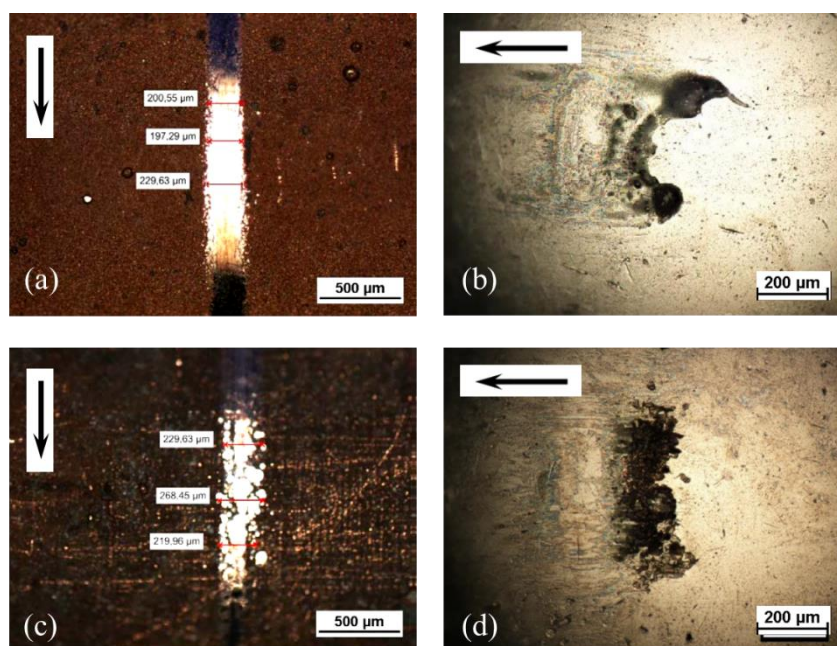
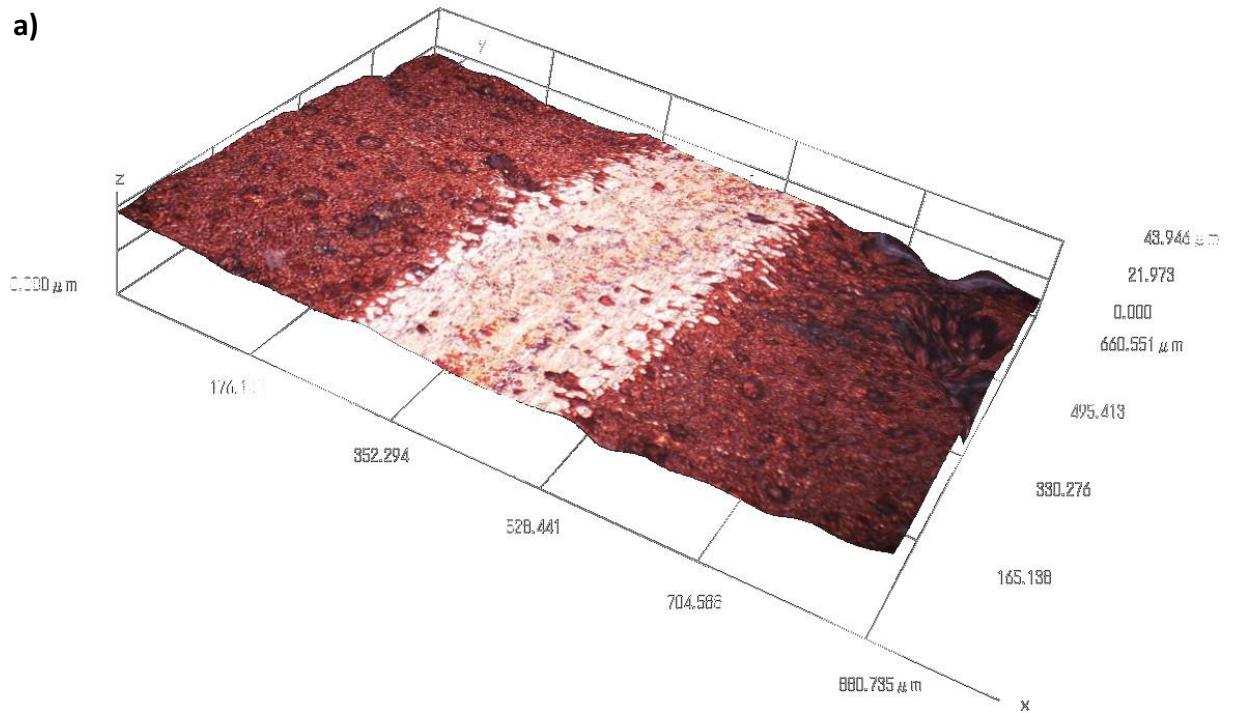


Figura 5.9 – Micrografías ópticas de la escara del recubrimiento DSS 3 y el contracuerpo (a, b) y del recubrimiento CET 3 (c, d)

a)



b)

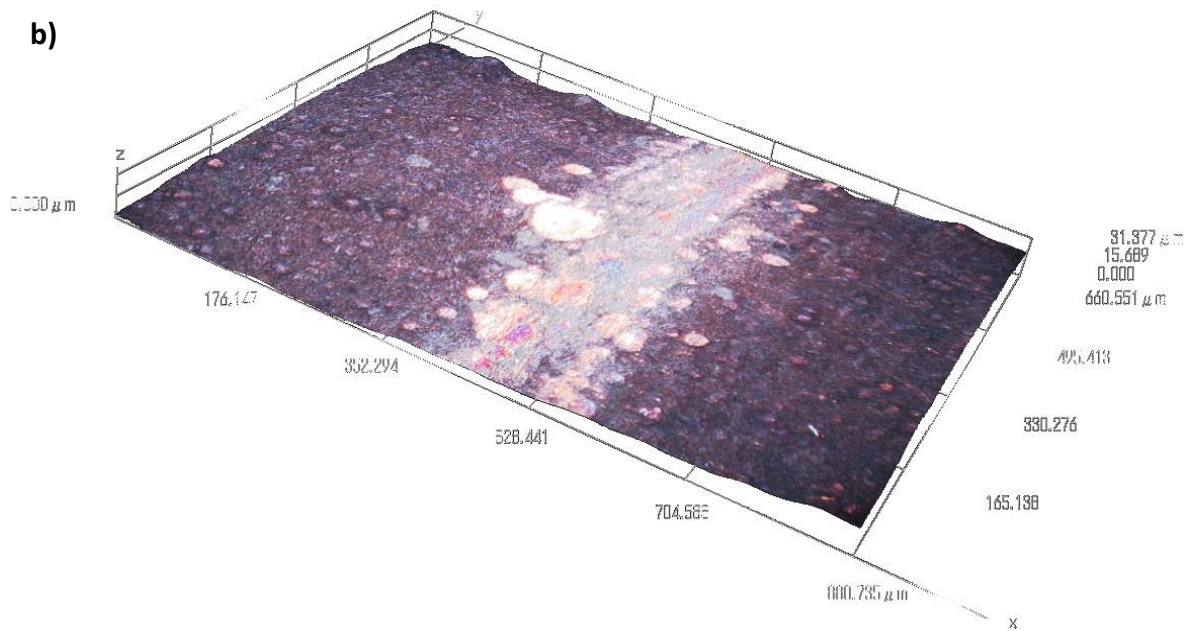


Figura 5.10 – Micrografías ópticas 3D de la escara de los recubrimientos (a) DSS 3y (b) CET 3



5.4 – CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que es posible obtener recubrimientos autolubricados por vía electrolítica a partir de emulsiones de aceites en electrolitos. Esto introduce una nueva técnica que evita el paso de encapsulación propuesto previamente por otros autores, simplificando el procedimiento. Fue posible detectar la incorporación de aceite por medidas indirectas como lo es la cuantificación de carbono. Sin embargo no fue posible detectar huecos con forma de gotas en los cortes metalográficos. El mecanismo por el cual las microgotas son incorporadas, así como su ubicación en la microestructura del depósito deben ser estudiados en detalle para alcanzar un mejor entendimiento de este proceso. El uso de recubrimientos de mayor dureza podría ser una alternativa viable para observar las cavidades que pudieran generar las gotas en la sección del recubrimiento.

El efecto del agente lubricante en las propiedades tribológicas de los recubrimientos depende del dispersante utilizado. Bajo ciertas condiciones, fue posible obtener depósitos de Cu-aceite con un **CoF** 25 – 50 % menor que el correspondiente al cobre puro, mejorando además la resistencia al desgaste. Estos valores son prometedores y ponen de manifiesto la potencialidad de la técnica desarrollada.



CONCLUSIONES GENERALES

Con el fin de obtener recubrimientos con propiedades lubricantes por vía electrolítica se evaluaron dos alternativas: el depósito de aleaciones Cu-Sn y el depósito de materiales compuestos conteniendo agentes lubricantes.

En lo que respecta a las aleaciones Cu-Sn, teniendo en cuenta que los depósitos de bronce en la actualidad se producen a partir de electrolitos en base cianuro, y que dicho compuesto es altamente tóxico, en primera instancia se buscó formular un electrolito libre de dicho agente. Para ello se evaluaron dos baños utilizados industrialmente para la obtención de recubrimientos de estaño, uno en base **AFS** y el otro en base **AMS**. En base a los resultados obtenidos se tomó el **AFS** como electrolito para el electrodeposición de bronce. Se encontró que tras el agregado de **AB** y CuSO_4 a este baño, es posible la obtención de recubrimientos de bronce adherentes y gruesos ($50 \mu\text{m}$) con contenidos de Sn de hasta 22 % p/p. Adicionalmente, estos depósitos presentaron una alta dureza. Sin embargo, los cálculos realizados indicaron que el desgaste y el **CoF** de los depósitos de bronce son mayores que los correspondientes al Cu puro, recubrimiento al cual se lo suele reemplazar por Cu-Sn. Debe considerarse que la rugosidad y la morfología irregular de los recubrimientos de bronce obtenidos dificultaron la estimación precisa de estos parámetros y en una segunda instancia deberían ser ensayados a mayores cargas. De todas formas los resultados obtenidos indican que la estrategia y la metodología empleadas son adecuadas para desarrollar recubrimientos de bronce a partir de baños más ecológicos. La adición de un segundo aditivo al baño en base **AFS** o el análisis de otras formulaciones utilizadas en la industria del Sn podrían ser la respuesta a la búsqueda de un electrolito libre de cianuro para este sistema.

Las experiencias realizadas relativas al codepósito de partículas permitieron identificar los procesos relevantes y las variables determinantes en la incorporación de partículas al metal base. Se demostró que la adsorción de la especie electroactiva sobre las partículas constituye un paso fundamental para alcanzar un alto contenido de la segunda fase en el depósito. De esta forma se confirmó la hipótesis principal del modelo de Celis et al. Los resultados también indican que la interacción electrostática entre el cátodo y las



partículas no es determinante pero afecta considerablemente el proceso. También se demostró que las fuerzas de hidratación presentan un rol importante en el codepósito de partículas, de acuerdo a lo propuesto por Fransaer et al. Esto último implica que el máximo contenido de partículas para un dado sistema se alcanza en las cercanías del E_{PZC} del electrodo, condición en la cual las moléculas de agua no se encuentran fuertemente ligadas a la superficie y pueden ser desplazadas por las partículas. En base a lo expuesto, resulta obvio que para comparar el grado de incorporación de dos sistemas, debe tomarse como parámetro la diferencia entre E y E_{PZC} y no la densidad de corriente como se ha hecho históricamente, para evitar llegar a conclusiones erróneas. Los resultados obtenidos permitieron el desarrollo de un modelo empírico simple capaz de reproducir las tendencias encontradas experimentalmente. Por último es importante destacar que el desarrollo de sistemas que maximicen la adsorción de la especie electroactiva sobre los sólidos a incorporar, permitiría la obtención de recubrimientos compuestos que hasta el momento no han sido obtenidos o se han obtenido solo con contenidos muy bajos de partículas, así como también permitiría la verificación del modelo planteado.

Por último, se realizó el desarrollo de una nueva metodología para obtener materiales compuestos autolubricados. Se encontró que es posible la producción de depósitos con propiedades lubricantes a partir de emulsiones de aceites, proceso mucho más simple que el que involucra el uso de microcápsulas conteniendo aceites, ya que elimina la etapa de encapsulación. Es la primera vez que se utiliza esta técnica y, aunque solo se presentan resultados preliminares, el gran potencial de la misma resulta evidente y debe ser explotada en un futuro.

En resumen, en este trabajo de tesis se logró formular un baño libre de cianuro que permite la obtención de recubrimientos de bronce con un contenido de estaño relativamente alto. Por otro lado, las experiencias realizadas permitieron esclarecer el mecanismo asociado al codepósito de partículas, identificando la adsorción de la especie electroactiva como paso fundamental del proceso, y el desarrollo de un modelo matemático que describe adecuadamente el sistema $CuGlu-Al_2O_3$. Tomando como punto de partida el electrocodepósito fue posible desarrollar una metodología que permite la obtención de recubrimientos autolubricados a partir de emulsiones de aceites en el baño electrolítico. Los



ensayos tribológicos indicaron que los recubrimientos Cu-aceite obtenidos poseen cualidades que los hacen adecuados para el uso en aplicaciones industriales.



NOMENCLATURA

A:	Ordanada al origen de la ecuación de Tafel
A_e:	Área del electrodo (m^2)
a:	Constante de la correlación del coeficiente de transferencia de masa para el ECR
A_m:	Área cubierta por una molécula de adsorbato (m^2)
AB:	Ácido bencílico
AFS:	Ácido fenol sulfónico
AMS:	Ácido metano sulfónico
B:	Pendiente de Tafel (mV/década de A)
b:	Constante correlación coeficiente de transferencia de masa para el ECR
C:	Constante BET
c:	Constante correlación coeficiente de transferencia de masa para el ECR
C_B:	Concentraciones del ion en el seno de la solución (M)
c_B^*:	Número de iones en el seno de la solución ($1/cm^3$)
C_{dif}:	Capacidad diferencial ($\mu F/cm^2$)
C_{dl}:	Capacidad de la doble capa electroquímica ($\mu F/cm^2$)
C_O:	Concentración de la especie oxidada (M)
C_p:	Pseudocapacidad asociada la adsorción de intermediarios ($\mu F/cm^2$)
c_p:	Fracción volumétrica de partículas en el electrolito
c_p^*:	Número de partículas en el seno de la solución ($1/cm^3$)
C_{Red}:	Concentración de la especie reducida (M)
C_S:	Concentraciones del ion en la superficie del electrodo (M)
CE:	Contra electrodo
CET:	Cetrimida
CoF:	Coeficiente de fricción
$CTR_{(hkl)}$:	Coeficiente de textura relativo del plano (hkl)
D:	Coeficiente de difusión (m^2/s)
d:	Separación entre planos cristalinos (Å)



d_c :	Diámetro del ECR (m)
d_m :	Tamaño medio de gota (μm)
$d_p(10)$:	Primer decil de la distribución de tamaño de las partículas (μm)
$d_p(90)$:	Noveno decil de la distribución de tamaño de las partículas (μm)
d_V :	Longitud de diagonales de la impronta de la medida de dureza
D6 :	Diphone 6
DCE :	Doble capa electroquímica
DRX :	Difracción de rayos X o el patrón de difracción obtenido por dicha técnica
DSS :	Dodecil sulfato de sodio
E :	Potencial del electrodo (V)
e :	Espesor del recubrimiento (in)
e_c :	Espesor crítico
E° :	Potencial formal (V)
E_{OC} :	Potencial de circuito abierto (V)
E_{rev} :	Potencial reversible (V)
E_{PZC} :	Potencial de carga cero (V)
EAA :	Espectroscopía de Adsorción Atómica
ECR :	Electrodo de cilindro rotante
ECS :	Electrodo de calomel saturado
EDE :	Espectroscopia dispersiva de energía
EDR :	Electrodo de disco rotante
EF :	Eficiencia faradaica
EFC :	Elemento de fase constante
EIE :	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
ER :	Electrodo de referencia
ERD :	Electrones retrodispersados o las imágenes MEB tomadas en dicho modo
ES :	Electrones secundarios o las imágenes MEB tomadas en dicho modo
ET :	Electrodo de trabajo
F :	Constante de Faraday (96485 C/mol)
F_r :	Fuerza de roce (N)
F_c :	Fuerzas de corte o fuerzas tangenciales en la superficie del EDR (N)



- $F_{ad}(x)$: Distribución de la fuerza de adhesión sobre el electrodo
- f : Constante correlación coeficiente de transferencia de masa para el ECR
- G : Constante cinética del modelo de Guglielmi (mV/década de A)
- Glu**: Glutamato ($C_5H_7NO_4^{2-}$)
- H : Coeficiente hidrodinámico, modelo de Celis et al.
- HLB**: Balance Hidrofílico-Lipofílico
- HQ**: Hidroquinona
- HV : Dureza Vickers
- I : Densidad de corriente (A/dm^2)
- I_0 : Densidad de corriente de intercambio (A/dm^2)
- I_L : Densidad de corriente límite (A/dm^2)
- I_{hkl} : Intensidad de difracción del plano (hkl) en la muestra bajo estudio
- I_{hkl}^0 : Intensidad de difracción del plano (hkl) en una muestra estándar de polvo orientado al azar
- I_{tr} : Densidad de corriente de transición desde control activado a difusional (A/dm^2)
- K : Constante de calibración provista por el fabricante de los electrodos utilizados para las medidas de tensiones internas
- k : Constante de adsorción de las partículas sobre el electrodo en el modelo de Guglielmi
- L : Inductancia asociada al proceso de adsorción de intermediarios ($H = V s/A$)
- N : Fuerza normal (carga aplicada) en ensayos tribológicos (N)
- n : Número de longitudes de onda en la ecuación de Bragg
- N_A : Número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol)
- N_m : Número de iones que alcanzan la superficie del electrodo por unidad de tiempo y área ($1/(m^2s)$)
- N_p : Número de partículas que alcanzan la superficie del electrodo por unidad de tiempo y área ($1/(m^2s)$)
- M : Peso molecular (g/mol)
- M_s : Cociente entre el módulo de elasticidad del depósito y del sustrato
- m_F : Masa depositada de acuerdo a la ley de Faraday



- MEB:** Microscopia electrónica de barrido
- O:** Especie oxidada
- P:** Presión (Pa)
- P_0 :** Presión de saturación (Pa)
- p :** Probabilidad de que un ion sea reducido a una dada densidad de corriente
- P_p :** Probabilidad de una partícula de ser incorporada
- $P_{(n/N,l)}$:** Probabilidad de que n iones adsorbidos, de un total de N , sean reducidos a una dada densidad de corriente
- PEG 600:** Polietilen glicol, peso molecular 600
- pH_{PZC}:** Punto de carga cero
- PIE:** Punto isoeléctrico
- Q:** Separación entre los extremos del electrodo utilizado para las medidas de tensiones internas
- Q_{an} :** Carga en la rama anódica de un voltamperograma cíclico (C)
- Q_{cat} :** Carga en la rama catódica de un voltamperograma cíclico (C)
- Q_{dl} :** Constante en la expresión matemática del **EFC** ($\mu\text{F s}^{\alpha-1}/\text{cm}^2$)
- R:** Constante universal de los gases (8,314 J/(mol K))
- r:** Radio de partícula (m)
- R:** Relación **Glu**/ Cu^{2+}
- R_a :** Rugosidad media (μm)
- Re:** Número de Reynolds
- R_{ed} :** Especie reducida
- R_s :** Resistencia de la solución ($\Omega \text{ cm}^2$)
- R_t :** Distancia entre el pico más alto y el valle más profundo del perfil de rugosidad (μm)
- R_{tc} :** Resistencia a la transferencia de carga ($\Omega \text{ cm}^2$)
- R_p :** Resistencia asociada al proceso de adosrción de intermediarios ($\Omega \text{ cm}^2$)
- r_u :** Rugosidad de **ECR** (m)
- R_z :** Promedio en 5 puntos de la separación entre pico y valle (μm)
- S:** Tensiones internas (lb/in²)
- s:** Ancho de escara (mm)



t :	Tiempo (s)
U :	Movilidad electroforética
UPD :	<i>Under potential deposition</i>
v_0 :	Constante cinética del modelo de Gluglielmi
v_r :	componente radial de la velocidad en el EDR (m/s)
v_φ :	componente angular de la velocidad en el EDR (1/s)
VC :	Voltametría cíclica
VL :	Voltametría lineal
V_p :	Volumen de partícula (cm ³)
W_A :	Moles del componente A en la aleación electrodepositada
W_B :	Moles del componente B en la aleación electrodepositada
W_{max} :	Contenido máximo de partículas que puede alcanzarse a un dado valor de pH
X :	Masa de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (g soluto/g sólido)
X_m :	Masa de adsorbato en una monocapa por unidad de masa de adsorbente (g soluto/g sólido)
y :	Distancia perpendicular a la superficie del electrodo (m)
y_i :	Altura o profundidad medida respecto de una línea media en el perfil de rugosidad (μm)
y_{pi} :	Altura del pico más alto de una de las 5 secciones en las que se divide el perfil de rugosidad (μm)
y_{vi} :	Profundidad del valle más profundo de una de las 5 secciones en las que se divide el perfil de rugosidad (μm)
Y'' :	Parte imaginaria de la admitancia ($S = 1/\Omega$)
Z :	Módulo de la Impedancia electroquímica (Ω)
z :	Número de electrones involucrados en la reacción electroquímica
Z' :	Parte real de la Impedancia electroquímica (Ω)
Z'' :	Parte imaginaria de la Impedancia electroquímica (Ω)
Z_{EFC} :	Impedancia del EFC (Ω)



Letras griegas

α :	Exponente correspondiente al EFC
α_a :	Coefficiente de transferencia anódico
α_c :	Coefficiente de transferencia catódico
β :	Velocidad de barrido del potencial (mV/s)
Γ_{OH^-} :	Moles de protones desorbidos (mol/m ²)
Γ_{H^+} :	Moles de protones adsorbidos (mol/m ²)
δ :	Espesor de la capa difusional (m)
ΔV :	Potencial de celda (V)
ϵ :	Constante dieléctrica del medio
ζ :	Potencial Z (mV)
η :	Sobrepotencial (V)
θ :	Angulo de difracción (radianes)
κ :	Coefficiente en expresión para el cálculo del contenido de partículas
λ :	Longitud de onda (Å)
μ :	Viscosidad dinámica (Pa s)
ν :	Viscosidad cinemática (m ² /s)
ρ :	Densidad de la solución (g/cm ³)
ρ_M :	Densidad del metal (g/cm ³)
σ_s :	Densidad de carga superficial (C/m ²)
τ :	Exponente en el cálculo de N_p según modelo de Celis et al.
π :	Inversa de la longitud de Debye (1/m)
ϕ :	Fracción volumétrica de partículas en el depósito
φ :	Argumento de la Impedancia electroquímica
ω :	Velocidad de rotación del electrodo (1/s)



BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Brenner, *History and Literature of the Electrodeposition of Alloys*, en: A. Brenner (Ed.) *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, 1963, pp. 12-21.
- [2] K.I. Popov, S.S. Djokić, B.N. Grgur, *What is Electrometallurgy*, en: *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Springer US, 2002, pp. 1-3.
- [3] R. Weiner, J. Christoph, *Electroplating of plastics: handbook of theory and practice*, en, Finishing Publications, 1977, pp. 1-5.
- [4] J.W. Dini, *Electrodeposition: The materials science of coatings and substrates*, en: R.F. Bunshah, G.E. McGuire (Eds.), *Noyes Publications*, Wood, 1993, pp. 1-9.
- [5] R. Winand, *Electrocrystallization - theory and applications*, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 567-598.
- [6] *Plating and Electroplating*, en: *Surf. Eng.*, 5, ASM International, 1994.
- [7] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 5th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.
- [8] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Electrodeposition of Alloys*, en: *Fundamentals of electrochemical deposition*, John Wiley & Sons, 2006, pp. 199-208.
- [9] V.D. Jović, U.Č. Lačnjevac, B.M. Jović, *Electrodeposition and Characterization of Alloys and Composite Materials*, en: S.S. Djokić (Ed.) *Electrodeposition and Surface Finishing*, 57, Springer New York, 2014, pp. 1-84.
- [10] A. Brenner, *Survey of Alloy Plating*, en: A. Brenner (Ed.) *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, 1963, pp. 3-11.
- [11] H. Strow, *Brass and bronze plating*, *Metal Finishing* 97 (1999) 206-209.
- [12] *Plating and Electroplating*, en: *Surf. Eng.*, 5, ASM International, 1994, pp. 257.
- [13] N. Piccinini, G.N. Ruggiero, G. Baldi, A. Robotto, *Risk of hydrocyanic acid release in the electroplating industry*, *J. Hazard. Mater.* 71 (2000) 395-407.
- [14] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, V. Jasulaitienė, R. Juškeenas, *Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing gluconic acid*, *J. Electroanal. Chem.* 647 (2010) 123-127.



- [15] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, V. Jasulaitiene, R. Juškenas, *Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and benzaldehyde*, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 2021-2026.
- [16] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaite, V. Jasulaitiene, R. Juškenas, *Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and micromolar amounts of halides*, Electrochim. Acta 52 (2007) 3067-3074.
- [17] G.A. Finazzi, E.M.d. Oliveira, I.A. Carlos, *Development of a sorbitol alkaline Cu–Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu–Sn films*, Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 377-387.
- [18] I.A. Carlos, C.A.C. Souza, E.M.J.A. Pallone, R.H.P. Francisco, V. Cardoso, B.S. Lima-Neto, *Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a noncyanide acid bath*, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 987-994.
- [19] C.T.J. Low, F.C. Walsh, *Electrodeposition of tin, copper and tin–copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 1339-1349.
- [20] G.I. Medvedev, N.A. Makrushin, O.V. Ivanova, *Electrodeposition of copper-tin alloy from sulfate electrolyte*, Russ. J. Appl. Chem. 77 (2004) 1104-1107.
- [21] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, *Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix*, J. Electrochem. Soc. 25 (1995) 519-527.
- [22] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, J. Fransaer, *Mechanism of electrolytic composite plating: survey and trends*, Transactions of the Institute of Metal Finishing 69 (1991).
- [23] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad., *Electrodeposition of Ni–SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 315 (2008) 176-182.
- [24] M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P.L. Bonora, *Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings*, Electrochim. Acta 50 (2005) 4551-4556.
- [25] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, *Ni–TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear*, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3804-3810.
- [26] C.K. Lee, *Wear and corrosion behavior of electrodeposited nickel–carbon nanotube composite coatings on Ti–6Al–4V alloy in Hanks' solution*, Tribology International 55 (2012) 7-14.



- [27] H.B. Temam, A. Chala, S. Rahmane, *Microhardness and corrosion behavior of Ni–SiC electrodeposited coatings in presence of organic additives*, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) S161-S164.
- [28] Z. Zeng, A. Liang, J. Zhang, *Electrochemical corrosion behavior of chromium–phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths*, Electrochim. Acta 53 (2008) 7344-7349.
- [29] A.C. Ciubotariu, L. Benea, M. Lakatos–Varsanyi, V. Dragan, *Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃–Ni nano composite coatings*, Electrochim. Acta 53 (2008) 4557-4563.
- [30] S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, J.P.Celis, *On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition*, Surf. Coat. Technol. 71 (1995) 267-276.
- [31] T.Nickchi, M.Ghorbani, A.Alfantazi, Z.Farhat, *Fabrication of low friction bronze–graphite nano-composite coatings* Mater. Des. 32 (2011) 3548–3553.
- [32] T. Nickchi, M. Ghorbani, *Pulsed electrodeposition and characterization of bronze–graphite composite coatings*, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3037-3043.
- [33] A. Afshar, M. Ghorbani, M. Mazaheri, *Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics*, Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 293-299.
- [34] M.Ghorbani, M.Mazaheri, A.Afshar, *Wear and friction characteristics of electrodeposited graphite–bronze composite coatings*, Surf. Coat. Technol. 190 (2005) 32-38.
- [35] P. Berçot, E. Peña-Muñoz, J. Pagetti, *Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi’s model for the phenomena of incorporation*, Surf. Coat. Technol. 157 (2002) 282-289.
- [36] M.J.L. Gines, F.J. Williams, C.A. Schuh, *Nanostructured Cr–C coatings for application at high temperatures*, Journal of Applied Surface Finishing 2 (2007) 112-121.
- [37] M. Musiani, *Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science*, Electrochimica Acta 45 (2000) 3397-3402.
- [38] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 413-425.



- [39] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *Mechanisms of composite electroplating*, Metal Finishing 91 (1993) 97-100.
- [40] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, *A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix*, J. Electrochem. Soc. 134 (1987).
- [41] N. Guglielmi, *Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths*, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1009-1012.
- [42] R.J. Guise, M.G. Edwards, *Tubular member having an anti-galling coating*, US 7,472,927 B2 (2009).
- [43] R. Balaji, M. Pushpavanam, K.Y. Kumar, K. Subramanian, *Electrodeposition of bronze-PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics*, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3205-3211.
- [44] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Overview*, en: Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 1-6.
- [45] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Kinetics of electrode reactions*, en: Electrochemical methods. Fundamental and applications, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 87-136.
- [46] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Electrodics*, en: Modern Electrochemistry, 2, Springer US, 1970, pp. 845-990.
- [47] K.J. Vetter, *The theory of overvoltage*, en: S. Bruckenstein, B. Howard (Eds.) Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects, Academic Press, New York, 1967, pp. 392-395.
- [48] J.S. Newman, *Structure of the electric double layer*, en: Electrochemical systems, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1991, pp. 157-185.
- [49] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Equilibrium Electrode Potential*, en: Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 55-76.
- [50] N. Kanani, *Electrodeposition Considered at the Atomistic Level*, en: N. Kanani (Ed.) Electroplating, Elsevier, Oxford, 2004, pp. 141-177.
- [51] Y. Gamburg, G. Zangari, *Morphology of the Growing Metal Surface*, en: Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer New York, 2011, pp. 123-141.
- [52] K.I. Popov, S.S. Djokić, B.N. Grgur, *Surface morphology of metal electrodeposits*, en: Fundamental Aspects of Electrometallurgy, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, pp. 29-100.



- [53] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Potential sweep techniques and cyclic voltammetry*, en: Instrumental Methods in Electrochemistry, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2001, pp. 178-228.
- [54] T.D. Bergstresser, H.D. Merchant, *Surface morphology of electrodeposits*, en: H.D. Merchant (Ed.) Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits, The Minerals, Metals & Materials Society, Portland, 1995.
- [55] K.I. Popov, N.D. Nikolic, *General theory of disperse metal electrodeposits formation*, en: S.S. Djokić (Ed.) Electrochemical Production of Metal Powders, Springer Science+Business Media, New York, 2012, pp. 1-62.
- [56] V.D. Jović, N.D. Nikolić, U.Č. Lačnjevac, B.M. Jović, K.I. Popov, *Morphology of different electrodeposited pure metal powders*, en: S.S. Djokić (Ed.) Electrochemical Production of Metal Powders, Springer Science+Business Media, New York, 2012, pp. 63-123.
- [57] K.I. Popov, L.M. Djukić, M.G. Pavlović, M.D. Maksimović, *The critical overpotential for copper dendrite formation*, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 527-531.
- [58] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Effect of Additives*, en: Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 177-198.
- [59] L. Oniciu, L. Mureşan, *Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition*, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565-574.
- [60] A.R. Despić, V.D. Jović, *Electrochemical Deposition and Dissolution of Alloys and Metal Composites—Fundamental Aspects*, en: R. White, J.O.M. Bockris, B.E. Conway (Eds.) Modern Aspects of Electrochemistry, 27, Springer US, 1995, pp. 143-232.
- [61] A. Brenner, *Variation in the Composition of Electrodeposited Alloys with the Composition of the Bath*, en: A. Brenner (Ed.) Electrodeposition of Alloys, Academic Press, 1963, pp. 75-121.
- [62] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, *Electroplating of metal matrix composites by codeposition of suspended particles*, en: B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco (Eds.) Modern Aspects of Electrochemistry No. 38, 38, Kluwer Academic /Plenum Publishers, New York, 2005.
- [63] F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, *A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology*, Transactions of the Institute of Metal Finishing 92 (2014) 83-98.



- [64] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of Composite Coatings Containing nanoparticles in a metal matrix*, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 371-386.
- [65] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. Williams, *Electrical properties of interfaces*, en: Particle Deposition & Aggregation, Butterworth-Heinemann, Woburn, 1995, pp. 9-32.
- [66] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, *Surface interaction potentials*, en: M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, J.G.J.A. Williams (Eds.) Particle Deposition & Aggregation, Butterworth-Heinemann, Woburn, 1995, pp. 33-67.
- [67] B. Kasprzyk-Hordern, *Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment*, Adv. Colloid Interface Sci. 110 (2004) 19-48.
- [68] C. Dedeloudis, J. Fransaer, *AFM study of the behavior of polystyrene and glass particles during the electrodeposition of copper*, Langmuir 20 (2004) 11030-11038.
- [69] L. Stappers, J. Fransaer, *AFM study of the incorporation of particles during electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) D598-D611.
- [70] J.L. Valdés, *Ph. D. Thesis*, Columbia University, New York (1987).
- [71] Y. Eng, *Ph. D. Thesis*, Columbia University, New York (1991).
- [72] B.J. Hwang, C.S. Hwang, *Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt*, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 979-984.
- [73] J. Fransaer, *Ph. D. Thesis*, Katholieke Universiteit, Leuven (1994).
- [74] J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot, *Review of electrocodeposition*, en: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Eds.) Advances in Electrochemical Science and Engineering, 7, Wiley-VCH, Germany, 2002.
- [75] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Potential sweep methods*, en: Electrochemical methods. Fundamental and applications, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 226-260.
- [76] R.S. Nicholson, *Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics*, Anal. Chem. 37 (1965) 1351-1355.
- [77] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms*, Electrochim. Acta 47 (2002) 2901-2912.
- [78] S. Varvara, L. Muresan, A. Nicoara, G. Maurin, I.C. Popescu, *Kinetic and morphological investigation of copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of an*



- additive based on ethoxyacetic alcohol and triethyl-benzyl-ammonium chloride*, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 332-336.
- [79] N.M. Martyak, R. Seefeldt, *Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes*, Electrochim. Acta 49 (2004) 4303-4311.
- [80] G.-S. Tzeng, *Effects of additive agents on the kinetics of tin electrodeposition from an acidic solution of tin(II) sulfate*, Plating & Surface Finishing (1995) 67-71.
- [81] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, G. Stalnoinis, *Kinetics of Sn(II) reduction in acid sulphate solutions containing gluconic acid*, J. Electroanal. Chem. 667 (2012) 59-65.
- [82] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, J. Pileckienė, G. Stalnoinis, *Cathodic processes in copper (II) solutions containing gluconic acid*, Russ. J. Electrochem. 47 (2011) 129-135.
- [83] *Basics of electrochemical impedance spectroscopy*, Gamry Instruments (2010).
- [84] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, en: Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.
- [85] A. Lasia, *Impedance of the faradaic reactions in the presence of adsorption*, en: Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, © Springer Science+Business Media, New York, 2014, pp. 127-146.
- [86] N.D. Cogger, N.J. Evans, *An introduction to electrochemical impedance measurement*, Solartron Limited (1999).
- [87] S.W. Watson, *Electrochemical study of SiC particle occlusion during nickel electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2235-2238.
- [88] P. Nowak, R.P. Socha, M. Kaisheva², J. Fransaer, J.P. Celis, Z. Stoinov, *Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO₂ particles with nickel*, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 429-437.
- [89] S.H. Yeh, C.C. Wan, *Codeposition of SiC powders with nickel in a Watts bath*, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 993-1000.
- [90] G. Fabricius, G. Sundholm, *The effect of additives on the electrodeposition of copper studied by the impedance technique*, J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 797-801.
- [91] M.E. Huerta Garrido, M.D. Pritzker, *EIS and statistical analysis of copper electrodeposition accounting for multi-component transport and reactions*, J. Electroanal. Chem. 594 (2006) 118-132.



- [92] B. Ter-Ovanesian, C. Alemany-Dumont, B. Normand, *Single frequency electrochemical impedance investigation of zero charge potential for different surface states of Cu–Ni alloys*, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2013) 399-410.
- [93] A. Bund, D. Thiemig, *Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and copper*, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 345-351.
- [94] A. Bund, D. Thiemig, *Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel*, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7092-7099.
- [95] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Basic potential step methods*, en: *Electrochemical methods. Fundamental and applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 156-225.
- [96] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Electrodics: More Fundamentals*, en: *Modern Electrochemistry, 2*, Springer US, 1970, pp. 991-1139.
- [97] N. Ibl, *Current Distribution*, en: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 6*, Plenum Press, 1983, pp. 239-311.
- [98] V.G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, en, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- [99] K.F. Blurton, A.C. Riddiford, *Shapes of practical rotating disc electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 457-464.
- [100] J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda, F. Cervantes, *Characterization of the hydrodynamics inside a practical cell with a rotating disk electrode*, *J. Electroanal. Chem.* 651 (2011) 150-159.
- [101] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Methods involving forced convection—hydrodynamic methods*, en: *Electrochemical methods. Fundamental and applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, pp. 331-367.
- [102] J.S. Newman, *Applications of potential theory*, en: *Electrochemical systems*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1991, pp. 378-396.
- [103] M.R.H. Hill, G.T. Rogers, *Polyethylene glycol in copper electrodeposition onto a rotating disk electrode*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 86 (1978) 179-188.
- [104] M.R.H. Hill, G.T. Rogers, K.J. Taylor, *The cause of spirals on electrodeposits formed on a rotating disc electrode*, *J. Electroanal. Chem.* 96 (1979) 87-93.



- [105] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh, *The rotating cylinder electrode: its continued development and application*, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 759-780.
- [106] C.T.J. Low, F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, *The rotating cylinder electrode (RCE) and its applications to the electrodeposition of metals*, Aust. J. Chem. 58 (2005) 246-262.
- [107] F.J. Almazán-Ruiz, F.V. Caballero, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, I. González, *Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen*, Electrochim. Acta 77 (2012) 262-271.
- [108] P. Mandin, C. Fabian, D. Lincot, *Mean and unsteady hydrodynamic and mass transport properties at a rotating cylinder electrode: From laminar to transitional flow regime*, J. Electroanal. Chem. 586 (2006) 276-296.
- [109] R. Enciso, L.A. Padilla, C. Ojeda, J.A. Delgadillo, I. Rodriguez, *Computational fluid dynamics characterization of a rotating cylinder electrochemical reactor using an RANS-RNG turbulence model*, International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 12181-12192.
- [110] F.F. Rivera, J.L. Nava, *Mass transport studies at rotating cylinder electrode (RCE) Influence of using plates and concentric cylinder as counter electrodes*, Electrochim. Acta 52 (2007) 5868–5872.
- [111] G. Fagerlund, *Determination of specific surface by the BET method*, Matériaux et Contructions 6 (1973) 239-245.
- [112] P. Becher, *Colloid stability*, Journal of Paint Technology 41 (1969) 523-530.
- [113] J.J. Lyklema, *Electric double layers*, en: Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume 2, Academic Press, 1995, pp. 1-232.
- [114] L.K. Koopal, *Mineral hydroxides: From homogeneous to heterogeneous modelling*, Electrochim. Acta 41 (1996).
- [115] M. Szekeres, E. Tombácz, *Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid–base titration, revisited theory and experiment*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 414 (2012) 302-313.
- [116] <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/particle-size-by-laser-diffraction/laser-diffraction-theory/>.
- [117] <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/background/>.



- [118] *Environmental scanning electron microscopy. An Introduction to ESEM*, Robert Johnson Associates, California, 1996.
- [119] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2 ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- [120] L.P. Bérubé, G. L'Espérance, *A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits*, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2314-2315.
- [121] R. Weil, *The origins of stress in electrodeposits. Part I*, Plating 57 (1970) 1231-1237.
- [122] B. Stein, *A practical guide to understanding, measuring and controlling stress in electroformed metals*, AESF Electroforming Symposium, Las Vegas, US, 1996.
- [123] A. Brenner, *Electrodeposition of Copper-Tin Alloys*, en: A. Brenner (Ed.) *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, 1963, pp. 497-543.
- [124] D. Chu, P.S. Fedkiw, *The electrochemistry of a cuprous cyanide strike-plating bath*, J. Electroanal. Chem. 345 (1993) 107-120.
- [125] A. Survila, Z. Mockus, R. Juškėnas, *Current oscillations observed during codeposition of copper and tin from sulfate solutions containing Laprol 2402C*, Electrochim. Acta 43 (1998) 909-917.
- [126] Z. Mockus, O. Galdikienė, *Cathodic process in copper-tin deposition from sulphate solutions*, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 1009-1012.
- [127] E.P. Barbano, G.M. de Oliveira, M.F. de Carvalho, I.A. Carlos, *Copper-tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added*, Surf. Coat. Technol. 240 (2014) 14-22.
- [128] A.N. Correia, M.X. Façanha, P.d. Lima-Neto, *Cu-Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes*, 201 (2007) 7216-7221.
- [129] G.I. Medvedev, N.A. Makrushin, A.N. Dubenkov, *Organic compounds for preparing lustrous tin coatings*, Russ. J. Appl. Chem. 75 (2002) 1799-1803.
- [130] R. Juškėnas, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, G. Stalnionis, A. Survila, *XRD studies of the phase composition of the electrodeposited copper-rich Cu-Sn alloys*, Electrochim. Acta 52 (2006) 928-935.
- [131] D. Thomson, D.A. Luke, C. Mosher, *Reducing tin sludge in acid tin plating*, US 5,378,347 (1995).



- [132] Y. Zhang, *Tin and Tin Alloys for Lead-Free Solder*, en: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.) *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2010, pp. 139-204.
- [133] T.P. Murphy, H. Smith, *Changes in tinplate surfaces during DWI can manufacture*, 3rd International Tinplate Conference, London, 1984.
- [134] F. Bottos, B. Alavanjo, M. Steel, G. Federman, J. Swanson, *Commercial production of tinplate with an MSA process on a horizontal cell tinplate line at national steel's midwest division*, 6th International Tinplate Conference, London, 1996.
- [135] G. Federman, *An improved high speed MSA tinplate process: Laboratory testing to production experience*, 7th International Tinplate Conference, Amsterdam, 2000.
- [136] N. Pewnim, S. Roy, *Electrodeposition of tin-rich Cu–Sn alloys from a methanesulfonic acid electrolyte*, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 498-506.
- [137] Y.-H. Yau, *The effect of process variables on electroplating in a methanesulfonic acid bath*, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1071-1076.
- [138] E. Ilgar, *Electrolytic tin plating process with reduced sludge production*, US 5,814,202 (1998).
- [139] F.I. Nobel, B.D. Ostrow, D.N. Schram, *Bath and process for plating tin, lead and tin-lead alloys*, US 4,565,609 (1986).
- [140] C.T.J. Low, F.C. Walsh, *The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath*, *J. Electroanal. Chem.* 615 (2008) 91-102.
- [141] C.H. O'driscoll, *Tin plating electrolyte compositions*, European Patent EP0857226 B1 (2001).
- [142] E. Morgan, *Chapter 2 - Tinplate Manufacture*, en: E. Morgan (Ed.) *Tinplate & Modern Canmaking Technology*, Pergamon, Oxford, 1985, pp. 5-73.
- [143] W. Zhang, J. Guebey, M. Toben, *A novel electrolyte for the high speed electrodeposition of bright pure tin at elevated temperatures*, *Metal Finishing* 109 (2011) 13-19.
- [144] C. Rosenstein, *Methane sulfonic acid as an electrolyte for tin, lead and tin-lead plating for electronics*, *Metal Finishing* 88 (1990) 17-21.
- [145] *ASTM B254 - 92: Standard Practice for Preparation of and Electroplating on Stainless Steel*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.



- [146] S. Wen, J.A. Szpunar, *Nucleation and growth of tin on low carbon steel*, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2393-2399.
- [147] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, *Electrochemical nucleation: Part V. Electrodeposition of cadmium onto vitreous carbon and tin oxide electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 371-389.
- [148] M. Moharana, A. Mallik, *Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in-process and post synthesis analysis*, *Electrochim. Acta* 98 (2013) 1-10.
- [149] J. Torrent-Burgués, E. Guaus, F. Sanz, *Initial stages of tin electrodeposition from sulfate baths in the presence of gluconate*, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 225-230.
- [150] E. Gómez, E. Guaus, F. Sanz, E. Vallés, *Tin electrodeposition on carbon electrodes. From nuclei to microcrystallites*, *J. Electroanal. Chem.* 465 (1999) 63-71.
- [151] F.J. Barry, V.J. Cunnane, *Synergistic effects of organic additives on the discharge, nucleation and growth mechanisms of tin at polycrystalline copper electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* 537 (2002) 151-163.
- [152] C. Xu, Y. Zhang, C.Fan, P.Chiu, J.A. Abys, *Surface morphology, appearance and tribology of electrodeposited tin films*, *Plat. Surf. Finish.* 87 (2000) 88-92.
- [153] C. Xu, Y. Zhang, P.Chiu, J.A. Abys, *Glossiness, morphology and microstructure of electrodeposited Sn films*, *Surface Finishing*, 1999.
- [154] K.I. Popov, N.V. Krstajić, M.I. Čekerevac, *The mechanism of formation of coarse and disperse electrodeposits*, en: R.E. White, B.E. Conway, J.O.M. Bockris (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, 30, Plenum Press, New York, 1996, pp. 261-312.
- [155] G.I. Medvedev, N.A. Makrushin, *A study of the kinetics of tin electrodeposition from sulfate electrolyte with organic additives*, *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (2002) 1234-1236.
- [156] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, *Effect of additives on electrodeposition of tin and its structural and corrosion behaviour*, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 49-57.
- [157] X. Guo, Zhang, G., W. Li, Y. Gao, H. Liao, C. Coddet, *Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings*, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3822-3828.
- [158] X. Guo, G. Zhang, W. Li, L. Dembiski, Y. Gao, H. Liao, C. Coddet, *Microstructure, microhardness and dry friction behavior of cold-sprayed tin bronze coatings*, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 1482-1488.



- [159] K. Holmberg, A. Matthews, H. Ronkainen, *Coatings Tribology – contact mechanisms and surface design*, Tribology International 31 (1998) 107-120.
- [160] K.I. Popov, M.G. Pavlovic, M.D. Maksimovic, *Comparison of the critical conditions for initiation of dendritic growth and powder formation in potentiostatic and galvanostatic copper electrodeposition*, J. Appl. Electrochem. 12 (1982) 525-531.
- [161] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews, *Tribology of thin coatings*, Ceram. Int. 26 (2000) 787-795.
- [162] A. Kapoor, J.A. Williams, K.L. Johnson, *The steady state sliding of rough surfaces*, Wear 175 (1994) 81-92.
- [163] S. Alam, S. Sasaki, H. Shimura, *Friction and wear characteristics of aluminum bronze coatings on steel substrates sprayed by a low pressure plasma technique*. Wear, 248(1-2), 75–81, Wear 248 (2001) 75-81.
- [164] C. Buelens, J.P. Celis, J.R. Roos, *Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles*, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 541-548.
- [165] C.G. Fink, J.D. Prince, Transactions of the American Electrochemical Society 54 (1928) 315.
- [166] M.E. Bahrololoom, R. Sani, *The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings*, Surf. Coat. Technol. 192 (2005) 154-163.
- [167] D. Thiemig, A. Bund, J.B. Talbot, *Influence of hydrodynamics and pulse plating parameters on the electrocodeposition of nickel-alumina nanocomposite films*, Electrochim. Acta 54 (2008) 2491-2498.
- [168] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, *Influence of pulse plating parameters on the electrodeposition of matrix metal nanocomposites*, Electrochim. Acta 52 (2007) 7362-7371.
- [169] M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings*, Surf. Coat. Technol. 195 (2005) 325-332.
- [170] L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, *Wear corrosion properties of nanostructured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating*, Wear 249 (2002) 995-1003.
- [171] Z.C. Guo, X.Y. Zhu, R.D. Xu, *Study on properties of pulse electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC composite coatings*, Acta Metallurgica Sinica (English Letters) 20 (2007) 111-116.



- [172] Y. Zhou, en: AESF SUR/FIN NASF, Washington, DC, 2005, pp. 17.
- [173] I. Mizushima, P.T. Tang, H. Hansen, en: AESF SUR/FIN NASF, Washington, DC, 2006, pp. 758.
- [174] V.V.N. Reddy, B. Ramamoorthy, P.K. Nair, *A study on the wear resistance of electroless Ni-P/Diamond composite coatings*, *Wear* 239 (2000) 111-116.
- [175] V.N. Tseluikin, *Composite electrochemical coatings: Preparation, structure and properties*, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 45 (2009) 312-326.
- [176] J. Happel, H. Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics, with special applications to particulate media*, Springer Netherlands, 1983.
- [177] T. Dabroś, T.G.M. van de Ven, *A direct method for studying particle deposition onto solid surfaces*, *Colloid. Polym. Sci.* 261 (1983) 694-707.
- [178] T. Borkar, S.P. Harimkar, *Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings*, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 4124-4134.
- [179] K. Barmak, S.W. Banovic, C.M. Petronis, D.F. Susan, A.R. Marder, *Structure of electrodeposited graded composite coatings of Ni-Al-Al₂O₃*, *Journal of Microscopy* 185 (1997) 265-274.
- [180] S.W. Banovic, K. Barmak, A.R. Marder, *Characterization of single and discretely-stepped electro-composite coatings of nickel-alumina*, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 3203-3211.
- [181] Y.S. Dong, P.H. Lin, H.X. Wang, *Electroplating preparation of Ni-Al₂O₃ graded composite coatings using a rotating cathode*, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3633-3636.
- [182] J.P. Celis, H.J. A., H. P., J.R. Roos, *The Determination of alumina in a copper matrix by Atomic Absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* 92 (1977) 413-416.
- [183] J.P. Celis, J.R. Roos, *Kinetics of the deposition of alumina particles from copper sulfate plating baths*, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1508-1511.
- [184] J.R. Roos, J.P. Celis, H. Kelchtermans, M.V. Camp, C. Buelens, *Kinetics of electrolytic codeposition of Cu-Al₂O₃: Rotating disc electrode experiments*, INTERFINISH 80, 1980.
- [185] P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli, *Electrochemical Characterization of a Cu(II)-Glutamate Alkaline Solution for Copper Electrodeposition*, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) D275-D282.



- [186] H.R. Zebardast, S. Rogak, E. Asselin, *Potential of zero charge of glassy carbon at elevated temperatures*, J. Electroanal. Chem. 724 (2014) 36-42.
- [187] V.D. Jović, B.M. Jović, *EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl*, J. Electroanal. Chem. 541 (2003) 1-11.
- [188] L. Huang, C. Maltesh, P. Somasundaran, *Adsorption behavior of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina–water interface*, J. Colloid Interface Sci. 177 (1996) 222-228.
- [189] A.L. Costa, C. Galassi, R. Greenwood, *α -Alumina–H₂O interface analysis by electroacoustic measurements*, J. Colloid Interface Sci. 212 (1999) 350-356.
- [190] J.A. Yopps, D.W. Fuerstenau, *The zero point of charge of alpha-alumina*, Journal of Colloid Science 19 (1964) 61-71.
- [191] K. Csobán, P. Joó, *Sorption of Cr(III) on silica and aluminium oxide: experiments and modelling*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 151 (1999) 97-112.
- [192] M. Kosmulski, *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*, J. Colloid Interface Sci. 337 (2009) 439-448.
- [193] M. Kosmulski, *pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update*, J. Colloid Interface Sci. 298 (2006) 730-741.
- [194] M. Kosmulski, *The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update*, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 1-15.
- [195] M. Kosmulski, *pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update*, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 214-224.
- [196] M. Kosmulski, *The pH-dependent surface charging and the points of zero charge*, J. Colloid Interface Sci. 253 (2002) 77-87.
- [197] G.V. Franks, L. Meagher, *The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 214 (2003) 99-110.
- [198] M. Kosmulski, *A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 222 (2003) 113-118.



- [199] S.H. Yeh, C.C. Wan, *A study of SiC/Ni composite plating in the Watts bath*, Plat. Surf. Finish. 84 (1997) 54-58.
- [200] V.D. Stankovic, M. Gojo, *Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles*, Surf. Coat. Technol. 81 (1996) 225-232.
- [201] V. Terzieva, J. Fransaer, J.P. Celis, *Codeposition of hydrophilic and hydrophobic silica with copper from acid copper sulfate baths*, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 198-202.
- [202] B. Bahadormanesh, A. Dolati, *The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition*, J. Alloys Compd. 504 (2010) 514-518.
- [203] A. Hovestad, R.J.C.H.L. Heesen, L.J.J. Janssen, *Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants*, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 331-338.
- [204] J.W. Graydon, D.W. Kirk, *Suspension electrodeposition of phosphorus and copper*, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2061-2066.
- [205] C. White, J. Foster, *Factors affecting the entrapment of alumina particles during the electrodeposition of copper*, Transactions of the Institute of Metal Finishing 59 (1981) 8-12.
- [206] L. Stappers, J. Fransaer, *Growth of metal around particles during electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) C472-C483.
- [207] S.W. Watson, R.P. Walters, *The effect of chromium particles on nickel electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3633-3637.
- [208] G.A. Di Bari, *Electrodeposition of Nickel*, en: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.) Modern Electroplating, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2010, pp. 79-114.
- [209] R. Weil, *The origins of stress in electrodeposits. Part II*, Plating 58 (1971) 50-56.
- [210] R. Weil, *The origins of stress in electrodeposits. Part III*, Plating 58 (1971) 137-146.
- [211] E. Baumgarten, U. Kirchhausen-Düsing, *Sorption of metal ions on alumina*, J. Colloid Interface Sci. 194 (1997) 1-9.
- [212] J.P. Fitts, P. Persson, G.E. Brown Jr, G.A. Parks, *Structure and bonding of Cu(II)-Glutamate complexes at the γ -Al₂O₃-water interface*, J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 133-147.
- [213] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974.



- [214] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical stability constants. Volumen 6-Second Supplement*, Plenum Press, 1989.
- [215] G. Micera, L.S. Erre, R. Dallochio, *Metal complex formation on the surface of amorphous aluminium hydroxide part I. Copper (II) complexes of glutamic and aspartic acids*, *Colloids and Surfaces* 28 (1987) 147-157.
- [216] E. Bottari, M.R. Festa, R. Jasionowska, *Copper(II) complexes with aspartate and glutamate*, *Polyhedron* 8 (1989) 1019-1027.
- [217] Royal Institute of Technology, *MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Program*, Sweden.
- [218] M.K. Camargo, U. Schmidt, R. Grieseler, M. Wilke, A. Bund, *Electrodeposition of Zn-TiO₂ Dispersion Coatings: Study of Particle Incorporation in Chloride and Sulfate Baths*, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) D168-D175.
- [219] H. Mollet, A. Grubenmann, *Emulsions – Properties and Production*, en: *Formulation Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000, pp. 59-104.
- [220] M. Kosmulski, P. Dahlsten, P. Próchniak, J.B. Rosenholm, *Electrokinetics at high ionic strengths: Alumina*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301 (2007) 425-431.
- [221] C. Dedeloudis, J. Fransaer, J.P. Celis, *Surface force measurements at a copper electrode/electrolyte interface*, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2060-2066.
- [222] A. Lasia, *Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits*, en: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, 2014, pp. 7-66.
- [223] C.-n. Cao, *On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state—I. One state variable besides electrode potential*, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 831-836.
- [224] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 176 (1984) 275-295.
- [225] A. Łukomska, J. Sobkowski, *Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions*, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 95-102.



- [226] M. Rueda, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *The coupling of the double-layer admittance and the faradaic admittance of a stepwise electrode reaction complicated by adsorption of the reactants with experimental verification on the reduction of pyrazine*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 202 (1986) 271-297.
- [227] M. Saakes, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *The mechanism of the reduction of cadmium ions at a dropping mercury electrode from NaClO₄ base electrolyte solutions with varied water activity*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 259 (1989) 265-284.
- [228] K.S. Cole, R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, *The Journal of Chemical Physics* 9 (1941) 341-351.
- [229] H.E. Sliney, *The Use of Silver in Self-Lubricating Coatings for Extreme Temperatures*, *A S L E Transactions* 29 (1986) 370-376.
- [230] L. Rapoport, M. Lvovsky, I. Lapsker, V. Leshchinsky, Y. Volovik, Y. Feldman, A. Margolin, R. Rosentsveig, R. Tenne, *Slow Release of Fullerene-like WS₂ Nanoparticles from Fe-Ni Graphite Matrix: A Self-Lubricating Nanocomposite*, *Nano Lett.* 1 (2001) 137-140.
- [231] E. Pena-Munoz, P. Berçot, A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Pagetti, *Electrolytic and electroless coatings of Ni-PTFE composites: Study of some characteristics*, *Surf. Coat. Technol.* 107 (1998) 85-93.
- [232] L. Shi, C. Sun, W. Liu, *Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing MoS₂*, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6880-6885.
- [233] M.F. Cardinal, P.A. Castro, J. Baxi, H. Liang, F.J. Williams, *Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W-MoS₂ composite coatings*, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 85-90.
- [234] Z. Liqun, Z. Wei, L. Feng, Y. He, *Electrodeposition of composite copper/liquid-containing microcapsule coatings*, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 495-499.
- [235] X.-q. Xu, L.-q. Zhu, W.-p. Li, H.-c. Liu, *Microstructure and deposition mechanism of electrodeposited Cu/liquid microcapsule composite*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21 (2011) 2210-2215.
- [236] M.J. Churruca, P.A. Castro, F.J. Williams, *Synthesis of oil containing microcapsules and their use in functional composite coatings*, *US 8771494 B2* (2014).



[237] J. Alain, *Emulsions*, en: Handbook of Detergents, Part A, CRC Press, 1999, pp. 181-251.

[238] J.W. Dini, D.D. Snyder, *Electrodeposition of Copper*, en: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.) Modern electroplating, Wiley, USA, 2010, pp. 33-78.