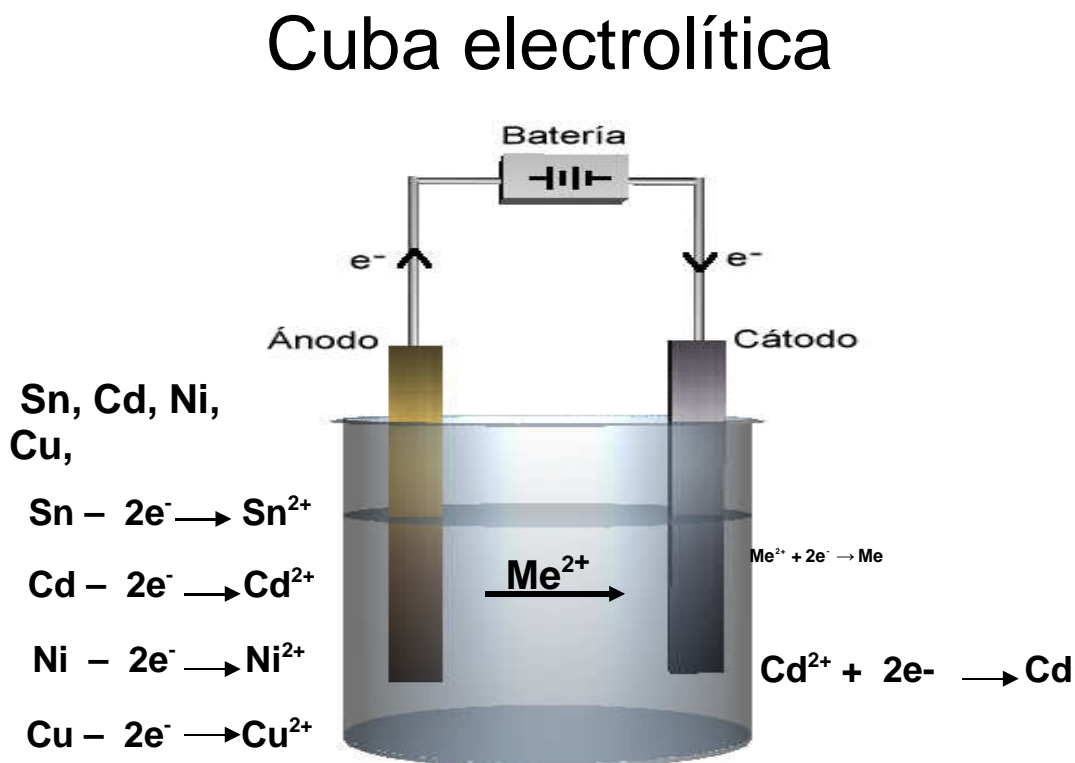


1- Electrodeposición de metales

La electrodeposición se hace en una cuba o celda electroquímica que contiene la solución y tres electrodos (ver la representación en la figura 1). El ánodo pierde electrones cuando se aplica energía desde una fuente externa (reacción anódica). Dicho ánodo puede ser una plancha de estaño, cadmio, níquel, cobre. Así, se forman los iones que pasan a la solución y que se mueven hacia el cátodo que está cargado negativamente. Se produce la electrodeposición de los iones disueltos en el ánodo sobre el cátodo en el que ocurre niquelado, cromado y otros. La solución normalmente contiene los iones de la solución que se quiere depositar y es conductora (para que pueda transportar los iones).



Por el circuito externo circulan los electrones y por el circuito interno, en la celda circulan los iones.

El contraelectrodo es también una chapa o plancha, un electrodo que cierra el circuito eléctrico.

Primero se conectan al potencióstato (fuente externa de energía) los tres electrodos inmersos en una solución de electrodeposición. La solución contiene los iones que se quieren depositar, por ejemplo Zn, Sn, Cd, Ni, Au, Cu.

2-Preparación superficial del acero previa a la electrodeposición:

Es fundamental para una buena electrodeposición que la superficie esté bien tratada, limpia y sin óxidos.

Desengrase que puede ser electrolítico con solución de NaOH, para quitar suciedades y grasas.

Enjuague con agua.

Decapado con ácido sulfúrico 10 % V / V, para eliminar óxidos.

Enjuague.

Superficie limpia y preparada para la electrodeposición.

Cómo se puede saber que la superficie está limpia?, *haciendo la prueba de la película de agua!!!*. Se hace circular agua corriente sobre la superficie de la pieza enjuagando, si la película es continua, sin que se formen islas, la superficie está limpia.

3-Solución de electrodeposición "Baño".

Solución electrolítica: *aunque cada tipo de baño posee una formulación definida, la función de los diversos componentes siempre es idéntica.*

Es muy importante que se utilicen los componentes de la formulación y que el baño tenga la temperatura y el pH controlados.

Baño: componentes

1. **Sal del metal**
2. **Sustancias reguladoras del pH**
“buffer”
3. **Complejos : cianuros**
4. **Aditivos:**
“tensioactivos” y “abrillantadores”

Fundamental: Controlar el proceso

7

A continuación se describen las funciones que cumplen cada uno de los compuestos o grupos funcionales en la formulación, aunque no necesariamente están todos estos grupos presentes en cada formulación.

Sales y óxidos metálicos: su función es la de proveer el metal que se depositará sobre la pieza (óxido de cinc, sulfato de cobre, ácido crómico).

Complejantes: su función es la de “reponer” el metal que está en solución de manera tal que la velocidad de deposición sea tal que los iones se depositen sobre la pieza en forma controlada con depósitos mejores, ver un ejemplo en la figura.

Ácidos y álcalis: su función es permitir un paso más eficiente de la corriente a través de la solución.

Buffers: su función es evitar variaciones excesivas en el pH de las soluciones.

Purificantes: su función es la de evitar que las impurezas se depositen sobre las piezas, ya sea mediante la retención de las mismas en solución o bien formando compuestos insolubles con éstas, las cuales se irán acumulando en el fondo de la cuba.

Agentes abrillantadores: su función es proveer brillo a la pieza.

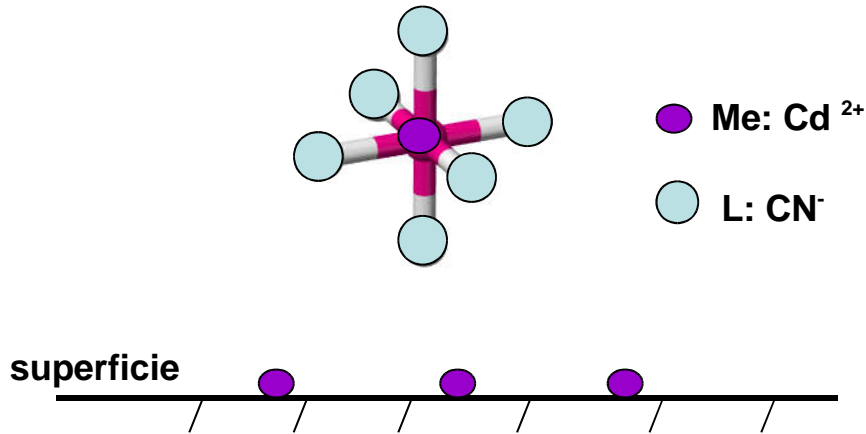
Agentes nivelantes: su función es proveer un espesor lo más parejo posible en las diferentes zonas de una misma pieza.

Agentes humectantes: su función es evitar la formación de picaduras sobre la superficie de las piezas debido al desprendimiento de hidrógeno.

Caso de los Complejos utilizados en electrodeposición, por ejemplo los cianuros.

Los metales Me contenidos en la solución (ver la figura) tienen que salir del complejo para iniciar la deposición con los cationes del metal en la superficie. L es el ligando que pueden ser los iones CN^- (5).

Baño o solución: si tiene complejos de cianuro con Cd



4- La energía necesaria para depositar depende del potencial E° Standard para cada metal.

Energía que impulsa el proceso



$$C_{\text{Me}} = C_{\text{Cd}} = 0,1 \text{ M}$$

$$E = E^{\circ} + (RT/2F) * \log C(\text{Me})$$

$$E = E^{\circ} + (0,059/2) * \log 0.1$$

$$E = -0,40\text{V} - 0,03\text{V} = -0,43\text{V}$$



Serie electroquímica

El potencial de reducción, depende del potencial Standard, E°, para cada metal y es un dato de la serie electroquímica. A la vez a ese valor se le adiciona un término según la fórmula que depende de la concentración del metal, de otros iones que haya en la solución y de los aditivos. Para el

ejemplo del cadmio es E^0 del Cd = -0,40 V y se le suma un valor que depende del metal que es cadmio Cd y de la concentración en solución que es $C = 0,1$ M. A la vez, en el caso de haber cianuros en la solución aumenta el potencial en un valor alto, para depositar que es de alrededor de -1 V. Ésto es así, porque los cianuros tienen una alta constante de formación y es mucha la energía necesaria para romper las uniones y que salga el metal del complejo y, para que comience la electrodeposición. Se presentan en la tabla los valores de potenciales de reducción que aparecen en la Serie electroquímica. Se ordenan los potenciales de reducción para depositar el metal, según sea mayor o menor la facilidad para producir la reacción.

Serie electroquímica:

Potenciales de reducción estándar E^0

Potasio	K^+	$E^0 = -2,92$ V	Hierro	Fe^{3+}	$E^0 = -0,04$ V
Sodio	Na^+	$E^0 = -2,71$ V	Hidrógeno	H^+	$E^0 = 0,00$ V
Magnesio	Mg^{2+}	$E^0 = -2,37$ V	Estaño	Sn^{4+}	$E^0 = +0,01$ V
Aluminio	Al^{3+}	$E^0 = -1,67$ V	Antimonio	Sb^{3+}	$E^0 = +0,15$ V
Manganeso	Mn^{2+}	$E^0 = -1,18$ V	Bismuto	Bi^{3+}	$E^0 = +0,20$ V
Zinc	Zn^{2+}	$E^0 = -0,76$ V	Cobre	Cu^{2+}	$E^0 = +0,34$ V
Cromo	Cr^{3+}	$E^0 = -0,74$ V	Cobre	Cu^+	$E^0 = +0,52$ V
Hierro	Fe^{2+}	$E^0 = -0,44$ V	Plata	Ag^+	$E^0 = +0,80$ V
Cd	Cd^{2+}	$E^0 = -0,40$ V	Rodio	Rh^{3+}	$E^0 = +0,80$ V
Indio	In^{3+}	$E^0 = -0,34$ V	Mercurio	Hg^{2+}	$E^0 = +0,85$ V
Cobalto	Co^{2+}	$E^0 = -0,28$ V	Paladio	Pd^{2+}	$E^0 =$
Níquel	Ni^{2+}	$E^0 = -0,25$ V	Platino	Pt^{2+}	$E^0 = +1,20$ V
Estaño	Sn^{2+}	$E^0 = -0,14$ V	Oro	Au^{3+}	$E^0 = +1,50$ V
Plomo	Pb^{2+}	$E^0 = -0,13$ V	Oro	Au^+	$E^0 = +1,68$ V

La Serie Electroquímica asigna al potencial del zinc un valor de $E^0 = -0,76$ V que es más negativo que el potencial del hierro, $E^0 = -0,44$ V. El zinc se disuelve preferencialmente respecto del hierro y lo protege. Los recubrimientos son de Zn sobre acero (el acero tiene Fe en un 99%).

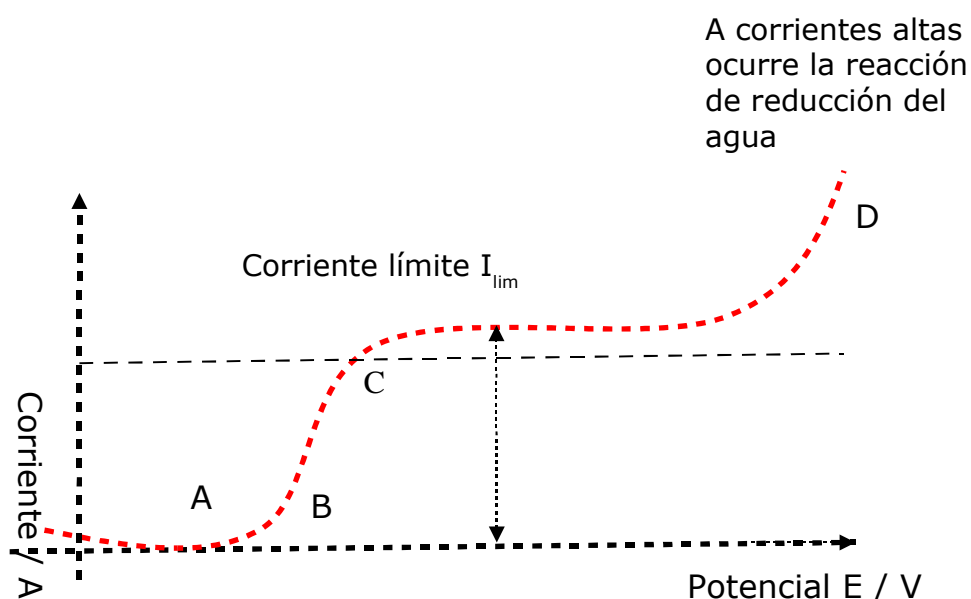
El Ni tiene un $E^0 = -0,25$ V, que es más negativo que el Cu^{2+} cuyo potencial $E^0 = + 0,34$ V, por lo tanto, se disuelve y lo protege. Por eso se suele depositar Ni sobre Cu.

En cambio, teniendo en cuenta el Cd es $E^0 = -0,40$ V y el del Fe es $E^0 = -0,44$ V, el que se disuelve es el Cd que lo protege al Fe y esta vez su potencial Cd es más positivo (se invierte la relación) respecto a los ejemplos antes vistos. En la mayoría de los casos, el más negativo es el recubrimiento, cosa que no ocurre para el cadmiado.

Cómo se calcula la energía a utilizar y su relación con la deposición

Durante la deposición galvanostática, de uso industrial, se aplica corriente constante y la pieza (cátodo) adopta un potencial que evoluciona. Si en cambio se aplican distintas corrientes cada vez más negativas, a cada corriente el electrodo toma un potencial, ver la figura. Hay un máximo de corriente en el que se puede electrodepositar porque a cada potencial ocurren reacciones (en general de deposición). A valores mayores de corriente que la i límite, los potenciales que adopta el electrodo son más altos y ocurren aparte de la deposición otras reacciones que no son deseables.

Las corrientes aumentan a medida que transcurre la electrodeposición:



Como antes se dijo, a corriente constante, el sistema adopta un potencial. El valor máximo de corriente que se puede aplicar es $I = 0,8 I_{límite}$, porque a valores mayores de corriente ocurre la descomposición del agua, ver la figura.

El valor de la corriente límite aumenta a medida que aumenta la agitación. Por eso es que la mayoría de las veces se agita la solución para conseguir mayor transferencia de materia del catión Me^{2+} que se está depositando a la superficie.

La energía necesaria para la electrodeposición se calcula teniendo en cuenta que el producto de $I \times E$ es la potencia medida en Watt (Joule / s). Ese valor de la potencia multiplicada por el tiempo de deposición en segundos, es la energía que tiene unidades medidas en Joule o calorías.

La evolución de potencial a cada corriente aplicada depende de la solución y su composición. Por ejemplo, influyen si en la misma están presentes a) los aniones cloruros o sulfatos, también influyen b) los aditivos así como c) los cianuros. Todos estos factores presentes en la solución aumentan mucho la energía que se necesita para comenzar a depositar, no es solo la energía que se calcula por la Serie Electroquímica.

5-Cómo es el proceso fisicoquímico en la superficie?

La presencia de aditivos que se agregan a la solución modifican sustancialmente el proceso en la superficie. Es así, porque se modifica la llegada del catión a la superficie entre los núcleos. El catión llega y se deposita con más facilidad porque toda la energía aplicada se usa para que los cationes lleguen y se depositen.

El proceso de electrodeposición consta de una primera etapa de nucleación, que es seguida por la electrodeposición masiva. El proceso de nucleación es modificado por la presencia de aditivos, obteniéndose por su acción cambios en la morfología de los depósitos.

En ausencia de aditivo, las altas corrientes sobre los núcleos generan capas difusionales alrededor de ellos. Se producen choques entre los campos difusionales de los núcleos "colisiones blandas". Por lo tanto, queda impedida la llegada de los cationes Me^{2+} desde la solución a la superficie entre los núcleos. Los depósitos resultantes son de baja calidad y porosos.



Figura 1.a: altas corrientes generan "capas difusionales" alrededor de los núcleos

En presencia de aditivos bajan las corrientes que llegan a los núcleos. De esta manera los núcleos "chocan por colisión dura". En este caso, la corriente de intercambio J_0 disminuye eliminando la polarización por concentración sobre los núcleos. Menor es el parámetro J_0 durante la electrodeposición, menor es la cinética de deposición. Así, el agregado de aditivo a la solución modifica la etapa de nucleación, mejorando las características de las superficies cincadas o niqueladas (son más niveladas y brillantes).

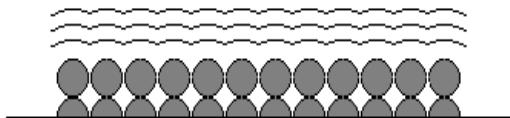


Figura 1.b: a baja densidad de corriente se produce una nucleación por colisión "dura", originando un depósito de calidad adecuada.

El agregado de aditivos, puede significar la formación de más núcleos y más pequeños, ver las figuras 2a y 2b. Las fotomicrografías de la superficie con electrodeósitos de Zn, con y sin la presencia de aditivo contenido en la solución:

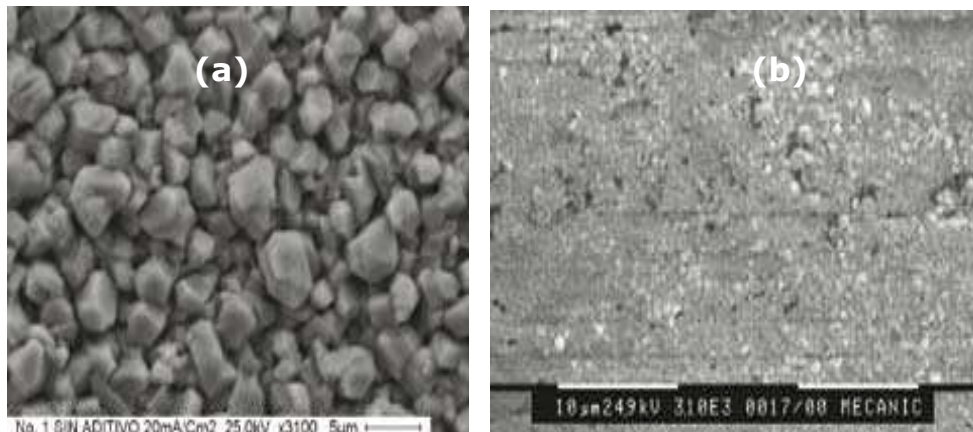


Figura 2. Fotomicrografías obtenidas por SEM (Microscopía Electrónica de Barrido que muestran la superficie con los granos o cristales depositados que constituyen el recubrimiento o depósito para el caso en que la solución de electrólisis no contiene aditivo o contiene tiourea en una concentración baja: a) sin aditivo y b) con aditivo tiourea 10^{-5} M. La solución de $ZnCl_2$ 0,3 M+ NH_4Cl 4,2 M. Galvanostática a 20 mAcm^{-2} .

Efectivamente, con aditivo en una concentración del orden de 10^{-5} M en la solución de electrodeposición, se obtienen más cristales de tamaño menor (ver la fotomicrografía 2 b).

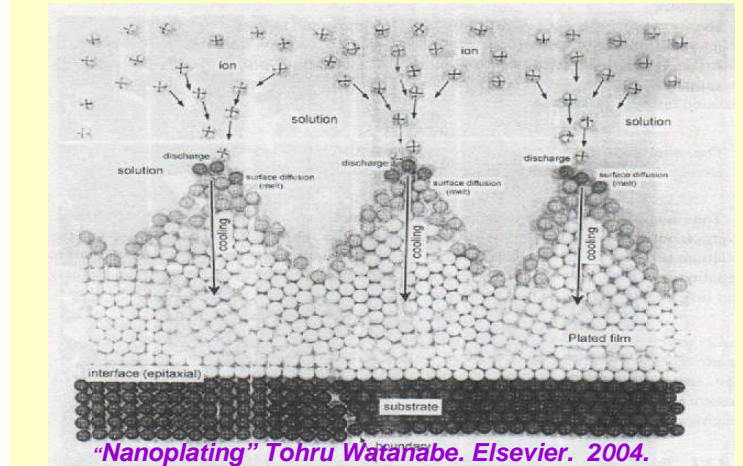
La deposición se puede hacer mediante un barrido en el sentido catódico de potenciales voltametría catódica o aplicando un potencial constante (potenciostática) o aplicando una corriente constante (galvanostática, como se hace en la industria).

La potenciostática se usa para estudiar el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) que se puede deducir de acuerdo a las ecuaciones de Sharifker y Mostany.

5b- Perfil de la superficie con microrrugosidades. Efecto de los aditivos nivelantes.

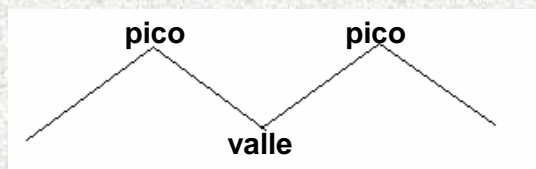
Durante el proceso los iones que están en la solución se mueven y llegan a la superficie "sustrato que puede ser de acero o grafito u otros metales", donde se forman picos y valles. La nivelación superficial se logra mediante los aditivos presentes en la solución de electrodeposición, que se adsorben en los picos de la superficie. Al mismo tiempo, el metal que se deposita llega a la superficie, comienza a cubrir los valles y luego continúa hasta que la superficie está completamente nivelada.

Proceso: Cómo se forma en la superficie un recubrimiento metálico



Baño: Aditivos

- **Abrillantadores tipo I – Nivelantes:** se adsorben en los picos de la superficie. La deposición comienza en los valles continuando hasta la nivelación superficial



- **Abrillantadores tipo II – Refinadores de grano** que son “abrillantadores”

9

Variables del proceso que se usa en la industria y que modifican el tamaño de grano:

Las variables del proceso (corriente, temperatura, agitación y los aditivos) se usan en el proceso de electrodeposición y determinan las *propiedades fisicomecánicas de los depósitos*.

La Ingeniería de superficies determina que propiedades se necesitan del recubrimiento que va a estar en determinadas condiciones de servicio.

Las propiedades que se necesitan que el recubrimiento cumpla pueden ser dureza, resistencia al desgaste, resistencia contra la corrosión u otras. A medida que aumenta la corriente I / A , ver la figura de abajo, (1) se forman en la superficie más centros de crecimiento. A baja corriente, se forman tres centros con un tamaño de grano (ver la foto que sigue, al pie) a densidad de corriente más alta que crece con la flecha, aumenta la cantidad de centros a seis y los granos tienen un tamaño menor y a corrientes aún mayores, son más los centros y mas chicos los granos. Esto es deseable porque el refinamiento de grano, en general, está asociado al brillo, los recubrimientos son más brillantes.

Proceso: Efecto de la corriente en la formación de la superficie

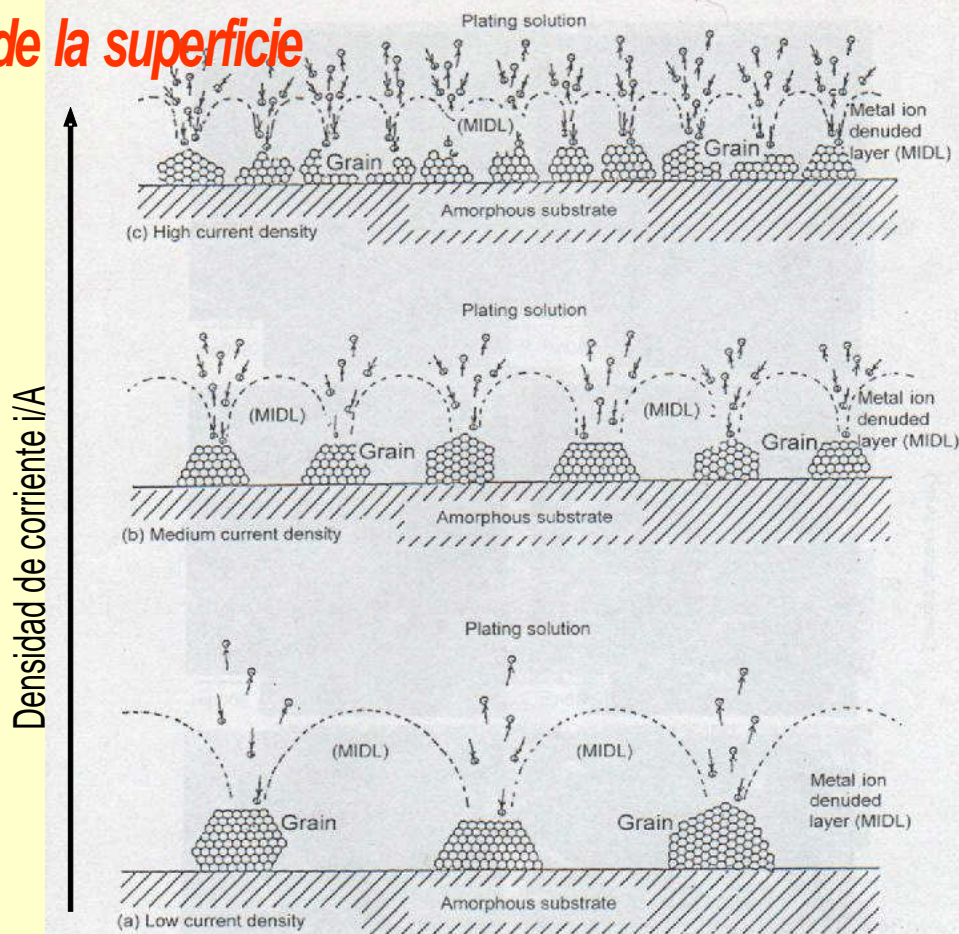


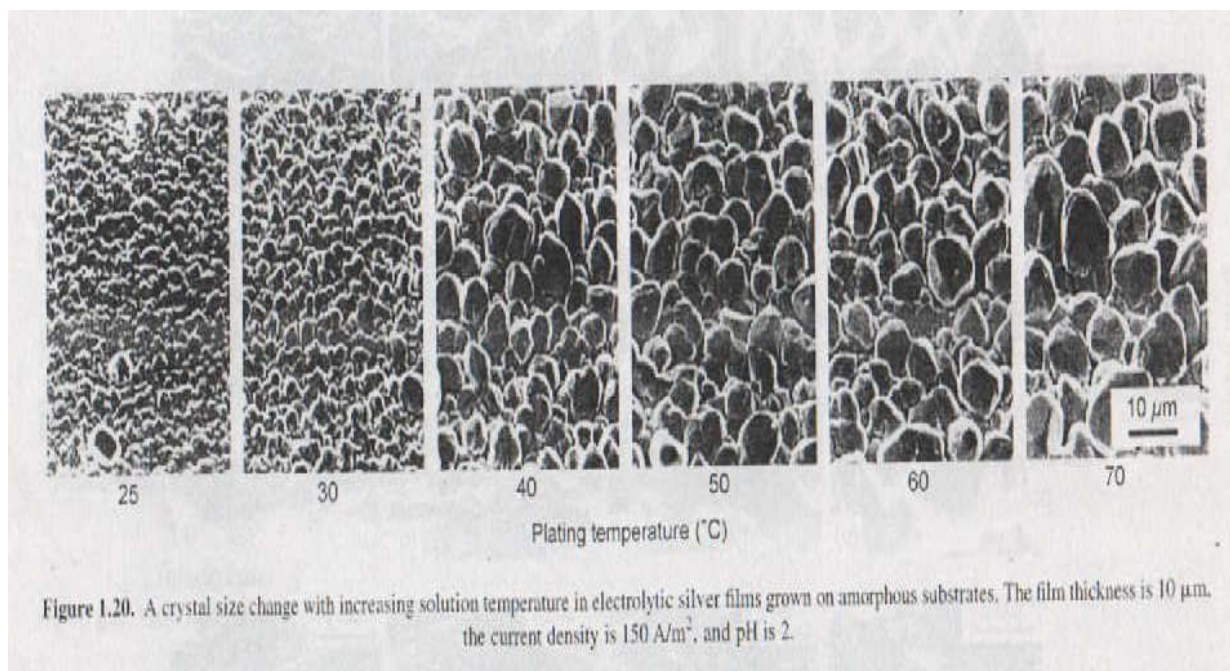
Figure 1.14. A schematic diagram showing how the surface morphology and crystal size of low-melting point metals evolve with a change in current density during electrodeposition.

“Nanoplatin” Tohru Watanabe Elsevier. 2004.

En la figura siguiente, se puede ver el efecto en el tamaño de grano de la temperatura, por SEM (Microscopio Electrónico de Barrido". La tendencia es un aumento del tamaño de grano con la temperatura de electrodeposición "plateado", para los depósitos de plata como para muchos metales. En éste sentido, es conveniente realizar los depósitos a temperatura ambiente (granos más finos).

Efecto de la temperatura en la morfología de los depósitos de plata

Relación entre el tamaño de los cristales y la temperatura



Siempre en electrodeposición es más conveniente obtener granos o cristales más finos y, por lo tanto, "en general, *son convenientes las temperaturas bajas y las corrientes más altas durante la deposición*". Aunque hay procesos que requieren temperatura, y como se explicó en el ítem referido a corriente límite difusional, hay un valor de corriente máximo que se puede aplicar en cada proceso.

6- Las piezas y su disposición en la cuba de electrodeposición (disposición de los electrodos).

La disposición de los electrodos en la cuba o celda como la composición de la solución y el diseño de la pieza, tienen un efecto decisivo en el depósito final.

Las piezas que se utilizan como cátodos, sobre las cuales se va a depositar **deben estar enfrentadas a los ánodos**. De ésta manera, las líneas de corriente que se forman en la solución, llegan por igual a todos los puntos de la pieza (**distribución de corriente uniforme**) y se produce un depósito parejo. Los cátodos deben tener formas redondeadas y los ánodos deben tener forma parecida a los cátodos, si es posible. Se explica ésta parte en "**distribución de corriente**" en el cátodo.

Disposición de los electrodos en la cuba y la relación entre las áreas del ánodo y del cátodo (ver las figuras):

La relación de áreas entre el ánodo y el cátodo es importante para una electrodeposición pareja y de igual espesor en toda la superficie. Se recomienda que sea la relación del Área del ánodo al Área del cátodo 2/1. Se recomienda la relación de las superficies entre ambos electrodos según el proceso. Por ejemplo, para la electrodeposición de un metal cuando se quiere cubrir una pieza del lado de afuera, el ánodo debe tener un área grande. En éste caso, dentro de la cuba, la pieza central es el cátodo. Las piezas que están alrededor de la cuba, y próximas a las paredes son los ánodos. De esta forma, se puede asegurar que el depósito ocurre en todos los puntos de la pieza. La relación entre ambas áreas (Área ánodo/ Área cátodo = 1/1 ó 1/2, cambia para el caso en se quiere recubrir una pieza de sección cuadrada o un cilindro hasta el fondo (ver la figura 3b de la derecha, arriba). En ese caso, la relación de áreas es 1/2. Si el cátodo

tiene la forma de la figura 3c, el ánodo debe rodear a la pieza y la relación de áreas es 1/1.

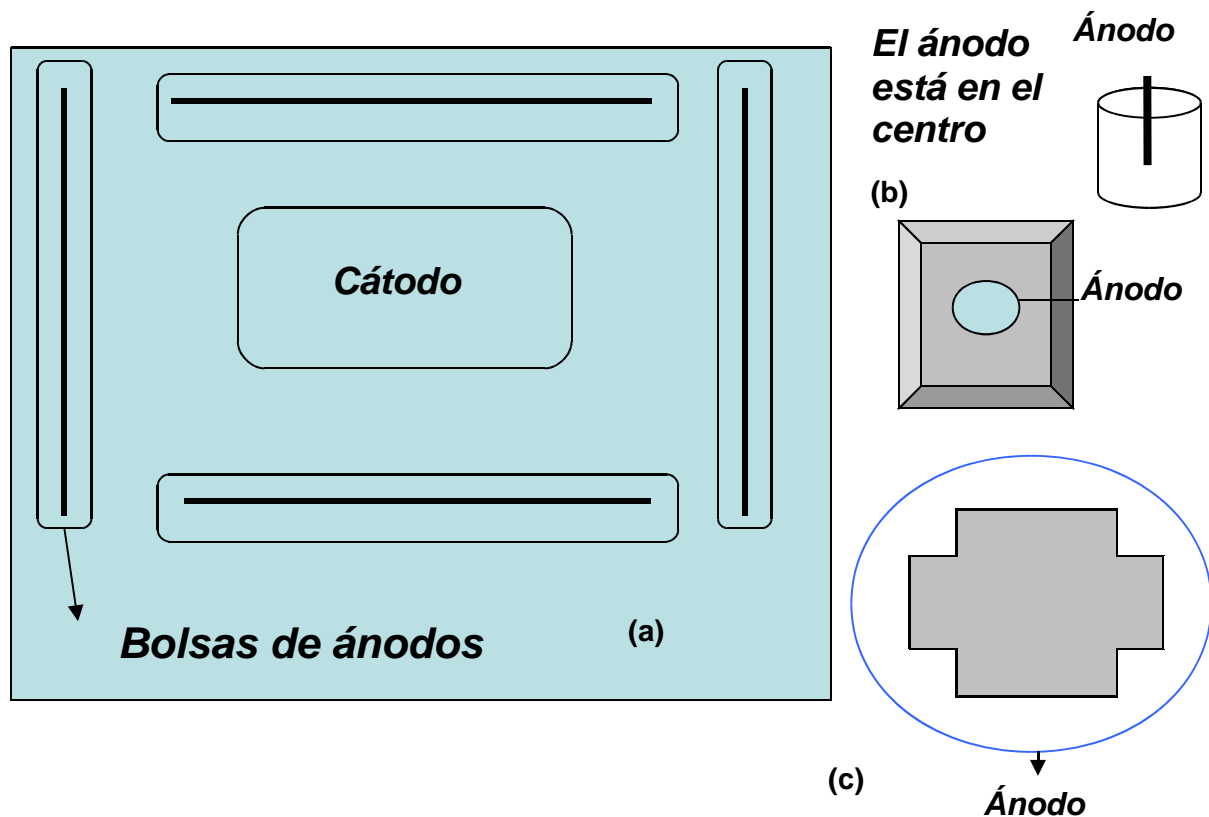


Figura 3 a la izquierda. Cuba electrolítica con los ánodos y sus bolsas rodeando a la misma. 3 b: prisma y cilindro que son cátodos con un ánodo central, a la derecha arriba y 3 c: abajo son cátodos de diferentes formas (color gris).

7- Distribución de corriente.

El depósito o recubrimiento, puede ser mejor si es buena la **distribución de corriente** en la pieza utilizada como cátodo.

Cómo se dijo antes, los electrodos deben estar enfrentados, ver la figura.

1. La pieza que es cátodo debe tener una forma, por ejemplo redondeadas, de modo que las líneas de corriente lleguen a todos los puntos de la misma homogéneamente.
2. Todas las zonas del cátodo deben ser accesibles a las líneas de corriente que llegan desde el ánodo.

3. Los cátodos en lo posible, no deben tener formas en ángulo o en punta. Porque en el ángulo llegan a cada punto varias líneas de corriente y así, el espesor de deposición es mayor en el ángulo.

Por último, se usa un criterio de diseño de las piezas que es útil, y se explica en el ítem siguiente.

8-Criterio de diseño de la pieza que indica una buena distribución de corriente.

La fórmula que da idea de cuanto es de bueno el diseño de la pieza:

El cociente entre el promedio de espesores en la pieza / espesor mínimo debe ser próximo a 2

Si el cociente es muy alto y del orden de 6 a 9, es porqué el espesor mínimo es muy bajo. Esto es porqué a esa zona de la pieza no llegan las líneas de corriente. Por lo tanto, debe cambiarse el diseño del cátodo, cuando sea posible, en aquellos casos en que la relación es alta. A veces no se puede cambiar el diseño de la pieza.

Se muestran abajo las figuras que clarifican como son las piezas con diseño inadecuado.

Cómo se aprecia en la figura (4a), las zonas inaccesibles a la corriente, dan bajos espesores mínimos y por lo tanto, la relación de espesores: $e_{\text{promedio}} / e_{\text{mínimo}}$ es muy alta. La figura 4(b) muestra un diseño que no es conveniente, con ángulos, el espesor en el ángulo es mayor y el espesor mínimo es bajo, la relación de espesores es alta; en la figura 4(c) el espesor mínimo es bajo, la relación de espesores es alta. Los tres diseños de la figura 4 (a, b, c) son inconvenientes por la relación de espesores.

Distribución de corriente y su efecto en el espesor según el diseño de la pieza

“Durnev. Electroplating Engineering Handbook 1984”

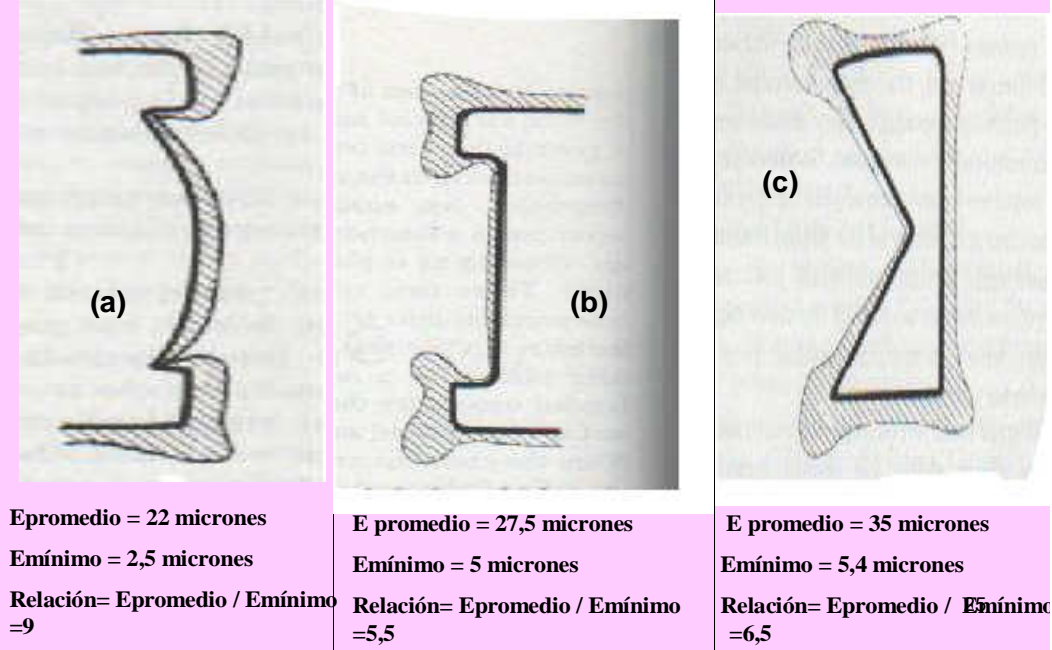
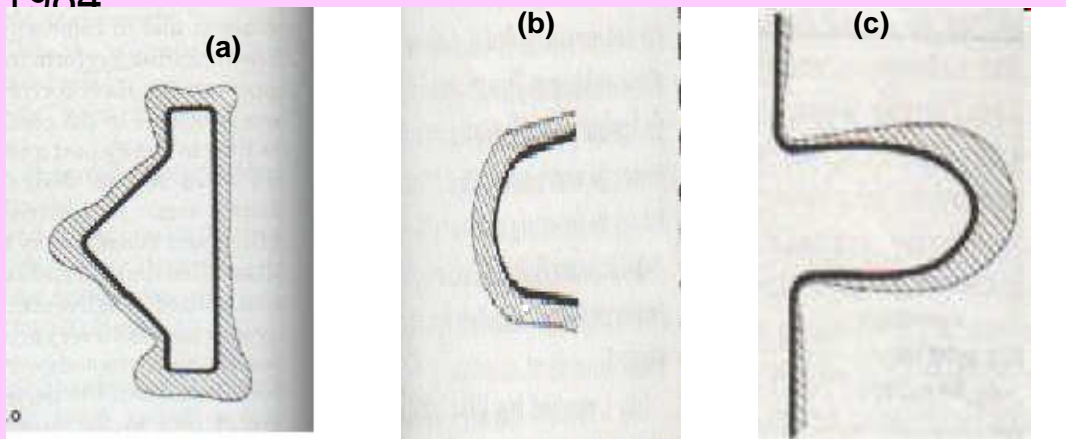


Figura 4. Diseños de piezas y la distribución de corriente.

El diseño es bueno en la figura 5 (a y b), donde la relación de espesor promedio / espesor mínimo $\cong 2$. Mientras que, es malo el de la figura 5 (c) porque la relación de espesores es aproximadamente 8, lo que indica un espesor mínimo muy bajo.

Distribución de corriente y su efecto en el espesor según el diseño de la pieza

“Durney, Electroplating Engineering Handbook 1984”



Epromedio = 30micrones

Emínimo = 15 micrones

Relación= Epromedio / Emíni

mo = 2

Epromedio = 49 micrones

Emínimo = 24,5 micrones

Relación= Epromedio / Emíni

mo = 2

Epromedio = 20 micrones

Emínimo = 2,5 micrones

Relación= Epromedio / Emíni

mo = 8

Si la relación Epromedio / Emínmo en la pieza, es alta el diseño es malo y hay que mejorarlo

Figura 5. Diseños de piezas y la distribución de corriente. En las piezas

La figura 6, en la página siguiente, muestra en la columna de la izquierda un mal diseño en piezas cromadas y en la columna de la derecha un diseño mejor. Las piezas de la columna de la izquierda se ven con ángulos, en los que se deposita mucho metal. Las piezas de la derecha, son con diseños redondeados, con casi todos los puntos accesibles y una relación de espesores que se ajusta bastante a valores igual a los valores recomendados de 2 ó 3.

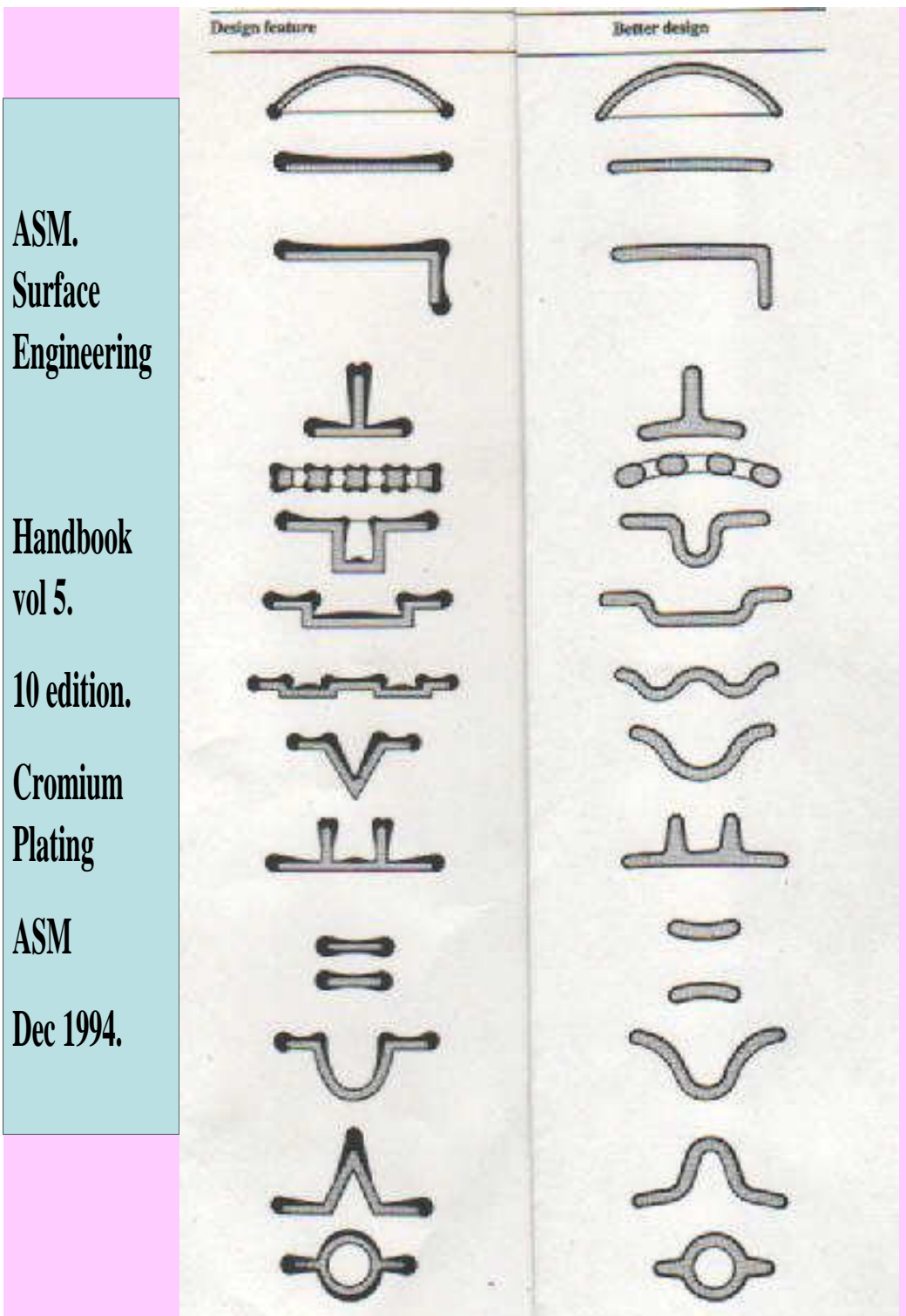


Figura 6. Diseños de piezas y la distribución de corriente (2).

Recomendaciones

- Se debe controlar que haya una correcta preparación superficial de la pieza antes de la electrodeposición. Es diferente la preparación de la pieza según sea el metal del sustrato.

- La solución debe tener los componentes según que metal se quiera depositar. Se deben analizar la acidez de la solución (pH) y cada componente: buffer, aditivos, concentraciones de metal, complejantes.
- Se controlan los electrodepósitos periódicamente con una Celda de Hull (aspecto, presencia de tensiones). También se puede verificar cómo se modifican los depósitos cuando la solución se ha tratado (con carbón, por ejemplo, en el caso de impurezas orgánicas).
- La disposición de los electrodos en la cuba o celda es importante. La relación de áreas entre ánodo y cátodo.
- Es también primordial tener en cuenta la distribución de corriente en la pieza para que sea parejo el espesor.
- Para una buena distribución de corriente, tienen que estar el ánodo y el cátodo enfrentados y si es posible que tengan formas parecidas. Además que sean accesibles las líneas de corriente a todos los puntos de la pieza.
- Existe una fórmula que da un criterio de diseño, que permite evaluar si es bueno dicho diseño. La relación se obtiene dividiendo el valor del Espesor promedio en varios puntos / Espesor mínimo y que si es de 2 ó 3, el diseño es bueno, para una buena distribución de corriente (un depósito parejo), si es más alto que 2 ó 3 el diseño no es bueno.
- Mayores espesores aseguran que la orientación cristalina sea tal que las fuerzas de unión de los átomos en la estructura y en la superficie sean mayores. Por lo tanto, que sea mayor la resistencia a la corrosión del material. Es importante tener en cuenta que el espesor de

recubrimiento es esencial para lograr mayor resistencia contra la corrosión.

Referencias

1. Nanoplasting. Tohru Waranabe. Elsevier. 2004.
2. ASM. Surface Engineering Handbook. Vol 5. Chap. 10. Dec 1994.
3. Durney Electroplating Engineering Handbook. 1984.
4. Practical Electroplating Handbook. N. V. Parthasaradhy. Prentice Hall. 1989.
5. Modern Electroplating. Electrochemical Society Series. Mordechay Schlesinger. Milan Paunovic. 2000
6. Mahmud. Zulema Ángela. Tesis sobre Influencia de los aditivos en el cincado en medio ácido. FCEN. 2010.
7. "Avances en Ciencias e Ingeniería" sobre "Texturas en cincados y su efecto sobre la corrosión". Volumen 1 número 3 (Julio-Septiembre) de 2010. ISSN: 0718-8706. http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/
8. Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc Níquel. Zulema Ángela Mahmud. Irene Alanis. Revista SAM de CNEA. Asociación Argentina de Materiales. Registro ISSN 1668-4788 Julio de 2009. Volumen 6 N° 1. http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/2_2009/contenido.htm