

**“ESTUDIO DE LA CORRELACIÓN DE LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS Y FORMACIÓN DE
MICROESTRUCTURA DE LOS DEPÓSITOS DE
CROMO, EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL DE
TRABAJO”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. JUAN GUADALUPE GUADIANA BARRAZA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

DICIEMBRE, 2011

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. JUAN GUADALUPE GUADIANA BARRAZA

DIRIGIDA POR

- **DRA. JULIETA TORRES GONZÁLEZ**

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong

Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges

Secretario

Firma

Dr Gabriel Trejo Córdoba

Vocal

Firma

Dra. Julieta Torres González

Vocal

Firma



Ing. Juan Guadalupe Guadiana Barraza

M. en EQ.

2011

2.5 cm.

2.5 cm.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de la Dra. Julieta Torres González

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

- Al **Señor Jesucristo**, mi Señor y Dios, por orientarme en el sendero correcto en mi vida y por enviarme a las personas que actualmente están a mi lado.
- A mi esposa **Berenice**, quien desde que nos conocimos, ella ha estado conmigo apoyándome incondicionalmente, además agradezco su comprensión en todos los momentos en que le dedicaba a este proyecto, ya que ella fue quien sobrellevó la realización del trabajo.
- A mis **padres**, quienes me han heredado el tesoro más valioso del mundo, la vida. Quienes sin escatimar esfuerzo alguno, han sacrificado gran parte de su vida, al formar y educar a sus hijos a su misma imagen. A quienes nunca podré pagar con las riquezas más grandes del mundo. Por enseñarme a ser la persona que soy actualmente, a ellos que me enseñaron a enfrentar la vida en su curso y a trabajar para lograr todos mis sueños e impulsarme para llevarlos a cabo. Gracias de todo corazón.
- A mis **compañeros de trabajo, amigos y conocidos**, a ellos quienes me brindaron sus valiosos consejos, así como también sus experiencias en el trabajo, a esas personas que saben que son importantes para mí, aunque no haga mención individual, gracias por su presencia en mi vida.
- A mis **profesores** por ser los portadores de tanta sabiduría y sobre todo, por su capacidad para transmitirla. Muchos de ustedes, no sólo aportaron en mi vida conocimientos científicos, sino que también me enseñaron acerca del mundo y la vida real.
- A mi asesora de Tesis, la **Dra. Julieta Torres González**, sus importantes aportaciones y sus conocimientos invaluable que me brindó. Así mismo, a los miembros del jurado, a los **Doctores Yunny Meas, Raúl Ortega y Gabriel Trejo** por sus valiosas contribuciones además de su tiempo dedicado para la revisión de este trabajo.
- Al **CONACYT**, por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto y especialmente al **CIDETEQ**, este centro de gran prestigio y de enorme calidad en la investigación, que me brindó todo el apoyo durante mi estancia.

Ing. Juan Guadalupe Guadiana Barraza

II.3.1.- ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO	-	-	-	-	-	-	56
II.3.1.1.- IDENTIFICACIÓN DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS	-						61
II.3.1.3.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	-	-	-				68
CONCLUSIONES PARCIALES	-	-	-	-	-	-	69
II.3.2.- ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO	-	-	-	-	-	-	70
II.3.2.1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	-	-	-				76
CONCLUSIONES PARCIALES	-	-	-	-	-	-	84
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS							
CONCLUSIONES GENERALES	-	-	-	-	-	-	86
PERSPECTIVAS DEL PROYECTO	-	-	-	-	-	-	88
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	-	-	-	-	-	-	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. I.1.- Imagen del cromo metálico. - - - - -	8
Fig. I.2.- Apariencia, dureza y velocidad de depósito en función de la densidad de corriente y la temperatura de operación. - - - - -	14
Fig. I.3.- Depósito de Cr duro con un espesor aproximado de 35 μm obtenido con 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 40 A/dm^2 y 50° C, micrografías a 1000X de la superficie (A) y del corte transversal (B) del depósito. - - - - -	16
Fig. I.4.- Planos de difracción cristalográfica del depósito de Cr duro (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 40 A/dm^2 y 50° C). - - - - -	17
Fig. I.5.- Imagen XTEM de campo claro de la interface Cr/sustrato (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 40 A/dm^2 y 50° C). - - - - -	18
Fig. I.6.- Diagrama simplificado de los diferentes tipos de crecimiento de depósito. Tipo cristal aislado de campo orientado (FI), Tipo de reproducción de la orientación del sustrato (BR), Tipo textura ó morfología de campo orientado (FT) y Tipo de dispersión desorientada (UD). -	20
Fig. I.7.- Curva de polarización sobre un electrodo de Fe en la solución de cromo, 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a 22 A/dm^2 y 50° C. - - - - -	23
Fig. I.8.- Curva de polarización potencioestática en estado estacionario sobre un electrodo de Pt en la solución de cromo, 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a 25° C. - - - - -	25
Fig. I.9.- Familia de voltamperometrías cíclicas con diferentes potenciales de inversión catódica, en intervalos de 100 mV desde 0.6 a -0.7 V con una velocidad de barrido de 100 mV/s, un electrodo de Au, 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ y 25° C. - - - - -	26
Fig. I.10.- Familia de voltamperometrías lineales a 20 mV/s a 55° C con previa capa de cromo obtenida a 20 A/dm^2 , 55° C y 2 min, el electrodo de trabajo fue Fe con 0.2 % de Carbón en la solución de cromo duro (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$). - - - - -	27
Fig. I.11.- Mecanismo de reducción del Cr(VI) de J. P. Hoare. El último paso es la obtención del Cr metálico involucrando dos electrones. - - - - -	29
Fig. I.12.- 3er ciclo voltamperométrico de la solución de cromo duro (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ y 50° C), con un electrodo de acero (C50), 5 mV/s en un rango de potencial desde -0.40 a -1.3 V donde inicia la formación del depósito. - - - - -	32
Fig. I.13.- Densidad de fisuras para diferentes valores de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ a 55° C con 250 g/L de CrO_3 . a) 80/1, b) 90/1, c) 100/1, d) 110/1 y e) 125/1. Las micrográficas fueron obtenidas a 20, 40 y 60 A/dm^2 respectivamente de izquierda a derecha. - - - - -	35

Fig. I.14.- Esquema global de las propiedades del depósito de cromo duro (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) en función de la temperatura y la densidad de corriente.	-	-	-	38
Fig. I.15.- Representación esquemática de las microestructuras equiaxial (A) y columnar (B).				39
Fig. I.16.- Construcción van der Drift, ilustrando la evolución y orientación de los granos con velocidad anisotrópica en el depósito.	-	-	-	40
Fig. I.17.- Representación esquemática de los diferentes modos de crecimiento, según la teoría clásica de nucleación. a) Volmer-Weber ó crecimiento de islas (3D), b) Stranski-Krastanov ó crecimiento 3D sobre una capa de depósito (2D) con desajuste de red y c) Frank-van der Merwe ó crecimiento capa por capa con anclaje ajustado a la red del sustrato.	-	-		41
Fig. II.1.- Diagrama de dominio de especies en función de la concentración, pH y temperatura, en los equilibrios termodinámicos de las especies de Cr(VI).	-	-	-	50
Fig. II.2.- Diagrama de distribución de especies en función del pH y la temperatura, ver dirección de la flechas (25, 30, 40 y 50° C respectivamente), considerando la presencia del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, el cual, depende de la concentración de la solución.-	-	-	-	51
Fig. II.3.- Diagrama tipo Pourbaix del sistema Fe-H ₂ O con $[\text{Fe}^{2+}]$ de 2 g/L (A) y Cr-H ₂ O con $[\text{CrO}_3]$ de 250 g/L (B). La dirección de las flechas muestran el efecto de la temperatura (25, 30, 40 y 50° C respectivamente) en ambos sistemas.	-	-	-	53
Fig. II.4.- Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Cr-H ₂ O con 2 g/L de $[\text{Fe}^{2+}]$ y 250 g/L de $[\text{CrO}_3]$ La dirección de las flechas muestran el efecto de la temperatura (25, 30, 40 y 50° C respectivamente).	-	-	-	53
Fig. II.5.- Unión de dos Voltamperometrías lineales a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).	-	-	-	56
Fig. II.6.- Familia del 1er ciclo, de voltamperometrías cíclicas a 40° C en función de la velocidad de barrido (10, 15, 20, 25 y 30 mV/s) sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).	-	-	-	57
Fig. II.7.- Variación del valor de inversión de polaridad (E_{sh}) anódico, a) +0.30 V, b) +0.60 V en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).	-	-	-	59
Fig. II.8.- Variación del valor de inversión de polaridad (E_{sh}) anódico, +1.0 V en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).	-	-	-	60
Fig. II.9.- 1er y 2do ciclo de voltamperometrías a 40° C y a 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).	-	-	-	61

- Fig. II.10.- Variación de valor de E_{sh} catódico, -0.10, -0.60 y -1.10 V respectivamente en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4). - - - - - 63
- Fig. II.11.- Variación de valor de E_{sh} catódico, -1.10, -1.30, y -1.45 V respectivamente en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4). - - - - - 65
- Fig. II.12.- Variación de valor de E_{sh} catódico, -1.48 y -1.55 V respectivamente en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4). - - - - - 66
- Fig. II.13.- Efecto de la temperatura (a) 30 y b) 50° C respectivamente) y variación del valor de E_{sh} catódico (-1.48 V y -1.55 V) en voltamperometrías cíclicas a 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4). - - - 68
- Fig. II.14.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta valores en el rango de a) - 1.00 V a -1.05 V y b) -1.05 V a -1.09 V a una temperatura de 40° C para el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4) y sobre acero 1018. - - - 71
- Fig. II.15.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta valores de a) -1.10, -1.15, - 1.20, -1.25 V y b) -1.25, -1.35, 1.40 V respectivamente a una temperatura de 40° C para el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4) y sobre acero 1018. - 73
- Fig. II.16.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.50 y posteriormente un incremento de 1 mV en cada pulso a una temperatura de 40° C. 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 sobre acero 1018. - - - - - 74
- Fig. II.17.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.00 V. 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 sobre acero 1018. - - - - - 76
- .Fig. II.18.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.04 V mostrando el efecto de la temperatura. 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 sobre acero 1018. - - 77
- Fig. II.19.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.07 V en las tres temperaturas de trabajo (30, 40 y 50° C respectivamente. 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 sobre acero 1018. - - - - - 78
- Fig. II.20.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.00 V y posteriormente un incremento en potencial de 1 mV a una temperatura de a) 30° C y b) 50° C para el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4) sobre acero 1018. - - 79
- Fig. II.21.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.50 V y posteriormente un incremento de 1 mV a 30° C. 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 sobre acero 1018. - 80
- Fig. II.22.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.50 V y posteriormente un incremento de 1 mV a 50° C. 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 sobre acero 1018. - 81

Fig. II.23.- Graficas no-dimensionales $(i/i_m)^2-(t/t_m)$ y dependencia $i-t^{1/2}$ para los diferentes transitorios de corriente a a) 30° C y b) 50° C. 250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄ sobre acero 1018. - 83

RESUMEN

Este proyecto estudia el cambio de microestructura que presenta el cromo duro, partiendo de una morfología del tipo equiaxial por debajo de 40 °C, hacía una del tipo columnar por encima de la misma temperatura. Ambas microestructuras conforman al electrodepósito, como resultado del cambio de temperatura de trabajo, $\cong 55^{\circ}\text{C}$ (1) y es posible obtener propiedades físico-químicas favorables en el depósito, por ejemplo, una mayor dureza ($>1000\text{ HV}$) y bajo coeficiente de fricción (<0.2 sobre acero) (2), cuando éste presenta una microestructura columnar y como consecuencia de la variación “no controlada”, de la temperatura de depósito, el cambio morfológico hacia una del tipo equiaxial, ocasiona desviaciones en las propiedades que pueden o no ser favorables al depósito.

Para esta investigación, primeramente se presenta un enfoque termodinámico, en función del incremento de la temperatura, 25, 30, 40 y 50° C respectivamente, encontrando las principales especies y sus equilibrios químicos, de los cuales ha de partir la reducción electroquímica. En esta parte termodinámica se encontró a los iones dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y cromato ácido (HCrO_4^-), como principales especies con un 95 y 5 % respectivamente de predominio de existencia, esto en un rango amplio de pH (0-7) y a partir de este último valor, ambas especies son transformadas por la desprotonación y formación del ión cromato (CrO_4^{2-}). Además se encontró que este fenómeno es independiente del cambio de temperatura, sin embargo, es posible encontrar cambios significativos, en la zona de predominio de las especies de cromo trivalente (Cr_3^+ y Cr_2O_3), incrementando la presencia del óxido de cromo (Cr_2O_3) hacia pH menores, al estudiar los diagramas de Pourbaix del sistema y dando los primeros indicios hacia el cambio de microestructura.

Por otro lado, a través del estudio electroquímico realizado, en el baño de cromo estándar (250/2.5 g/L para $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) a 30, 40 y 50° C respectivamente, fue posible al involucrar la formación de una capa de óxido de hierro (Fe^{2+} y Fe_2O_3), permitiendo con ello la observación de picos catódicos, en la zona de desprendimiento de hidrógeno (H_2) además, fue posible encontrar diferentes fenómenos, acordes con la literatura, como la desorción de oxígeno, adsorción de policromatos, formación y disolución de la capa catódica y el desprendimiento de H_2 , todos previos a la obtención del depósito de cromo. Con respecto al incremento de la temperatura, ésta modifica

significativamente los procesos que interactúan en la formación de la capa de Cr_2O_3 , además de permitir la formación de un proceso catódico en altas temperaturas ($>40\text{ }^\circ\text{C}$) y fue adjudicado a un proceso de adsorción de protones (H^+), por lo que el cambio morfológico es atribuido principalmente por este último proceso, el cual se lleva a cabo conjuntamente al depósito de cromo modificando o inhibiendo parcialmente el crecimiento de los núcleos cristalinos del depósito.

ABSTRACT

This project studies the change of microstructure features of the hard chrome, from an equiaxial morphology type below 40 °C, toward a columnar type over the same temperature. Both microstructures conforms to the electrodeposition, as a result of temperature change of work, $\cong 55^{\circ}$ C (1) and it's possible to obtain favorable physicochemical properties in the deposit, for example, higher hardness (> 1000 HV) and low coefficient of friction (<0.2 on steel) (2), when it has a columnar microstructure and as a result of the change "uncontrolled" of the deposition temperature, the morphological change towards equiaxial type, causes deviations in the properties that may or may not be favorable to the

For this research, firstly a thermodynamic focus is presented, in function of the increment of the temperature, 25, 30, 40 y 50° C respectively, finding the main species and its chemical equilibrium, of which it must leave the electrochemical reduction. In this thermodynamics part was found to dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) and acid dichromate ion (HCrO_4^-), as the main species with 95 and 5 % respectively of the predominance of existence, this in wide pH (0-7), and from this latter value, both species are transformed by deprotonation and formation of the chromate ion (CrO_4^{2-}), without apparent change in the temperature change, however, it is possible to find significant changes in the prevalence of species of trivalent chromium (Cr_3^+ y Cr_2O_3), increasing the presence of chromium oxide (Cr_2O_3) toward smaller pH and giving evidence, of a chemical modification because of a greater presence of this oxide by increasing the temperature, causing with it the formation of columnar microstructure.

On the other hand, through the electrochemical study performed, in the chrome plating on the standard (250/2.5 g/L for $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) at 30, 40 y 50° C respectively, it was possible to involve the formation of a layer of iron oxide (Fe^{2+} and Fe_2O_3), allowing with it, the electrochemistry observation of the cathodic peak, on the area of detachment of hydrogen (H_2) also, it was possible to find different phenomena, chords with the literature, such as oxygen desorption, polychromatic adsorption, formation and disintegration of the cathode layer and the detachment of H_2 , all prior to obtaining the chromium deposit. With respect to temperature increase, this modifies the processes significantly that interact in the formation of Cr_2O_3 layer, besides of allows the formation of a cathodic process at high temperatures (>40 °C) and it was awarded an adsorption

process proton (H^+), so that morphological change is attributed mainly by the last process, which is carried out jointly to the chromium deposit, modifying or inhibiting partially the growth of crystalline nuclei of the deposit.

INTRODUCCIÓN

La utilización de los electrodepositos ha tenido una gran aceptación por parte de la industria, debido a la reducción de costos y pérdidas de piezas que constantemente están bajo la influencia del desgaste, tanto por la abrasión mecánica como también por el ataque químico de sustancias corrosivas (3). Estas piezas pueden ser protegidas por la aplicación de recubrimiento metálico, del cual se aprovechan sus propiedades físico-químicas, como su dureza, ductilidad, resistencia a la corrosión y a la abrasión, conductividad tanto térmica como eléctrica y sobre todo su apariencia (3; 4; 5).

La forma de llevar a cabo estos recubrimientos, es mediante la aplicación de una corriente eléctrica ó diferencia de potencial, a través de una solución que contiene sales de cromo hexavalente y con ello, promover su reducción electroquímica, hacia su estado basal o metálico, por lo que precipitan en pequeños núcleos cristalinos, en la superficie de la pieza o cátodo, además, este procedimiento es recomendado por costos o por razones estructurales, modificando las características del material base, principalmente resistencia a la corrosión, dureza y apariencia (6; 7).

Entre los metales más utilizados para este tratamiento superficial, se tienen a los recubrimientos de cobre, níquel, estaño, molibdeno y cromo, entre otros más. Este último es ampliamente utilizado ya que puede ser, tanto estético con espesores de 0.13 hasta 2.5 μm con recubrimientos previos de cobre y/o níquel, como también, funcional con espesores de hasta 500 μm sin necesidad de recubrimientos previos, ambos aprovechando sus propiedades intrínsecas (3). La utilización de dicho espesor es dependiente de la aplicación deseada y es de suma importancia, el control estructural del depósito en la aplicación.

Por ello, este trabajo está centrado en la microestructura de los electrodepósitos de cromo funcional, en dos estudios fundamentales, el primero es concerniente con la química de la solución y el efecto de la temperatura en ella, siendo la temperatura de depósito, la responsable de los cambios en la microestructura del depósito (5; 8; 9).

El segundo estudio está ligado a las reacciones electroquímicas, involucradas con la formación de los primeros núcleos cristalinos del depósito, además de las etapas previas, en función del cambio de temperatura (30, 40 y 50° C respectivamente) y así

atribuir el cambio microestructural a algún proceso electroquímico, dando con ello la pauta hacia mejoramiento del depósito al inducir un control morfológico.

HIPÓTESIS

Si el aumento de la temperatura (30, 40 y 50° C respectivamente) en el baño de cromo estándar (250/2.5 g/L para CrO₃/H₂SO₄), provoca el cambio de microestructura en el depósito (equiaxial a columnar), además de aumentar el desprendimiento de hidrógeno y disminuir con ello su eficiencia de corriente (30 a 18%), será posible adjudicar este cambio morfológico, al proceso de reducción de protones, al contemplarlo como un inhibidor de la formación del depósito.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la temperatura en el baño de cromo estándar, mediante un estudio termodinámico y otro electroquímico, con el objeto de identificar los procesos electroquímicos que involucren la formación del depósito y analizar si existen cambios evidentes, en el tipo de nucleación como consecuencia del incremento de la temperatura y que dé como resultado, el cambio de microestructura que presenta el cromo duro.

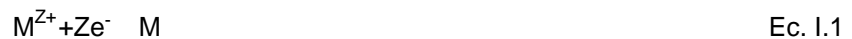
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Estudiar el efecto del incremento de la temperatura (30, 40 y 50° C respectivamente), mediante un estudio termodinámico del sistema de cromo hexavalente, involucrando las posibles etapas hacia la formación del depósito.
- b) Identificar los procesos electroquímicos involucrados con la obtención del depósito de cromo, haciendo uso de la técnica de voltamperometrias cíclicas y evaluar la influencia de la temperatura en la solución de cromo duro.
- c) Estudiar el comportamiento del sistema electroquímico, mediante el incremento del potencial aplicado en cronoamperometrías y evaluar el efecto de la temperatura en la zona de obtención del depósito de cromo.
- d) Identificar el tipo de nucleación en el depósito de cromo, a 30 y 50° C respectivamente, con el propósito de encontrar diferencias notorias, debido a las microestructuras encontradas a esas temperaturas.

CAPITULO I.- ENFOQUE TEÓRICO

I.1.- QUÍMICA DEL CROMO

La electrodeposición de metales es un proceso, que involucra la reducción electroquímica de sales metálicas, mediante el paso de corriente eléctrica a través de un electrolito. Estas son reducidas mediante la aceptación de electrones, provenientes del material electrónico en la interface electrodo-electrolito, para después precipitar sobre el electrodo, siempre y cuando las condiciones energéticas sean favorables. La reducción de estas especies en solución, involucrando un número de electrones intercambiados (ze^-), es representada en forma general de la siguiente manera:



Los metales más comunes en el proceso de electrodeposición son: Ni, Cd, Zn, Sn, Co y Cr, entre otros (8). Estos proveen un acabado estético, además de aprovechar su propiedad resistiva contra la corrosión y es posible la restauración de superficies desgastadas resultando así, en beneficios económicos por recuperación de piezas. Entre estos metales, el cromo destaca en estas propiedades, además de poseer un acabado brillante y de ser ampliamente utilizado en aleaciones, para mejorar sus características como en el acero inoxidable (10). Comúnmente, el Cr metálico es observado de la siguiente manera, Fig. I.1.



Fig. I.1.- Imagen del cromo metálico.

Este metal fue descubierto por Nicolás Louis Vauquelin en 1779 en Siberia, donde fue conocido inicialmente como Plomo rojo. De este mineral llamado *crocoite*, $PbCrO_4$, se obtuvo el trióxido de cromo (CrO_3) ó *Chroma* en 1798, mediante la reducción con ácido clorhídrico (HCl) a alta temperatura (11; 12):

El cromo (VI) es altamente oxidante y existe en especies oxo como CrO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y CrO_2Cl_2 (12). El primero de estos, el trióxido de cromo (CrO_3) es uno de los óxidos más importantes en la industria del cromado, ya que se utiliza en las disoluciones para los electrodepositos. Este CrO_3 es un sólido cristalino de color rojo y es conocido comúnmente como ácido crómico (H_2CrO_4) ó anhídrido ácido de cromo debido a su gran higroscopicidad, su solubilidad en agua varía de 61.7% en 0 °C hasta 67.5% en 100 °C (13).

La configuración electrónica establecida para el cromo es $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5$ y $4s^1$, donde se favorece el arreglo $3d^4$ y $4s^2$ debido al incremento en la estabilidad energética. Los estados de oxidación pueden resumirse en la siguiente Tabla I.1 (13)

Tabla I.1.- Estados de oxidación del cromo.

Estado de oxidación	Especies comunes	Estado de oxidación	Especies comunes
Cr^{2-}	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrF}_3, [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{complejos}$
Cr^-	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$		
Cr	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	Cr^{4+}	CrO, CrF_4
Cr^+	$[\text{Cr}(\text{bipyridyl})_3]^+$	Cr^{5+}	CrF_5
Cr^{2+}	$\text{CrO}, \text{CrF}_2, \text{etc.}$	Cr^{6+}	$\text{CrO}_3, \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, [\text{CrO}_4]^{2-}$

El cromo en su forma metálica, puede ser disuelto en algunos ácidos, tales como el HCl y el ácido sulfúrico (H_2SO_4), pero no en otros ácidos como el nítrico (HNO_3) y el ácido fosfórico (H_3PO_4) (13), debido a la interacción molecular con los iones de estos, llevándose a cabo una reacción y formación de una capa estable de óxido sobre la superficie del mismo, protegiéndolo así de la continua corrosión.

Aunado a lo anterior, es común la obtención de los depósitos de cromo en la industria de la galvanoplastia, ya que con ello es posible la protección de piezas contra el desgaste mecánico, debido a su bajo coeficiente de fricción (0.2 sobre acero) (2), protección contra la corrosión, tanto por su capa de óxido estable en la superficie del cromo (14), como por su característica morfológica, la cual puede o no ser de carácter microporoso (8), además de otras características que se mencionarán más adelante.

Como aporte general, se tienen en la siguiente Tabla I.2, algunas de las propiedades del cromo, donde podemos observar que éste, tiene un alto punto de fusión, por lo que lo hace resistente a altas temperaturas (15), tiene tres estados principales de oxidación, además de los ya mencionados como complejo (13), la estructura cristalográfica predominante es la cubica centrada en el cuerpo (BCC) y puede cambiar a hexagonal compacta (HCP) en ciertas condiciones de proceso.

Tabla I.2.- Propiedades del cromo (15).

Propiedad	Valor	Unidades
Número atómico	24	
Masa atómica	51.996	g·mol ⁻¹
Electronegatividad de Pauling	1.66	
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	
Punto de fusión	2130	° K
Punto de ebullición	2945	° K
Densidad a 293° K	7.19	g·cm ⁻³
Volumen molar	7.23	cm ³
Conductividad térmica a 300 °C	93.7	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Coefficiente de expansión térmica lineal	6.2x10 ⁻⁶	K ⁻¹
Resistividad eléctrica a 273 °C	12.7x10 ⁻⁸	Ω·m
Susceptibilidad de masa magnética	+4.45x10 ⁻⁸	Kg ⁻¹ ·m ³
Modulo de elasticidad	279	GPa
Modulo de rigidez	115.3	GPa
Modulo de volumen	160.2	GPa
Radio de Poisson	0.21	GPa
Estructura cristalográfica	BCC	
Parámetro de red "a"	0.288-0.2884	nm
Estados de oxidación más estables	+6, +3, +2	

I.2.- SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA DEL CROMO

La utilización del Cr en los electrodepositos empezó a partir del año 1850, cuando Antón Geuther (11) lo pudo depositar exitosamente de una solución electrolítica de CrO_3 ; sin embargo, diversos investigadores han encontrado este proceso extremadamente difícil pero no imposible, su dificultad radica en que el proceso no es selectivo, involucrando diferentes especies en la solución (16), además de considerar diferentes etapas intermedias (17) y que necesita dos ó tres veces más densidad de corriente que otros metales, ya que necesita 6 electrones para lograr reducirlo del CrO_3 , hasta su estado metálico, en comparación con otros metales como el Zn, Ni, Sn, Au y Ag (11). Esto ocasiona una gran pérdida de energía, además de obtenerse el desprendimiento hidrógeno durante el proceso, por lo cual disminuye la eficiencia de corriente del sistema (12). Este electrodeposito fue viable al incluir otras especies en la solución y no fue hasta 1924 a 1926 donde Colín G. Fink y Charles H. Eldridge (14; 18) introdujeron el H_2SO_4 , como uno de los mejores catalizadores, que permitía la reducción directa del cromo hexavalente hacia su estado metálico. Esto último se postuló en una relación $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 100/1 y una concentración de CrO_3 de 250g/L (18) ya que se podría obtener un depósito de cromo con un acabado estético del mismo. A menudo, esta relación es tomada como una base de referencia, para encontrar mejores condiciones de depósito.

Según la literatura (16; 13), éste CrO_3 en la solución acuosa, forma al ión cromato (CrO_4^{2-}) por encima de un pH 6, a los iones cromato ácido (HCrO_4^-) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en equilibrio por debajo de éste valor hasta un pH 2, como dependencia de la concentración y en valores de pH menores a la unidad, la especie predominante es el H_2CrO_4 . Los equilibrios químicos que involucran a estas especies de Cr son las siguientes (13):



La presencia del H_2SO_4 en la solución, toma un papel de catalizador teniendo un efecto despreciable en los equilibrios antes mencionados (19; 20; 21) y Tamás Radnai y col. (22) han encontrado en un estudio por difracción de rayos X de la solución, que

no existen diferencias significativas, entre la concentración de los iones di y tricromatos en solución, concluyendo con ello, el considerar solamente el 100% para el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Esto último, es una gran aportación a la investigación del cromado, ya que simplifica el tratamiento analítico de la solución, siempre y cuando se considere una relación 1:1 de los policromatos en la concentración antes mencionada (250/2.5 g/L para $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).

I.2.1.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS BAÑOS DE CROMADO

Sobre esta solución de referencia (250/2.5 g/L para $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) el cual, es conocido también como baño convencional y de él se derivan otras soluciones como el de catalizador único, el autoregurable, el de mezcla catalítica de alto desempeño, entre otras más (1; 23). Estos baños de Cr difieren en composición al del convencional y por mencionar algunos ejemplos están:

- Los baños de catalizador único, son de los más comunes en las industrias galvánicas y son similares al convencional ya que utilizan al H_2SO_4 como un único catalizador y una relación de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ entre 75/1 y 200/1 teniendo una concentración desde 150 hasta 400 g/L de CrO_3 .
- Los de mezcla catalítica mejoran el brillo del depósito y contienen más de un catalizador, los más utilizados son las sales de flúor como el H_2SiF_6 y al mismo H_2SO_4 .
- Los autoregurables, deben su nombre a que ajustan la correcta concentración a una temperatura determinada, su composición es una mezcla de CrO_3 , SrSO_4 , K_2SiF_6 , entre otros compuestos.

Dependiendo de las condiciones, a las que está expuesta la pieza a recubrir, será necesario un recubrimiento funcional, en el cual se aprovecha las propiedades mecánicas del recubrimiento, o solamente un recubrimiento decorativo, lo cual implica la utilización de un recubrimiento con buen acabado superficial (3). A continuación se detalla aún más, el recubrimiento de cromo en estas dos áreas.

- En los **recubrimientos con aplicaciones decorativas**, el acabado final es primordial, buscando obtener el mayor índice de

reflectancia, además de prever la corrosión del metal base. Estos depósitos son comunes en aplicaciones de hardware, mobiliario de decoración, adornos ó utensilios de uso común, partes automovilísticas de decoración, entre otras más.

Para su obtención es necesario un depósito tanto de Cobre (Cu) como de Ni, previo a una capa delgada de Cr que oscila de 0.13 a 1.30 μm de espesor (3). Para este tipo de cromado, es necesaria la utilización de disoluciones concentradas, debido a la necesidad de tener un depósito uniforme como resultado de la constante presencia de especie de cromo, en la cercanía de la pieza a recubrir. Un baño de cromo ejemplo, para éste tipo de aplicaciones, está compuesta por una relación de 300/3 g/L para $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3).

- Los **recubrimientos funcionales** son más comunes en la industria en general, debido a que proveen resistencia tanto a la corrosión como al desgaste por abrasión, resistencia a altas temperaturas y con éste tipo de electrodepositos, es posible la restauración de piezas desgastadas, debido a que su espesor puede variar de 2.5 hasta 500 μm (3), contrario a los electrodepositos decorativos, como ya se mencionó.

Por lo anterior es común su aplicación en piezas de maquinaria pesada tales como cilindros hidráulicos, pistones neumáticos y en piezas de motor a combustión interna, etc., Estos depósitos también difieren de los decorativos ya que se lleva a cabo sobre la pieza sin necesidad de un recubrimiento previo. Los baños de cromo duro, como también son conocidos, deben tener concentraciones bajas o diluidas, ya que es de gran importancia, el control de la velocidad de depósito conforme a la imposición de la densidad de corriente. Una solución que representa a estos electrolitos es el mismo baño convencional ya mencionado, con una relación de 250/2.5 g/L para $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3).

En forma general, para la obtención de un electrodeposito de cromo, la pieza con un previo acondicionamiento de pulido y limpieza, debe estar sumergida en una

solución acuosa que contenga la concentración deseada para una determinada aplicación. Para permitir el paso de la corriente eléctrica a través del electrolito, es necesario un ánodo insoluble como lo es el Pb con estaño y antimonio (comúnmente Pb+7%Sn+6%Sb), a una relación cátodo/ánodo por encima de 1.5/1 (14). Se realiza una electrolisis anódica de 55 A/dm² por 15 s para provocar un activado superficial de la pieza (4) y posteriormente formar el depósito. La aplicación de la densidad de corriente catódica y la temperatura pueden dar las características mostradas en la siguiente Fig. I.2 (1).

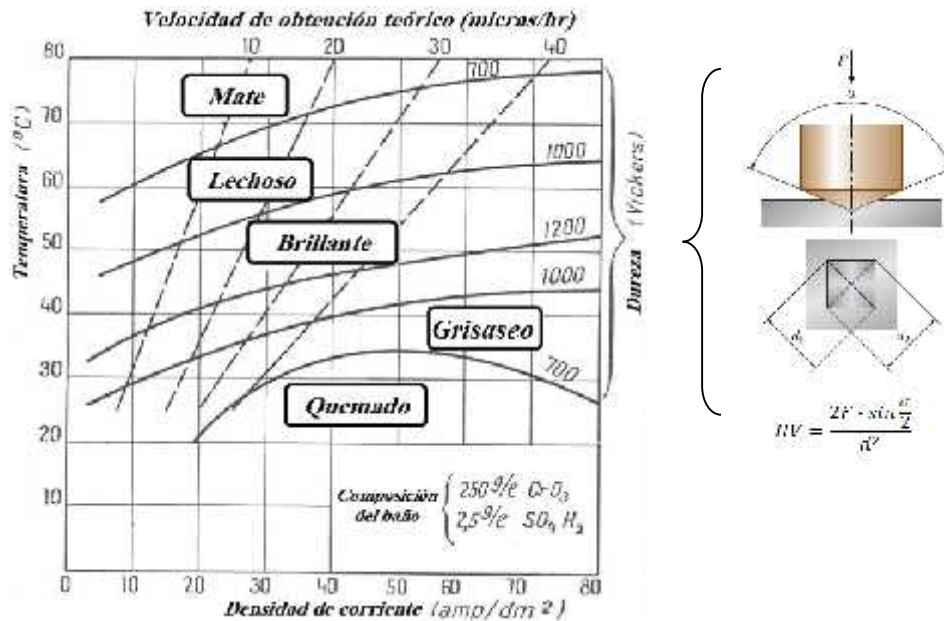


Fig. I.2.- Apariencia, dureza y velocidad de depósito en función de la densidad de corriente y la temperatura de operación (1).

Aunque las características de los electrodepositos de cromo, obtenido del baño convencional (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄), son bien conocidas a determinadas condiciones de temperatura y densidad de corriente (24), tanto sus propiedades mecánicas como la dureza, como también sus características microestructurales, tales como tamaño y forma de grano, microfisuras y microestructura, son dependientes de los parámetros de operación (4; 23) y es necesario su correlación, con el fin de encontrar mejoras en su proceso, en diferentes aspectos como lo es, el aumento de eficiencia de corriente, modificación de la composición del baño y hasta la búsqueda de nuevos depósitos que compitan con las características del mismo.

I.3.- PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL DEPÓSITO DE CROMO DURO

El depósito de cromo duro, el cual es tomado como referencia, es obtenido con una densidad de corriente de 40 A/dm² y una temperatura alrededor de 50 °C. Este depósito tiene la característica de poseer un acabado brillante según su reflectividad como propiedad óptica inherente al recubrimiento, su alto porcentaje de reflexión de la luz está por encima del 60% (25), posee una dureza cercana a 1000 unidades de dureza Vickers (HV₁₀₀) sobrepasándolo, el cuarzo y por supuesto el diamante (1). A menudo es relacionado con una alta resistencia al desgaste con pruebas tribológicas, en donde se induce un deterioro por fricción debido a una carga determinada, su coeficiente de fricción es de 0.2 utilizando un balín de acero con carga de 150 Kg·m·s² (2) y la cantidad de masa retirada es de 0.9x10⁻³ mg (26). Tiene una eficiencia de corriente menor al 20%, de acuerdo con la Ley de Faraday expresada en la siguiente Ec. I.6, considerando la diferencia en masa de la pieza (W_m), entre la cantidad teórica de Cr transformado con una cantidad de corriente (i_m), un tiempo determinado (t) e involucrando 6 electrones transferidos (8).

$$\% = \frac{W_m}{\left(\frac{i_m W_{Cr} t}{6F}\right)} \times 100 \quad \text{Ec. I.6}$$

Normalmente, su densidad aparente tiende a ser menor que lo reportado en la Tabla I.2, aproximadamente 5.8 g·cm⁻³, esto debido a la presencia de porosidad y microfisuras en el depósito que de alguna manera comprometen la integridad del depósito y por tal motivo, su espesor debe ser alto (de 2.5 hasta 500 μm) (24). En la literatura (27; 28) se menciona que el surgimiento de estos defectos de depósito, son resultado del relajamiento de esfuerzos de tensión (debido a la interacción entre las diferentes estructuras, tanto del sustrato como del depósito) y su valor disminuye debido a la formación de depósito en la fisura y del esfuerzo por compresión que esto provoca. Como consecuencia de este fenómeno, los valores de estrés disminuyen inversamente con el espesor del recubrimiento, aunque también se ha considerado la existencia de una transición de estructura cristalina, que cambia de HCP (β-Cr) con alto contenido de hidrógeno incorporado en la red, hacia una estructura BCC (α-Cr) que lo contiene en forma residual, provocando un cambio de volumen y por supuesto también en su densidad aparente (29).

La Fig. I.3 muestra micrográficas ópticas del recubrimiento de Cr duro obtenidas en las condiciones antes mencionadas, este muestra la propagación y presencia de las microfisuras a la largo del depósito.

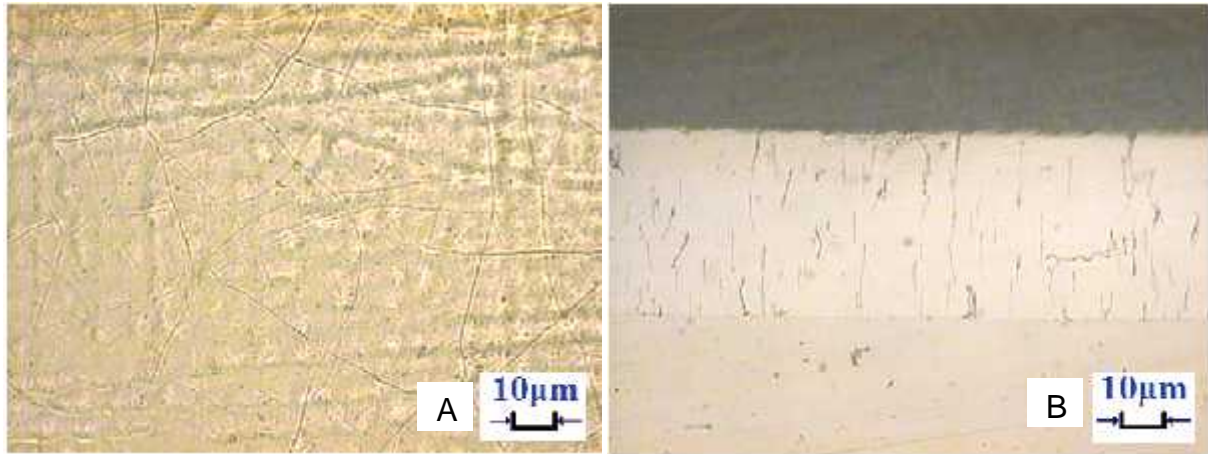


Fig. I.3.- Depósito de Cr duro con un espesor aproximado de 35µm obtenido con 250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄, 40 A/dm² y 50 °C, micrográficas a 1000X de la superficie (A) y del corte transversal (B) del depósito.

De acuerdo con la teoría de deformación plástica de Pangarov y col. (30; 31) el plano preferencial cristalográfico presente en el depósito de Cr duro debiera ser (111), debido a que el depósito de Cr es obtenido con altos valores de potencial y una gran concentración superficial, lo que resulta en cambios estructurales de los electrodepósitos, ellos han encontrado que el trabajo de formación para diferentes planos cristalino, está directamente relacionado con la concentración superficial, , lo que ellos llaman sobresaturación (30). A continuación se muestran algunas comparaciones, entre los trabajos de formación para diferentes planos cristalográficos, como referencia, una baja sobresaturación corresponde con un bajo potencial de depósito, baja densidad de corriente, buena agitación y alta temperatura del electrolito (30).

a) Para una baja sobresaturación

$$W_{(111)} > W_{(112)} > W_{(100)} > W_{(110)} \quad \text{Ec. I.7}$$

b) Para una alta sobresaturación

$$W_{(111)} < W_{(112)} < W_{(100)} < W_{(110)} \quad \text{Ec. I.8}$$

Sin embargo, experimentalmente en la formación del depósito ocurren una serie de complicaciones como lo son, que al formarse y al crecer el núcleo cristalino, éste tiene una distribución de orientaciones al azar que, en el macrodepósito no es posible observar ninguno de ellos, pero si un registro del promedio de su distribución. Por lo anterior y debido a que el depósito se obtiene a una temperatura alta bajando la intensidad de sobresaturación, el plano preferencial cambia a (110). Los planos encontrados en el depósito de Cr duro se muestran en el siguiente difractograma (Fig. I.4), de acuerdo con datos reportados por Durut y col. (4), además se ha encontrado el plano (222) por encima de 130° (32).

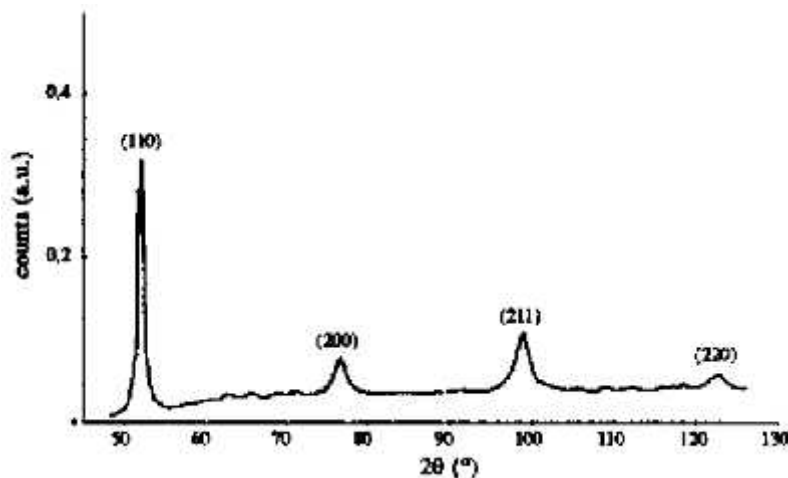


Fig. I.4.- Planos de difracción cristalográfica del depósito de Cr duro (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 40 A/dm² y 50° C) (4).

El tamaño de los granos que conforman al depósito ha sido estimado en el orden de 10 a 20 nm de longitud. Para ello es posible hacerlo mediante el uso de los planos cristalográficos que dan como consecuencia, al anterior diagrama de difracción. El tamaño del dominio es inversamente proporcional a la anchura del pico máximo a la mitad (FWHM) según la siguiente relación de Scherrer, donde λ y θ son la longitud de onda incidente y el ángulo de difracción Bragg respectivamente, el valor de 0.9 es un factor de de proporcionalidad que involucra la forma de dominio ó CDD (33):

$$Tg = \frac{0.9}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. I.9}$$

Estas propiedades intrínsecas del depósito de cromo, son determinadas por la microestructura (6) y es de suma importancia su control ya que puede repercutir en cambios que puede ser desfavorables y comprometer a la pieza recubierta (8).

I.3.1.- MICROESTRUCTURA DEL DEPÓSITO Y TEORÍAS DE SU FORMACIÓN

Se ha encontrado que los granos que conforman al depósito de cromo, dan una microestructura del tipo columnar, ésta es asociada a un crecimiento perpendicular al metal base y su observación mediante técnicas metalográficas es difícil, debido a su alto índice de reflexión, además de sus dimensiones nanométricas. Bergenstorf y col. (32) obtuvieron la siguiente Fig. I.5, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de campo claro de la interface sustrato-depósito, donde se observa la forma orientada de los granos del depósito de Cr. En ésta interface coexiste la fase de cromo y la del sustrato y es en ésta zona, en donde se forman los primeros núcleos cristalinos del depósito.

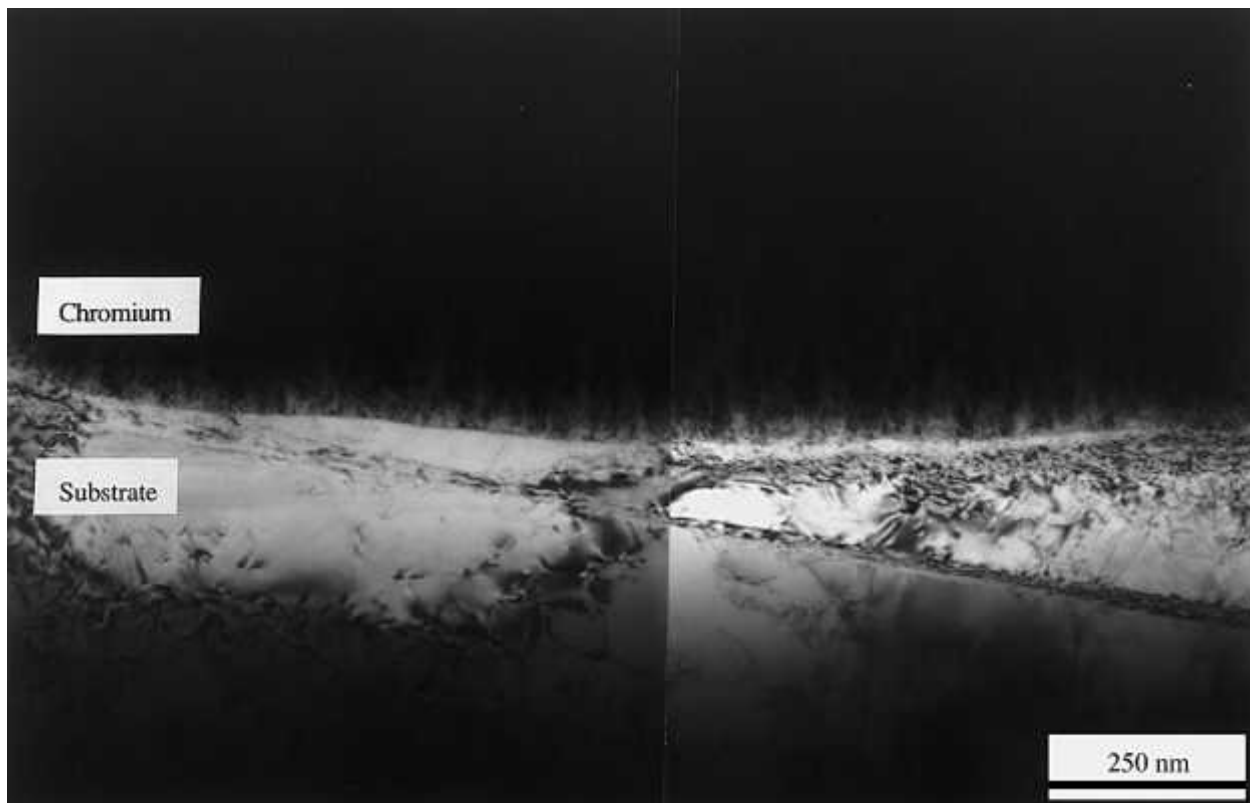


Fig. I.5.- Imagen XTEM de campo claro de la interface Cr/sustrato (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 40 A/dm^2 y 50° C) (32).

Existen diferentes teorías con respecto a la formación de este tipo de microestructura, las cuales podrían ser contradictorias, hasta cierto punto, sin embargo están son validas en diferentes condiciones de operación. A continuación expondremos algunas de estas teorías y al final haremos una conclusión de las mismas.

a) **René Winand** (34) reporta que este tipo de crecimiento cristalino, es correspondiente a una alta intensidad de inhibición superficial y alta velocidad de nucleación del depósito y su formación es considerada como una nucleación en dos dimensiones (2D) ya que es formada por capas de depósito. Ésta nucleación es definida como la creación de una nueva fase sobre el electrodo, debido a la formación de un agregado ó clúster de átomos suficientemente grande, como para ser considerado un núcleo estable para la nueva fase cristalina y sirve de centro de propagación para la nueva fase metálica.

La inhibición presente en este proceso de depósito de cromo, podría ser adjudicado a la presencia de sustancias tales como, hidróxidos (OH^-) que se adsorben en la superficie del sustrato y a los protones atómicos (H) que son adsorbidos tanto en la superficie del electrodo, como en el depósito mismo de cromo, esto en forma de inclusiones, hidruro de cromo (CrH) (35). Un diagrama simplificando las diferentes posibilidades de crecimiento morfológico, de los electrodepositos es mostrada en la siguiente Fig. I.6 (34), en función de la intensidad de inhibición y de la velocidad de nucleación, éste último afectado por la densidad de corriente y la concentración del metal a electrodepositar. *En este diagrama, es posible observar un cambio de microestructura columnar de campo orientado hacía una microestructura del tipo dispersión desorienta, por el incremento en la inhibición superficial del electrodo o en otras palabras, cuando la velocidad de nucleación aumenta o cuando existe una gran inhibición superficial, es posible el cambio del tipo de nucleación en dos dimensiones (2D) a tres dimensiones (3D), modificación de la morfología orientada a una desorientada o también, es posible encontrar arborescencia en el depósito.*

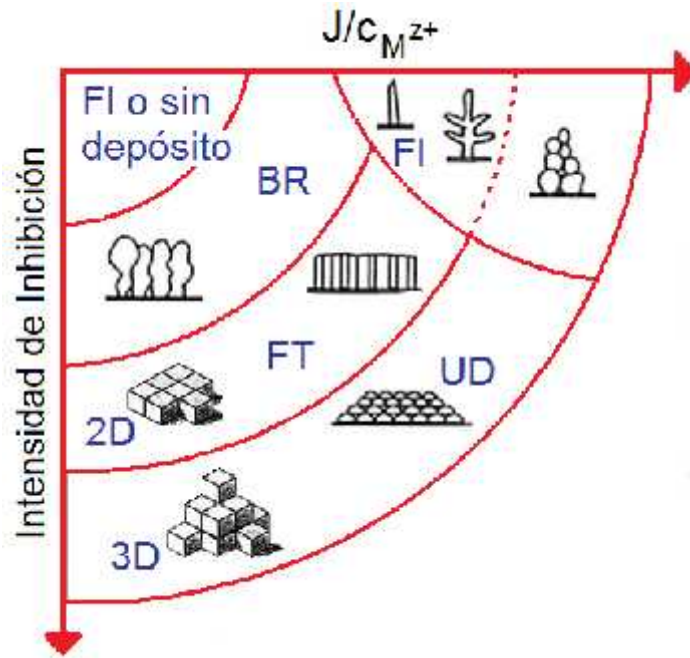


Fig. 1.6.- Diagrama simplificado de los diferentes tipos de crecimiento de depósito. Tipo cristal aislado de campo orientado (FI), Tipo de reproducción de la orientación del sustrato (BR), Tipo textura ó morfología de campo orientado (FT) y Tipo de dispersión desorientada (UD) (34).

b) **H. Fischer** (36), propone la utilización de diferentes inhibidores los cuales, son adsorbidos preferentemente en los defectos puntuales en la red cristalina, como los llamados sitios de tornillo (screw) ó en los límites intergranulares del sustrato y como consecuencia, la fuerza de anclaje resultante de las contribuciones de los átomos inmediatos, disminuye significativamente permitiendo así, el aumento de la velocidad de nucleación y crecimiento del depósito, a partir de la vecindad de estos inhibidores. *Este aumento de la nucleación, gracias a la presencia de los inhibidores, limitan el crecimiento lateral del núcleo cristalino en 3D y puede permitir el crecimiento por bloques en forma perpendicular, asemejando una nucleación en 2D, pero lo correcto es el considerarlo como un crecimiento capa por capa o de bloques como ya se mencionó.*

Lo anterior indica, que ambas microestructuras son llevadas a cabo con una nucleación en 3D, con la diferencia de que al incrementar la intensidad de la inhibición, la velocidad de nucleación aumenta, es posible el cambio de microestructuras y la

clasificación de Winand (34) debería tomarse como una referencia sujeta a consideraciones de operación y de naturaleza del metal a depositar.

I.4.- ELECTROQUÍMICA DEL CROMO DURO

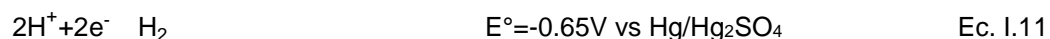
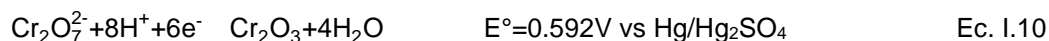
Debido a que esta solución electrolítica de cromo (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), es la base de referencia para todos los baños de cromado, desde su creación ha sido de gran importancia tanto de carácter tecnológico como científico, el conocer y entender el mecanismo de depósito. Esto, con el fin de modificarlo y promover mejoras en el recubrimiento metálico, como el aumento en la eficiencia de corriente, así como en sus propiedades que lo caracterizan.

Existen pocas teorías al respecto (4; 17; 37; 38), debido a que han encontrado diversas etapas intermedias y su mecanismo no ha sido esclarecido hasta el momento, aunado a esto, la poca reproducibilidad de los experimentos electroquímicos han desviado el interés hacia otras alternativas para formar los recubrimientos (11).

Los primeros trabajos publicados al respecto, estaban basados en estudios de polarización a corriente constante y mediante microscopía óptica. J. C. Saiddington (39) pudo distinguir 5 rangos de potencial en que se llevaba a cabo los siguientes procesos:

Rango (i). Partiendo del potencial de reposo +0.442 V vs Hg/Hg₂SO₄ hasta la evolución de hidrógeno en un potencial aproximado de -1.15 V, no se observó ningún cambio significativo en la curva de polarización, Fig. I.7. El cargado de la doble capa ocurre en este rango de potencial ya que es dependiente del material y del tratamiento que recibe la superficie del electrodo.

Rango (ii). Por encima de -1.15 V se manifiesta la evolución de hidrógeno, mediante la presencia de burbujas y reducción simultánea de Cr(VI) a Cr(III). Su respuesta es dependiente de la concentración del catalizador y es manifestada por cambios en la evolución de hidrógeno, debido a la presencia de una capa de óxido amorfa en la superficie del electrodo, esta capa es correspondiente con el óxido de cromo (Cr_2O_3). Las reacciones electroquímicas asociadas a estos procesos son:



Rango (iii). Este rango de potencial es caracterizado por la formación de esta capa amorfa visible (Cr_2O_3), bajo microscopio en la superficie del electrodo y es precedido por la evolución de hidrógeno según las ecuaciones anteriores. Su naturaleza ha sido discutida ya que puede contener trazas del material del sustrato, iones tanto del catalizador como de especies de Cr prevaleciendo el Cr_2O_3 . Su observación depende en gran parte de la densidad de corriente que se utilice, ya que es necesario un aumento en el pH superficial como resultado del consumo de protones.

Rango (iv). Este rango de potencial, es atribuido a una serie de transformaciones interfaciales, debido a la formación, crecimiento y disolución de la capa de óxido amorfa, hacia una capa coloidal incrementando la viscosidad en la vecindad del electrodo para así, limitar la movilidad de los protones en vías de su reducción y crear las condiciones favorables para la formación del depósito. Esto crea una disminución en la corriente catódica debido a una inhibición parcial de la Ec. I.11.

Rango (v). Por último, en este potencial se lleva a cabo la electrodeposición del cromo con reacciones simultáneas de la reducción del Cr(VI). El inicio de su formación está asociado con la inhibición total de la reducción de protones, durante un lapso de tiempo casi imprescindible y dependiente de las condiciones de operación, tal como la concentración del electrolito. Este proceso de reducción de protones podrían estar ocurriendo en el depósito mismo en menor velocidad y presentarse en forma de hidruros de Cr, produciendo un alto estrés por tensión, además de la necesidad de la presencia del catalizador para reducir la capa viscosa hacia el estado metálico. La obtención del depósito ha sido postulada mediante la siguiente Ec. I.12, debido a la utilización de trazadores en la solución de cromo estándar (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), sin embargo solo ha sido tomada como una teoría para minimizar la complejidad del sistema electroquímico (39).



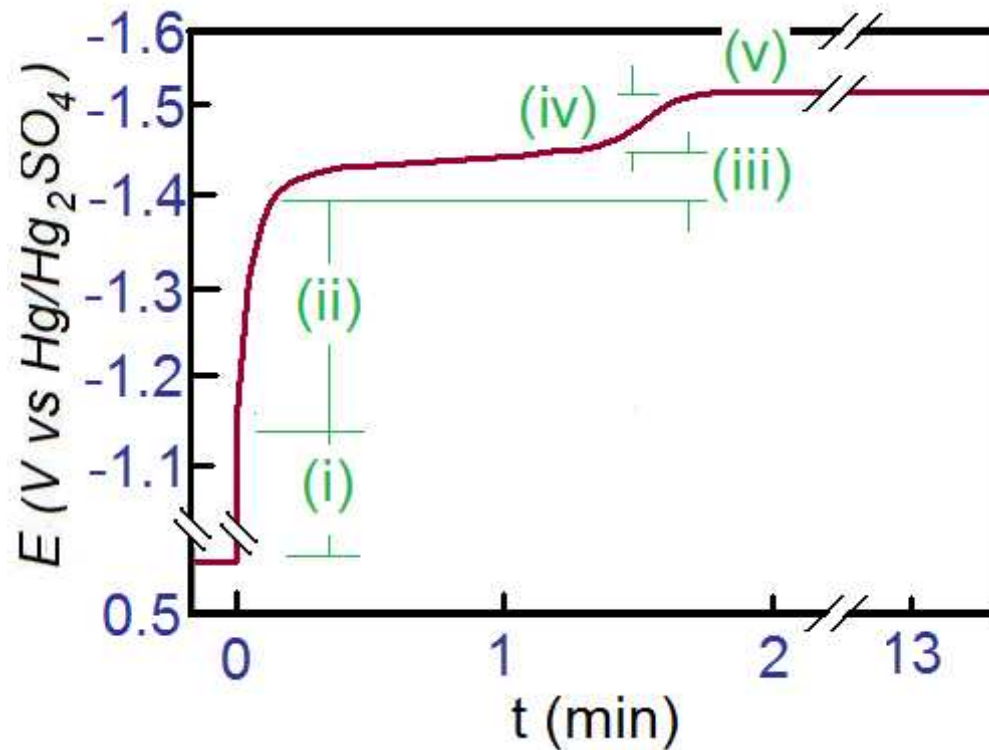


Fig. I.7.- Curva de polarización sobre un electrodo de Fe en la solución de cromo, 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a $22 \text{ A}/\text{dm}^2$ y 50°C (39).

Hasta el momento, se había encontrado las etapas principales, antes de la formación del depósito y con ello sobresalía una etapa previa al recubrimiento, la formación de una capa catódica compuesta de óxidos de cromo y que se localizaba en la interface electrodo/electrolito además, del hecho de que existía una inhibición total de la evolución de hidrógeno, al comienzo de formación del depósito y que no había sido considerado previo al trabajo de J. C. Saiddington (39).

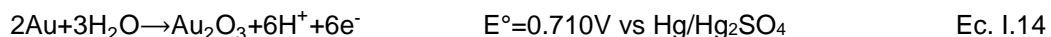
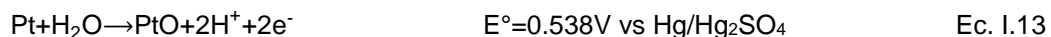
I.4.1.- MECANISMO DE REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA

Para los años 80's, ya los investigadores habían aceptado la existencia de ésta capa catódica, previo a la formación del depósito y aún se discutía sobre el papel que otorgaba el catalizador en el proceso de mismo. ¿Por qué no se podía obtener el depósito de Cr, sin la presencia del catalizador?

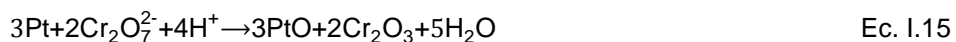
Se ha mencionado en la literatura (35; 40) que los sulfato (SO_4^{2-}), penetran la capa de óxido modificando su estructura, hasta el punto en que el depósito es posible. Estos pueden provocar su disolución parcial hacia el electrolito, formando al H_2CrO_4 y H_2SO_4 , además de que estos iones pueden limitar el crecimiento de la capa catódica, facilitando la formación del depósito.

Su papel como catalizador no ha sido esclarecido hasta la fecha, sin embargo, unos de los trabajos más sobresalientes al respecto, fue realizado por James P. Hoare (17; 41) quién propuso un posible mecanismo de electrodeposición para el cromo duro (mostrado en el siguiente apartado) y que hasta la fecha se ha tomado como punto de partida para las actuales investigaciones. Los procesos electroquímicos que proponen en este mecanismo son:

✧ Inicialmente, los altos valores anódicos en el potencial de reposo del sistema, son debido a una fuerte oxidación superficial del electrodo, formando así una capa mixta de óxidos hidratados en la vecindad del sustrato. Sus investigaciones sobre Pt y Au dieron como resultado las siguientes ecuaciones redox en el potencial de circuito abierto (OCP).



A demás de una posible reducción parcial del Cr(VI) mediante la Ec. I.10 y tomando como ejemplo al Pt, este podría dar una reacción global de la siguiente forma:



✧ Al igual que Saiddington (39), James P. Hoare (42; 43) encontró zonas en estudios potencioestáticos en estado estacionario, Fig. I.8. En la

zona (A), la corriente lineal observada es debido a la reducción de los óxidos presentes en la superficie del electrodo y son dependientes del material del electrodo, según la Ec. I.13 en sentido catódico para el Pt. Al incrementar el potencial aplicado, la corriente llega a ser lineal en la zona (B) como consecuencia de la reducción del Cr(VI) mediante la Ec. I.10.

Estas dos zonas corresponden con la región (i) de Saddington mostrado en la Fig. 1.7, en la cual sólo podía observar el incremento de la corriente debido al método de estudio empleado en esos tiempos.

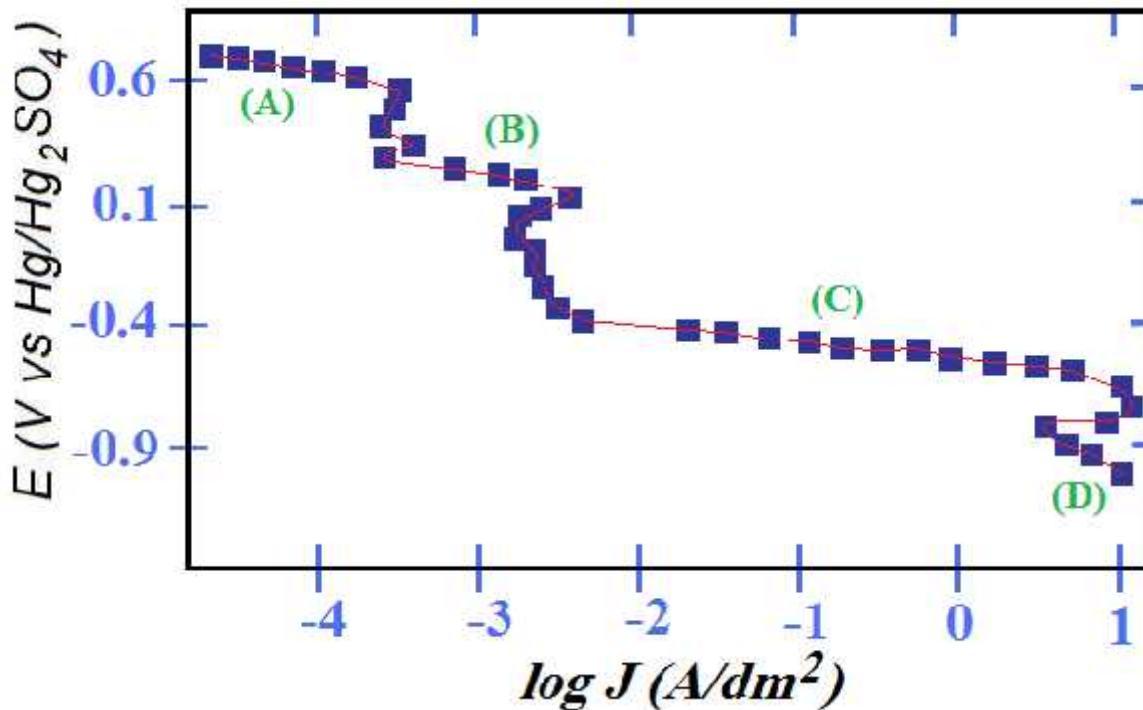


Fig. I.8.- Curva de polarización potencioestática en estado estacionario sobre un electrodo de Pt en la solución de cromo, 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, a 25°C (42).

✧ Cuando el potencial es incrementado, la corriente vuelve a ser lineal en la zona (C) como una corriente límite aparente, esto debido a la reducción de los protones en el electrodo, Ec. I.11 y es equivalente con la *región (ii)*. Al igual que en los cambios entre las zonas (A)-(B) y (B)-(C), cuando la corriente está cercana a $10 \text{ A}/\text{dm}^2$, existe una disminución y aumento en la corriente debido al cambio de área superficial, zona (D).

Ésta zona es correspondiente con las *regiones (iii) y (iv)* donde se lleva a cabo la disolución de la capa y formación del Cr metálico.

Con el fin de identificar los procesos electroquímicos, en la siguiente Fig. I.9 se muestran voltamperometrías cíclicas, a diferentes potenciales de inversión catódica, obtenidas por James P. Hoare (42) en un electrodo de Au. Los procesos anódicos son asociados con la adsorción de los dicromatos (I_o), adsorción de oxígeno (II_o) según la Ec. I.14, solución del cromo metálico (IV_o) y posterior a ello, la evolución de O_2 en el electrodo (III_o).

Los procesos catódicos mostrados son, la reducción del Au_2O_3 y la desorción de los dicromatos en I'_o y II'_o respectivamente. Esta respuesta voltamperométrica es típica para una solución de Cr con catalizador ya que sin él, su respuesta electroquímica en potenciales más catódicos que 100 mV, según la figura, es completamente diferente ya que no se obtiene el Cr metálico, es decir, sólo se lleva a cabo la reducción del Cr(VI) a Cr(III) ó proceso (II'_o).

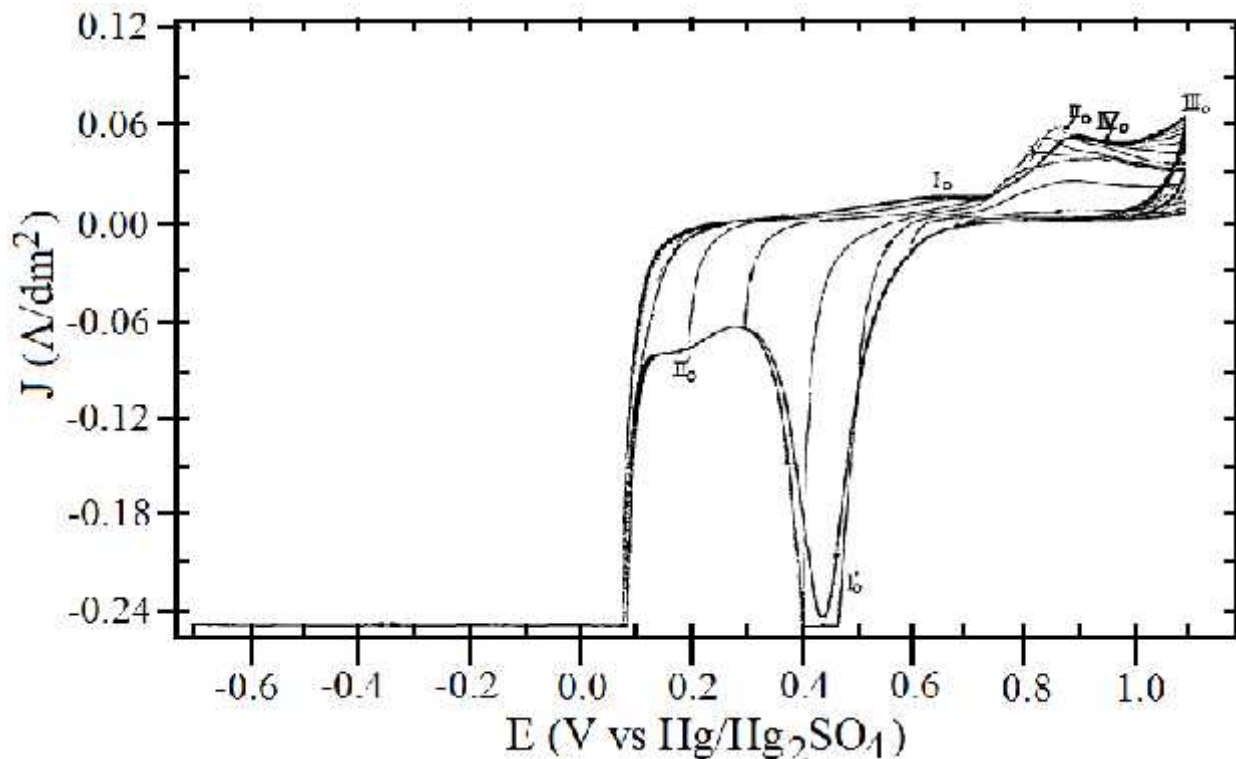


Fig. I.9.- Familia de voltamperometrías cíclicas con diferentes potenciales de inversión catódica, en intervalos de 100 mV desde 0.6 a -0.7 V con una velocidad de barrido de 100 mV/s, un electrodo de Au, 250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4 y 25° C.

En potenciales más catódicos, la corriente catódica se incrementa considerablemente, debido a la contribución de procesos que están ocurriendo de forma simultánea, como las diferentes etapas de reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la del desprendimiento de hidrógeno (42). De acuerdo con Saiddington (39), uno de los caminos para aumentar su reproducibilidad y lograr separar las contribuciones catódicas del sistema es realizar un activado superficial mediante un baño de ácido crómico a alta temperatura, Jiang Lin-Cai y col. (44) utilizaron disoluciones desoxigenadas, agua tridestilada y compartimientos de separación para cada uno de los electrodos. J. L. Fang y col. (40) obtuvieron la siguiente voltamperometría lineal, Fig. I.10, semejante a las anteriores, mediante un cromado de 2 min previo al estudio electroquímico. En esta curva es posible distinguir tres regiones: el primer pico voltamperométrico (región A) es atribuida a la reducción de Cr(VI) a Cr(III), Ec. I.10, e inicia la formación de la capa catódica en el electrodo. Una vez que la capa ha sido formada completamente, la respuesta en corriente es caracterizada por una región pasiva (región B) y la evolución parcial de hidrógeno. Por último, la región C es atribuida a la formación del depósito de cromo en presencia del catalizador.

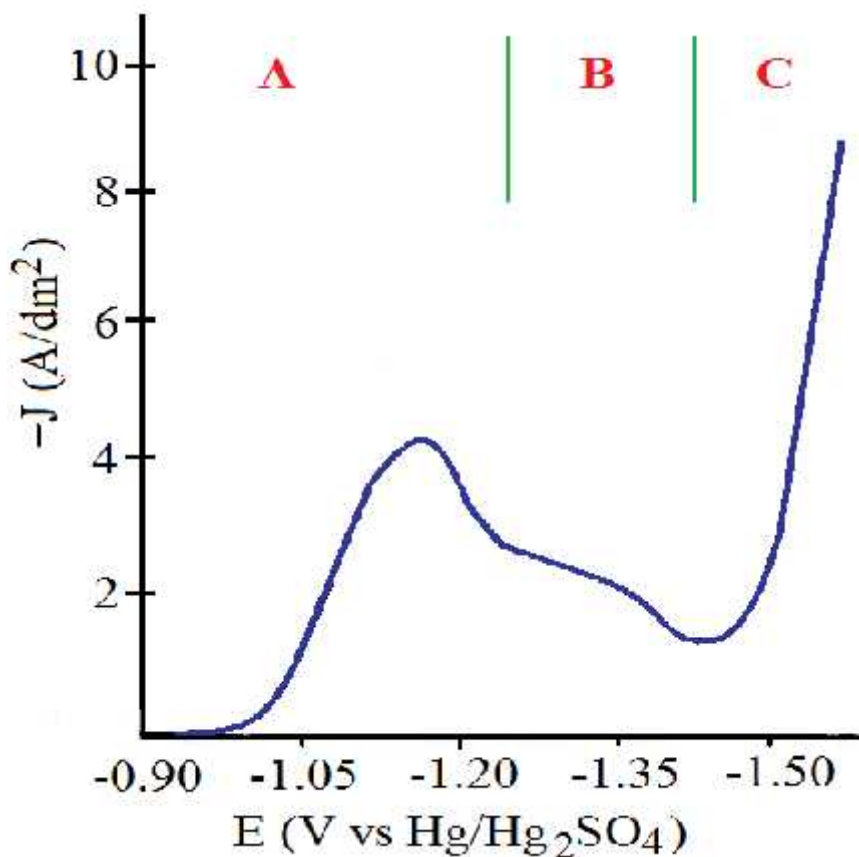


Fig. I.10.- Familia de voltamperometrías lineales a 20 mV/s a 55 °C con previa capa de cromo obtenida a 20 A/dm², 55 °C y 2 min, el electrodo de trabajo fue Fe con 0.2% de Carbón en la solución de cromo duro (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄).

Las reacciones electroquímicas generalizadas serían las siguientes:

Región A	$\text{Cr}^{6+} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	Ec. I.10
Región B	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Ec. I.11
Región C	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	Ec. I.16
	ó $\text{Cr}^{6+} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	Ec. I.12

Por otro lado, la Ec. 1.10 puede ocurrir en sentido inverso en el ánodo ó contra electrodo presente en la solución, debido a un incremento en la concentración de iones de Cr³⁺ en la solución, además de la evolución de oxígeno siguiendo la reacción:



Hasta el momento, el mecanismo de reducción de los iones de cromo a su estado metálico, no ha sido completamente definida, sin embargo, éste podría llevarse a cabo mediante una etapa electroquímica, involucrando seis electrones directamente mediante la Ec. 1.12 de Saddington (39) junto con la evolución de hidrógeno ó mediante pasos consecutivos, donde hay reducción de Cr(VI) a Cr(III), involucrando la formación del Cr³⁺ y al Cr₂O₃, siguiendo el mecanismo de James P. Hoare, en donde la formación del cromo metálico involucra 2 electrones en su último paso de reducción.

I.4.2.- MECANISMO POR JAMES P. HOARE (17; 41; 42; 45)

Para comprender el mecanismo de reducción del cromo, es necesario mostrar el mecanismo teórico propuesto por James P. Hoare ya que es la base de referencia para los estudios electroquímicos del depósito.

✧ La teoría propuesta, considera a los iones bisulfatos (HSO_4^-) como un agente bloqueador de una de las terminales del dicromato y evitar la formación del complejo aquo ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$), del cual no es posible la obtención del Cr metálico ya que posee, un esfera interna de coordinación compacta. Con esto, la reducción de la otra terminal es llevada a cabo mediante la aceptación de tres electrones en la etapa A, Fig. I.11, y obteniéndose la capa catódica compuesta por un complejo que evita la formación del complejo aquo en la etapa B. La primera etapa es posible sin la presencia del catalizador debido a que se encuentra adsorbido en la superficie del electrodo.

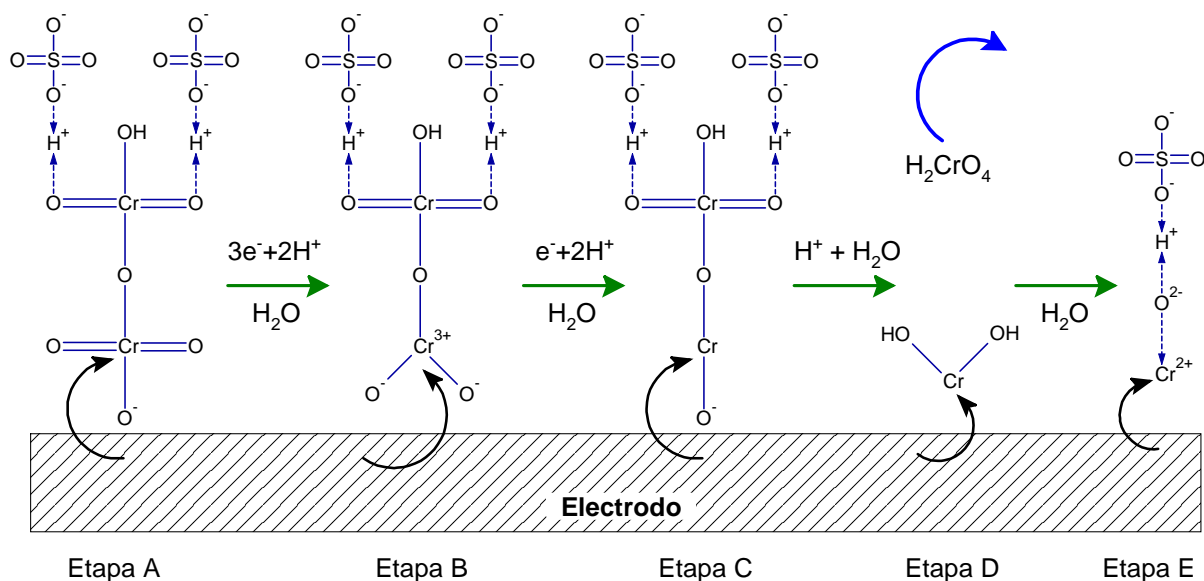


Fig. I.11.- Mecanismo de reducción del Cr(VI) de J. P. Hoare [24]. El último paso es la obtención del Cr metálico involucrando dos electrones.

Con la aceptación de un electrón más, en la etapa C, se forma un ión cromato-cromoso que puede ser asociado a la transición de la capa coloidal, a la capa viscosa como se menciona en los estudios de

Saiddington (39). Posteriormente empieza la disolución mediante la reacción química con los protones en la etapa D. *Esta especie de Cr(II) es el material para la formación de Cr negro en la superficie del electrodo y con la interacción de diversos catalizadores es posible la formación del depósito de Cr brillante* (42; 44). Para la última etapa propuesta (E), debe de ocurrir el desprendimiento de una molécula de agua y el ion HSO_4^- funge su papel de catalizador, promoviendo un fenómeno de resonancia electrónica mediante puentes de hidrógeno creando así, un dipolo con carga positiva en el átomo de cromo orientado hacia el electrodo, para poder ser descargado a su estado metálico. En las cuatro primeras etapas existe el consumo de protones, inhibiendo en parte al desprendimiento de H_2 en el electrodo.

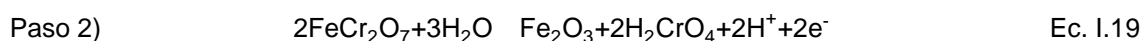
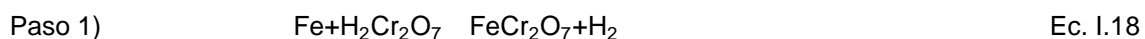
A partir de lo anterior, el estudio del fenómeno de formación del depósito ha centrado su interés en esta zona de la capa catódica, ya que su formación es un punto de partida del cual, sí es posible el depósito mediante el uso de catalizadores. Más aún, el estudio después de este proceso es difícil y poco reproducible ya que se lleva a cabo en la zona de adsorción y desprendimiento de H_2 como ya se ha mencionado.

Con respecto a este fenómeno, Jiang Lin-Cai y col. (44) investigaron la formación de la capa, considerando la reducción directa desde Cr(VI) a Cr(III) sin la presencia de intermediarios. Como resultado, justo después del pico de reducción voltamperométrico y después de invertir el sentido de barrido, la respuesta en corriente presenta un comportamiento de nucleación debido a la formación de una nueva fase en el electrodo, la cual tiene dependencia de la concentración del catalizador modificando el transporte de los iones de Cr(VI).

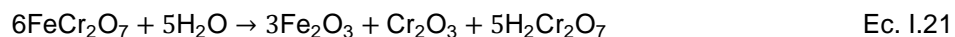
Según estudios de adsorción realizados con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) (46; 47; 48), existe un incremento en masa del electrodo cuando se forma este pico voltamperométrico y posteriormente, decrece junto con la disminución de la corriente en el experimento. Kálmán y col. (48) identificaron una zona de adsorción de especies tanto de Cr(VI) como de los iones del catalizador y una zona donde se lleva a cabo la reducción del Cr(VI) a Cr(III) debido a la masa acumulada, al incrementar el potencial en sentido catódico. La formación de esta capa catódica involucra el consumo de los protones en la cercanía del electrodo, modificando el pH

interfacial desde valores de cero, hasta un pH aproximado de 4.5 y 5.0, según lo reporta S. V. Vashchenko (49) quien realizó estudios en un electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE) y como consecuencia la aparición de un perfil de pH, donde la acidez se incrementa con la distancia desde el electrodo.

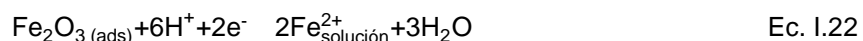
Las últimas contribuciones fueron hechas por Claudio Fontanesi y col. (50; 37; 38) a partir del año 2000. Ellos propusieron la formación de una capa mixta de óxidos en la superficie del electrodo de acero mediante una oxidación ácida en dos pasos, además de la reducción parcial del Cr(VI).



La combinación de las últimas dos reacciones, da como resultado la siguiente reacción global involucrando la presencia de los dos óxidos, tanto del Fe como del Cr(III) dando una clara mención sobre la influencia de la naturaleza del sustrato:



Además, en sentido de reducción, el primer pico voltamperométrico fue asociado a una transición de ésta capa pasiva a un estado activo de la superficie, con la creación de vacancias en la estructura del Fe_2O_3 para los posteriores procesos de reducción. La asociación de este proceso fue debido a que la corriente de pico aparente, es inversamente proporcional al contenido de carbón en el acero y la transición podría llevarse a cabo de la siguiente forma, añadiendo Fe^{2+} a la solución para facilitar la reducción del Cr(VI) según las ecuaciones anteriores.



En la Fig. I.12 se muestra el 3er ciclo de una voltamperometría cíclica utilizando un electrodo de acero. Se observa el primer pico catódico adjudicado a la naturaleza del electrodo (50) y posterior a él, existe la presencia del proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) en vías de formación de la capa catódica, con oscilación en corriente por la presencia de los protones, también se observa la disminución en corriente

debido a la una zona pasiva ó disolución de la capa y finalmente el incremento en corriente por la presencia del depósito de cromo y la evolución de hidrógeno.

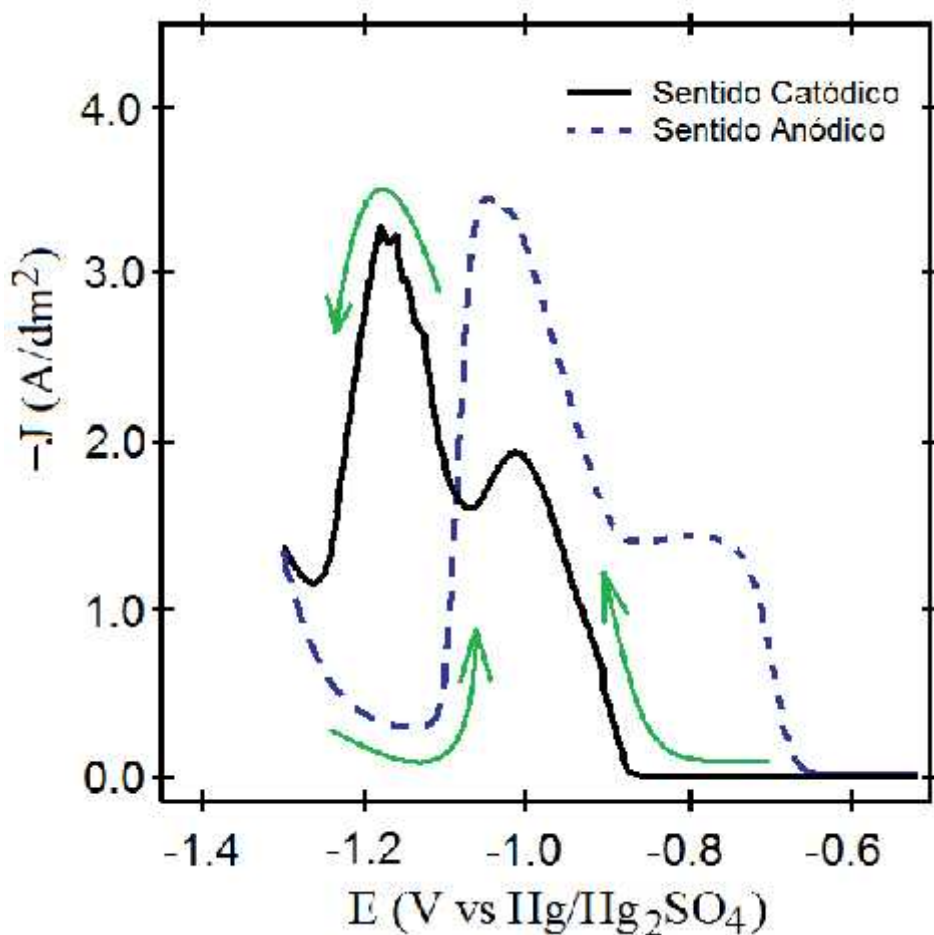


Fig. I.12.- 3er ciclo voltamperométrico de la solución de cromo duro (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄ y 50° C), con un electrodo de acero (C50), 5 mV/s en un rango de potencial desde -0.40 a -1.3 V donde inicia la formación del depósito (50).

En la misma figura, se observa un incremento en corriente ó procesos de reducción en el sentido anódico del experimento. Esta corriente es dependiente del valor del potencial donde cambia la inversión de polaridad, dando evidencias de la adsorción de especies sobre el electrodo con posibles intermediarios. *Con respecto a lo mencionado, este fenómeno es típico cuando el proceso involucra una nucleación y formación de una nueva fase, más aún, podría llevarse a cabo en 3D y en forma progresiva a 50 °C, como lo reporta Roberto Giovanardi y col. (38) contrastando con los resultados de Jiang Lin-Cai y col. (44), que menciona que este proceso se lleva a cabo con una nucleación progresiva en 2D en la misma zona de la capa catódica, pero*

en una solución más diluida (200/2 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$). Esto último, considera la formación del depósito, en las zonas libres de óxido que han sido creadas al descomponerse la capa catódica.

Sin duda alguna, las condiciones de operación son parámetros importantes al llevar a cabo la obtención del depósito de cromo, ya que modifican de forma directa los procesos electroquímicos, así como también a los procesos superficiales de adsorción, formación y disolución de la capa catódica antes de la formación de los primeros núcleos del depósito y es posible su correlación, teniendo en cuenta las diferentes etapas de reducción electroquímica del cromo mientras se evalúa su respuesta a los cambios en los parámetros de operación del sistema.

I.5.- INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO

Como resultado del incremento del H_2SO_4 ó disminución de la relación CrO_3/H_2SO_4 , todos los procesos electroquímicos involucrados de reducción del Cr(VI), aumentan su velocidad de reacción (39; 51), es decir, la formación y disolución de la capa catódica, además de la formación del depósito de Cr, son llevados a cabo con mayor facilidad y necesitándose así, menor tiempo para dichos procesos (44; 52). Sin embargo, una gran cantidad de este catalizador da como consecuencia una gran evolución de hidrógeno, ya que según la teoría de James P. Hoare (17; 53) antes mencionada, los iones del catalizador formarán complejos con las especies de cromo y limitarán la reducción electroquímica, por lo que el depósito de Cr duro, sólo es posible en una relación de CrO_3/H_2SO_4 entre 75/1 y 200/1 (1).

Como ya se mencionó, la microestructura predominante a las condiciones estándar de operación, es la del tipo columnar y las propiedades medibles en el depósito son determinadas por esta microestructura y su control ha tenido gran importancia desde hace dos décadas mediante su correlación con los parámetros de operación (4; 5; 9).

Estudios reportados por M. McCormick y col. (54) revelan que la disminución de la relación CrO_3/H_2SO_4 , al igual que el incremento de la temperatura, tienen un efecto inverso en la eficiencia de corriente para los electrodepositos, debido a que se obtiene mayor evolución de hidrógeno en el electrodo y provoca cambios en el valor de pH superficial como lo reporta Vashencho y col. (49) hacia valores menos ácidos, más aún, esto provoca grandes cambios, teniendo gran importancia el aumento de la cantidad de fisuras en los electrodepositos de Cr duro, debido a que compromete la integridad del depósito ya que disminuye su carácter protector contra la corrosión, esto debido a que las fisuras pueden inducir la corrosión localizada en ciertas condiciones (27). En la siguiente Fig. I.13, se observa un fenómeno parabólico ó cóncavo, en la disminución de la densidad de fisuras encontradas en la microestructura columnar del depósito, conforme el aumento de la densidad de corriente y en función de la relación CrO_3/H_2SO_4 , la parte donde se encuentra el mínimo en la relación 100/1 ó inciso c), es correspondiente con la densidad de corriente utilizada en el baño de Cr estándar ó referencia. Este fenómeno “de campana” es común encontrarlo en diferentes propiedades como lo es la microdureza del depósito, así como también los esfuerzos

residuales y algunos planos cristalográficos. Todo esto al variar los parámetros de operación, ver Fig. I.2, como ejemplo de la dureza del mismo.

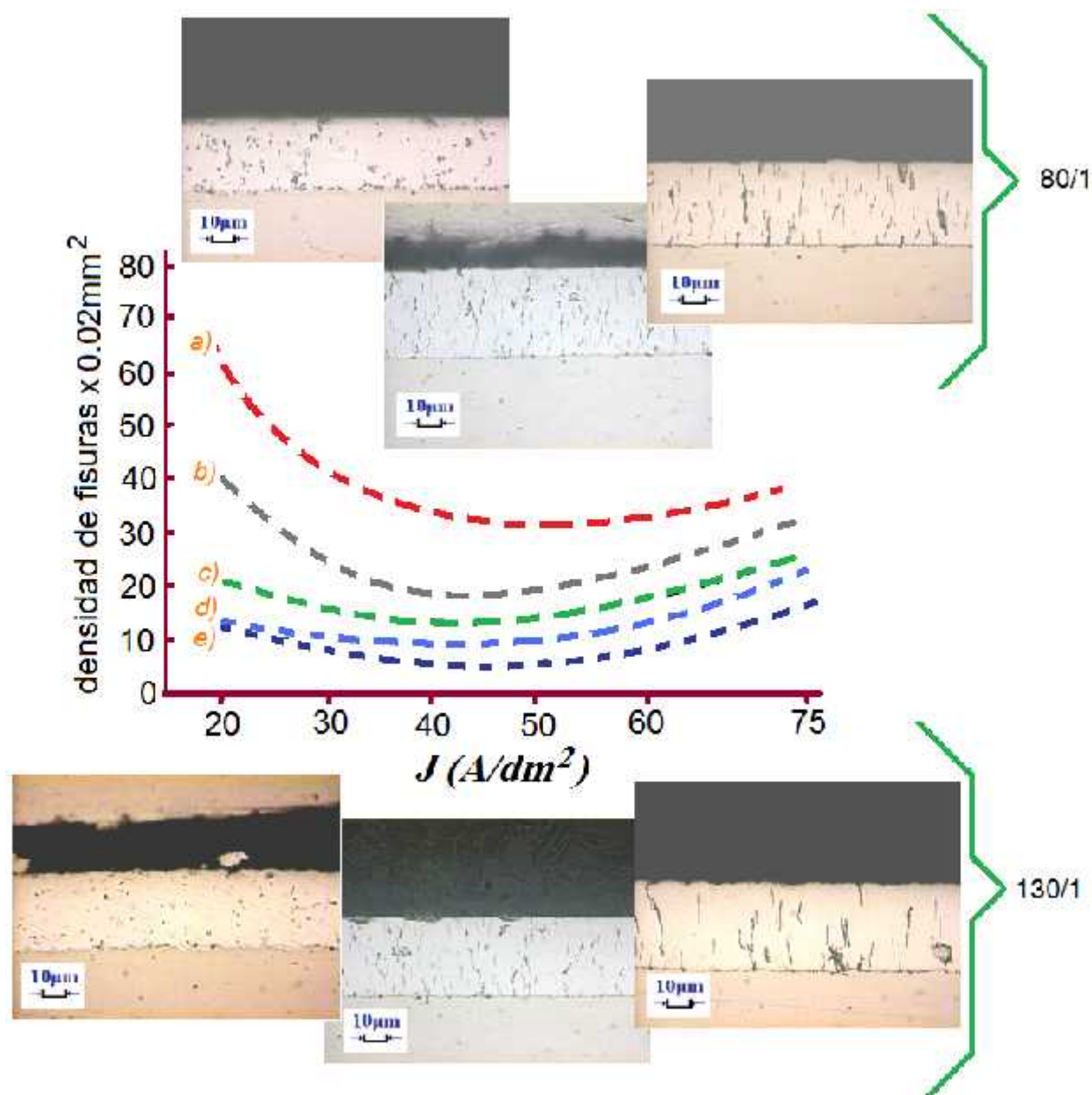


Fig. I.13.- Densidad de fisuras para diferentes valores de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ a 55°C con 250 g/L de CrO_3 . a) 80/1, b) 90/1, c) 100/1, d) 110/1 y e) 125/1. Las micrográficas fueron obtenidas a $20, 40$ y 60 A/dm^2 respectivamente de izquierda a derecha (54).

Cuando el depósito de Cr es caracterizado con un tamaño de grano menor a lo usual, $<15\text{ nm}$, se encuentran mejoras en sus propiedades mecánicas, por ejemplo: a menor tamaño de grano, es posible encontrar un aumento en la dureza y en el brillo del

depósito, por lo contrario, con granos de grandes dimensiones, los cuales reflejan la luz a mayores ángulos de dispersión, disminuye su brillo, resistencia al desgaste y también su coeficiente de fricción (7; 6). Para evitar esto, es necesario disminuir el tamaño de los granos que constituyen a los electrodepósitos con el aumento de la densidad de corriente, ya que aumenta la velocidad en que los iones llegan a la superficie del electrodo y como consecuencia un aumento en la densidad de nucleación (7; 6).

I.5.1.- CAMBIOS MICROESTRUCTURALES DEL DEPÓSITO

En sentido estricto, las propiedades intrínsecas del depósito son controladas por las fuerzas interatómicas como lo es, la microestructura y sus características tales como: geometría, tamaño y distribución de grano, además de microfisuras y planos cristalográficos, etc. Alexopoulos y col. (55), señalan a un material con una alta energía de cohesión, baja longitud de enlace y alto punto de fusión como un material que usualmente exhibe una alta dureza intrínseca. Este dato es de gran importancia, ya que el cromo es considerado como uno de los elementos que exhibe una gran dureza y por consiguiente este depósito está conformado por una gran cantidad de granos en el depósito, en el orden de nanómetros de longitud, además de considerarse como un depósito compacto. *El control microestructural de éstas características del depósito, tiene gran importancia en todas las aplicaciones que requiera un depósito funcional, debido a la necesidad de mantener un control por reproducibilidad en sus propiedades, ya que el cambio de microestructura resulta en cambios en sus propiedades mecánicas.*

Durut y col. (4), observaron, que el incremento de la temperatura da como consecuencia un cambio morfológico muy importante, ya que la microestructura del depósito de Cr a 40 A/dm², cambia de una del tipo equiaxial en temperaturas menores de 40 °C, hacia una microestructura del tipo columnar por encima de ésta y como resultado, encontró una zona de transición de microestructuras y un cambio radical en las propiedades mecánicas. La microestructura equiaxial es correspondiente con un crecimiento de dispersión desorientada (UD) de René Winand (34) y como resultado, es posible la obtención de grandes granos y propiedades no favorables ni un acabado estético.

En concordancia con lo anterior, este cambio de microestructuras por el incremento de temperatura, puede modificar el perfil de concentración de especie, en la cercanía del electrodo y por consiguiente, disminuir tanto intensidad de inhibición superficial como también, la relación densidad de nucleación/concentración superficial ($J/C_{M^{z+}}$) que caracteriza a los diferentes crecimientos cristalinos de René Winand (34), Fig. I.6,

Esta zona de transición microestructural, exhibe un gran valor de estrés residual (800-1200Mpa) debido a la interacción de ambas morfologías y como consecuencia del incremento de la temperatura, surge la microestructura columnar además de una disminución del valor de esfuerzos residuales, debido a la formación de microfisuras en el depósito de cromo. En estos defectos de depósito, es posible la inclusión de hidrógeno además, del continuo crecimiento del recubrimiento metálico, provocando el cierre de la microfisura, así como también, el control de su longitud y de la propagación por todo el espesor del macrodepósito, por lo que es de suma importancia, el correlacionarlos con los parámetros de operación para poder controlar las características microscópicas del depósito.

La variación de otros parámetros como la densidad de corriente, además de la temperatura de trabajo, da como resultado diferentes propiedades por esto, Torres-González y col. (33; 5; 9) han resumido estas propiedades, debido al cambio de microestructura en la siguiente Fig. I.14, donde se observa las dos zonas en que predominan, cada una de las microestructuras, además de la zona de transición mencionada anteriormente.

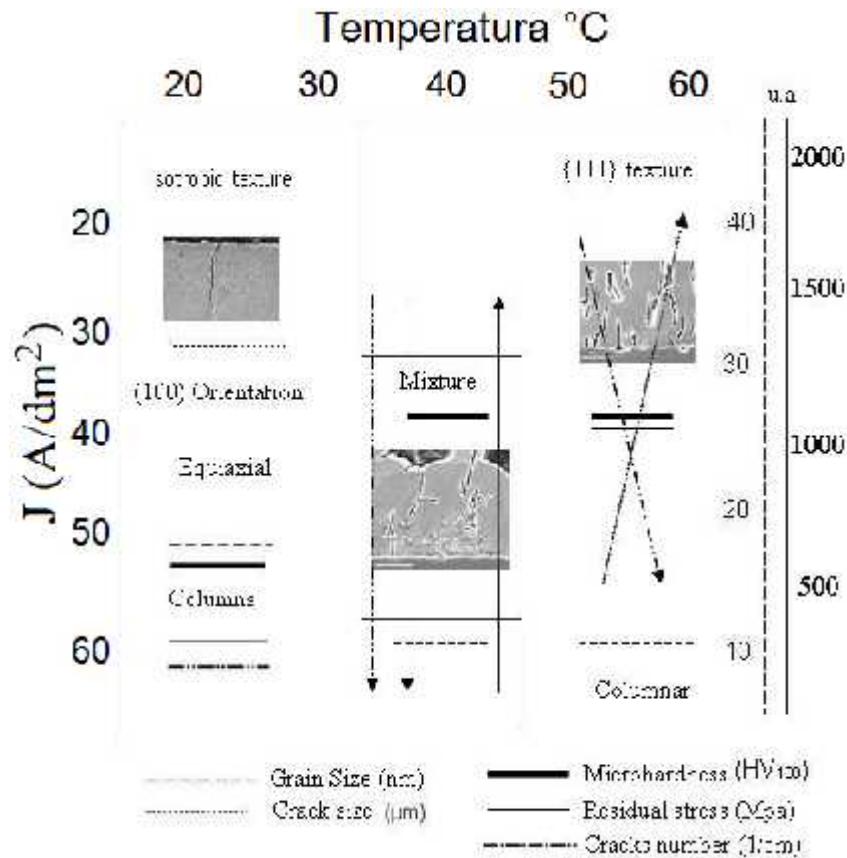


Fig. I.14.- Esquema global de las propiedades del depósito de cromo duro (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄) en función de la temperatura y la densidad de corriente (33; 5; 9).

Durut y col. (4) menciona que la microestructura equiaxial obtenida en temperaturas inferiores a 40 °C, es debido a que se generan pocos granos con grandes dimensiones y que una vez que han alcanzado un tamaño máximo, en la superficie de estos se generan más granos, que posteriormente crecen de igual manera. Por otro lado, la microestructura columnar que se obtiene por encima de 40° C, inicialmente está compuesto por una gran cantidad de granos relativamente finos y cambian hacia cristales orientados perpendicular a la superficie del electrodo, debido al crecimiento simultáneo y bloqueo de los granos circundantes, como consecuencia de la competencia de estos crecimientos, da un depósito compacto constituido por granos pequeños, Fig. I.15. Esto podría indicar un aumento en la velocidad de nucleación en los electrodeposiciones, debido al incremento de la temperatura de operación. Según la literatura (56; 57), una alta velocidad de nucleación es asociado a la formación de una gran cantidad de núcleos en 3D con un crecimiento limitado por la colisión periférica de estos mismos granos.

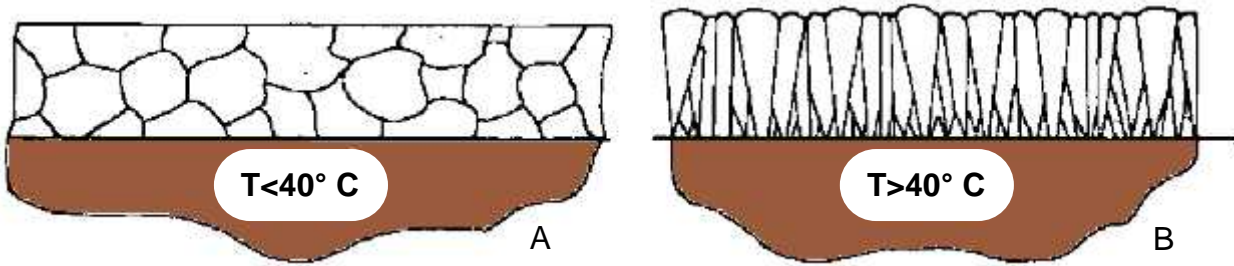


Fig. I.15.- Representación esquemática de las microestructuras equiaxial (A) y columnar (B).

En concordancia, Thompson y col. (58; 59; 60) han reportado que, en procesos de depósito físico en fase vapor (PVD), éstas microestructuras son llevadas a cabo mediante la nucleación, crecimiento y coalición de los núcleos, partiendo de un cristal en forma de isla (3D) con una morfología epitaxial sobre el electrodo y posteriormente, en el crecimiento de estos granos, la microestructura equiaxial involucra límites de grano móviles con un constante crecimiento mediante la incorporación de más átomos metálicos hasta un tamaño máximo, contrario a la columnar, el cual, involucra una disminución ó total inhibición de la movilidad de las fronteras de granos, debido a la presencia de impurezas o inhibidores de crecimiento, como lo menciona Fischer (36) que pueden codepositarse y limitar el crecimiento lateral del núcleo en 3D, además de aumentar la energía intergranular provocando más de una nucleación y como resultado, es posible un crecimiento anisotrópico de la forma *van der Drift*, Fig. I.16, donde la orientación perpendicular es dependiente de la concentración de los átomos adsorbidos en el electrodo.

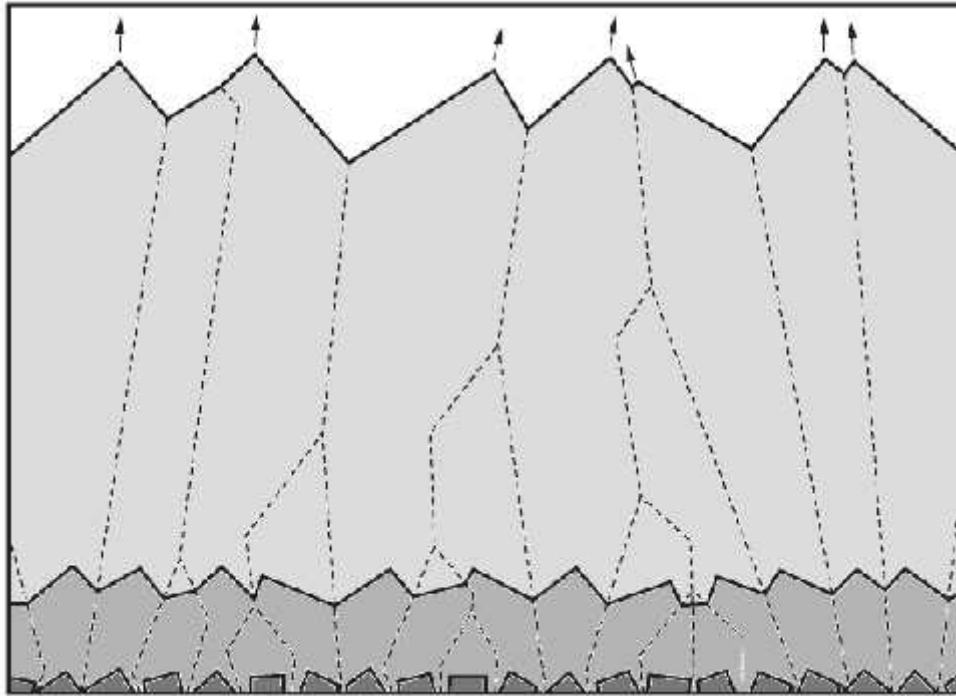


Fig. I.16.- Construcción *van der Drift*, ilustrando la evolución y orientación de los granos con velocidad anisotrópica en el depósito (58; 59; 60).

Estas impurezas pueden ser los protones adsorbidos en la superficie del electrodo, las cuales podrían jugar un papel inhibitor según lo mencionado por Rene Winand (34) Fig. I.6 y teniendo en consideración, que a bajas temperaturas ($T < 40^\circ \text{C}$) es posible obtener mayor cantidad de depósito, mayor eficiencia de corriente y una microestructura equiaxial, como consecuencia de poca inhibición por parte de estos protones, contrario a la microestructura columnar ($T > 40^\circ \text{C}$), donde podría existir una gran adsorción de los protones, aumentar tanto el poder de inhibición como la densidad de nucleación y disminución el crecimiento lateral de los núcleos en 3D, permitiendo la formación de pequeños granos, menor cantidad de depósito y una microestructura columnar conformado por bloques paralelos al sustrato y crecimiento simultaneo de estos granos en forma perpendicular al electrodo.

E. Budevski y col. (56; 57; 61) han asociado la microestructura columnar y las morfologías de campo orientado de Fischer (36) con una alta velocidad de nucleación, llevado a cabo de forma progresiva e influenciada principalmente por el campo eléctrico del electrodo, donde una alta velocidad de crecimiento lateral, podría inducir un crecimiento capa por capa del tipo *Frank-van der Merwe*, Fig. I.17 inciso c), debido

a una alta energía de enlace con el electrodo (anclaje ajustado a la red cristalina) y posteriormente, con el aumento y crecimiento de las capas, formar granos en 3D epitaxiales por la disminución de ésta fuerza de atracción, además del desarreglo coherente con la red cristalina del sustrato que disminuye la fuerza de adhesión del depósito hacia el sustrato.

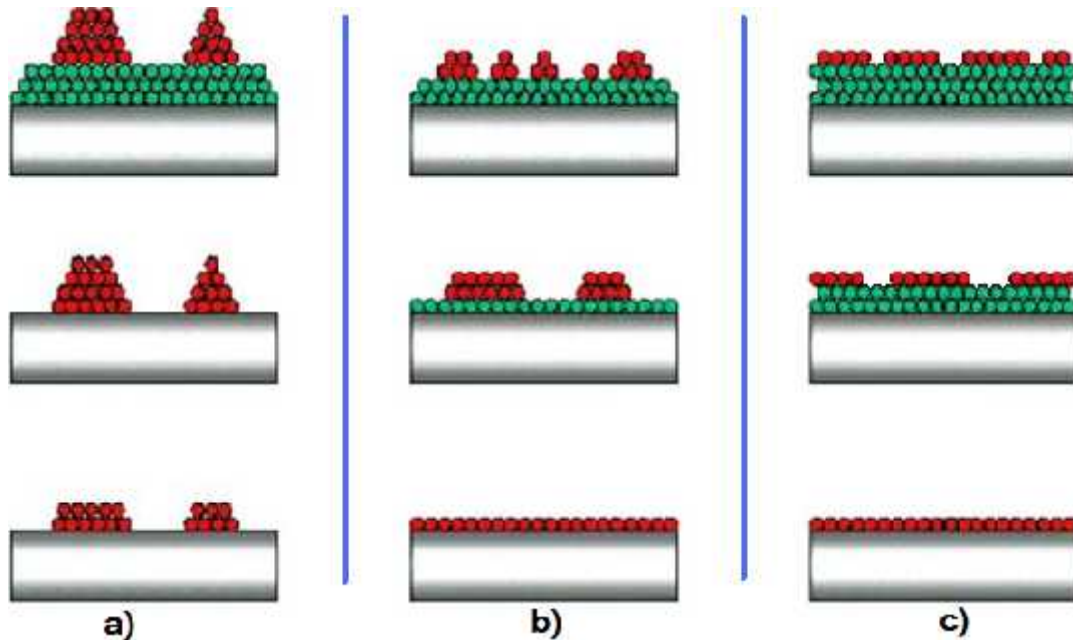


Fig. I.17.- Representación esquemática de los diferentes modos de crecimiento, según la teoría clásica de nucleación. a) *Volmer-Weber* ó crecimiento de islas (3D), b) *Stranski-Krastanov* ó crecimiento 3D sobre una capa de depósito (2D) con desajuste de red y c) *Frank-van der Merwe* ó crecimiento capa por capa con anclaje ajustado a la red del sustrato.

En base a lo anterior, ambas microestructuras (columnar y equiaxial) encontradas en el depósito de Cr duro, corresponden a una nucleación con crecimiento en 3D, involucrando el proceso de reducción de los protones y por el efecto de la temperatura, encontrar un cambio de microestructura muy evidente a 40° C partiendo de una del tipo equiaxial por debajo de esta temperatura y al encontrar un aumento en la intensidad de inhibición protónica, además de un posible incremento en la velocidad de nucleación, debido a la presencia tan notoria de los protones por encima de la temperatura mencionada, es posible que el crecimiento lateral de los núcleos 3D sea vea disminuida y permitiendo la formación de la microestructura columnar.

Sin embargo, es necesario profundizar en el estudio de la formación del depósito, debido a que existen otros procesos electroquímicos, que son inherentes a la obtención de la nueva fase cristalina sobre el electrodo. Estos procesos pueden modificar tanto de forma indirecta como directamente, la formación de los centros de propagación que dan cabida, a la creación de los granos que conforman al depósito y posteriormente a la microestructura del mismo.

De entre estos procesos electroquímicos, podemos encontrar, la reducción del Cr(VI) hacia su estado de oxidación más estable, el cromo trivalente, el cual puede interactuar con una gran cantidad de compuestos y sustancias, tal como las moléculas de agua y formar con ellas, complejos metaestables y dificultar su posterior reducción hacia su estado metálico. Otro de los procesos electroquímicos, es la formación de una capa catódica y la evolución de hidrógeno en conjunto con la formación del depósito.

CONCLUSIONES BIBLIOGRAFICAS

Es común, el utilizar el cromo duro ya que sus propiedades físico-químicas, además de su acabado estético, son aprovechadas en piezas fundamentales de equipo de manufactura y otras aplicaciones industriales, donde se requiere superficies funcionales. Y debido a que en la actualidad, existe una gran cantidad de baños de cromado, que difieren en sus concentraciones y parámetros de operación, sus electrodepósitos son referenciados a lo obtenido con el baño convencional (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), por lo que es necesario su estudio fundamental, correlacionando sus propiedades con los parámetros de depósito, además de conseguir las herramientas para mejorarlo.

Aunque todas las propiedades intrínsecas del cromo, son determinadas por la microestructura que conforma al depósito (las más sobresalientes, son asociadas a la del tipo columnar prevaleciendo a una temperatura $>50^\circ\text{C}$), al variar la temperatura del sistema, es posible encontrar la presencia de otras microestructuras (equiaxial a $<40^\circ\text{C}$) y como consecuencia las propiedades del depósito pueden variar de forma significativa.

Este cambio morfológico, podría ser causado por diferentes fenómenos relacionados con la adsorción de protones, como resultado del incremento de la temperatura (30 a 50°C), tanto en la superficie del electrodo como también en el mismo depósito, tomando el papel de inhibidor para el crecimiento lateral de los núcleos en 3D e inducir, el cambio de microestructura equiaxial a columnar y disminuir la relación de velocidad de nucleación/concentración superficial (J/C_M^{z+}), que caracteriza a los diferentes crecimientos cristalinos que menciona Winand (34). Sin embargo, también puede ser inducido por cambios en el mecanismo de depósito, el cual involucra diferentes etapas de reducción electroquímica del cromo, formación y disolución de una capa catódica, así como también en la evolución de hidrógeno que está presente, previo y durante la formación del mismo.

Con respecto a lo anterior, la disminución de la relación J/C_M^{z+} involucra un aumento en la velocidad de nucleación y considerando que Roberto Giovanardi y col. (38) han encontrado que ésta, es llevada a cabo de forma progresiva a 50°C , será

posible encontrar una nucleación instantánea a 30° C o algún cambio significativo durante el proceso del depósito, como una menor adsorción protónica.

Además, es posible que sólo el proceso de depósito, puede ser influenciado por la presencia o incremento de la inhibición de los protones debido al aumento de la temperatura y como consecuencia, las etapas previas a él, tal como la reducción de las especies de Cr(VI) a sus estados de oxidación más bajos, no son afectadas de forma significativa atribuyendo el cambio morfológico, a los protones en vías de reducción que inhiben el crecimiento de los núcleos cristalinos.

METODOLOGÍA

Debido a que existe una gran diversidad de electrolitos de cromado, se optó por utilizar el baño de cromo estándar o convencional ($250/2.5 \text{ gL}^{-1}$ respectivamente de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), ya que los resultados obtenidos de otras disoluciones, a menudo son referenciadas a este baño estándar y es necesario profundizar su estudio, para tener un buen punto de referencia.

El efecto de la temperatura en los equilibrio termodinámicos (obtenidos con las energías libre de Gibbs), fue evaluado con la ecuación de Van't Hoff (involucrando la Entalpía), para las principales reacciones en el sistema. Posteriormente se construyeron diagramas de predominio de especies e identificando las variaciones en los equilibrios termodinámicos, como efecto del incremento de la temperatura (30, 40 y 50° C respectivamente) que pudiera explicar el cambio de microestructura entre estas temperaturas (Equiaxial a 30° C y Columnar a 50° C). *Esto con el objeto de identificar si existe un cambio de especie, del cual se reduce el cromo hexavalente.*

Debido al carácter ácido del electrolito, se encontró antecedentes de una oxidación parcial del electrodo (23), por lo que fue necesario involucrar las especies del hierro en el estudio termodinámico y se tomó como complemento para este estudio. Con ello se procedió a la construcción de un diagrama tipo Pourbaix, conteniendo a ambos iones en solución e igualmente se evaluó, al buscar cambios notorios por el incremento de la temperatura.

Para el estudio electroquímico, se utilizó una celda típica de tres electrodos con chaqueta para regular la temperatura (30, 40 y 50° C respectivamente), gracias a un baño con termostato (Polystat temperature controller Cole-Parmer). El electrodo de trabajo (WE) fue acero bajo al carbón 1018, material común en la industria, con un área geométrica de $4.52 \times 10^{-4} \text{ dm}^2$ previamente pulida a espejo, con papel lija #1500 utilizando alúmina al final ($0.05 \mu\text{m}$). El electrodo auxiliar (AE) fue un alambre de titanio (Ti) y el electrodo de referencia (RE), fue un electrodo de sulfato mercurioso (Hg_2SO_4) saturado con sulfato de potasio (K_2SO_4) y provisto de un compartimiento separado del electrolito de prueba. Los experimentos se realizaron gracias a un potencióstato-galvanostato marca BAS-EPSILON ver. 1.60.70.

Inicialmente se obtuvieron voltamperometrías lineales (para obtener la ventana de trabajo) y cíclicas con el objeto de identificar los procesos de oxidación-reducción que se llevan a cabo previo al depósito, además de encontrar en que potencial se obtiene el depósito de cromo metálico. El estudio se realizó a diferentes temperaturas, 30, 40 y 50° C respectivamente, para identificar el o los procesos que se modifican por el efecto del cambio de temperatura, con lo cual fue posible vislumbrar el origen del cambio de microestructura.

Además se obtuvieron cronoamperometrías como complemento al estudio anterior, para monitorear la corriente de los procesos de reducción y poder identificar, el tipo de nucleación del depósito, además si este es modificado por la temperatura de trabajo o influyen otros factores como los procesos previos al mismo.

A continuación se muestra un diagrama simplificado de la metodología a seguir, en este trabajo.

Metodología



CAPITULO II.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.1.- TERMODINÁMICA DEL CROMO

Con el fin de identificar las especies presentes en la solución de cromo, mediante los datos termodinámicos de la siguiente Tabla II.1 (16), fue posible la obtención de las constantes de equilibrios para las diferentes especies de cromo, utilizando la energía libre de reacción, Ec. II.1 y para involucrar el efecto de la temperatura en los mismos equilibrios y observar si existe cambios notables en ellos, al variar la temperatura de operación, se utilizó la entalpía estándar de reacción mediante la ecuación de *Van't Hoff* Ec. II.2.

Tabla II.1.- Datos termodinámicos de algunas especies de cromo.

Especie	Estado	ΔH° KJ/mol	ΔG° KJ/mol	ΔS° J/mol K
H ⁺	aq	0	0	0
H ₂ O	l	-285.8	-237.2	69.90
H ₂ CrO ₄	aq	-841	-760	293
HCrO ₄ ⁻	aq	-878	-764	184
CrO ₄ ²⁻	aq	-881.1	-727	50.2
Cr ₂ O ₇ ²⁻	aq	-1490	-1301	262
Cr ₂ O ₃	c	-1139.7	-10.58	81.7
Cr(OH) ₄	aq	-1169	-1013	238
Cr(OH) ₃	hyd	-984	-858	105
Cr(OH) ₂ ⁺	aq	-748	-653	-27
Cr(OH) ²⁺	aq	-495	-430	-150
Cr ³⁺	aq	-251	-215	-293
Cr(OH) ₂	c		-585.5	
Cr ²⁺	aq	-172	-174	-100
Cr	c	0	0	23.7

$$\log K_{\text{rxn}} = -\frac{G_{\text{rxn}}^0}{RT} \quad \text{Ec. II.1}$$

$$\frac{d \log K_{\text{rxn}}}{dT} = \frac{H_{\text{rxn}}^0}{2.303T^2} \quad \text{Ec. II.2}$$

Las principales especies de cromo hexavalente tienen los siguientes equilibrios termodinámicos a 30, 40 y 50° C respectivamente, partiendo del ácido crómico, Ec. II.4 en la Tabla II.2, donde es posible distinguir la dependencia del pH en todas las reacciones exceptuando la Ec. II.5, además de la dependencia de la concentración del Cr(VI) en las Ec. II.5, Ec. II.6 y Ec. II.7.

Tabla II.2.- Equilibrios termodinámicos a diferentes temperaturas.

Reacción química	Equilibrio termodinámicos	Log K_{rxn} a T			
		30° C	40° C	50° C	
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\log\left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]}\right) - \text{pH}$	-6.49	-6.50	-6.52	Ec. II.3
$\text{HCrO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_4$	$\log\left(\frac{[\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{HCrO}_4^-]}\right) + \text{pH}$	-0.56	-0.39	-0.19	Ec. II.4
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$	$\log\left(\frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}\right)$	-1.72	-1.61	-1.51	Ec. II.5
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log\left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}\right) - 2\text{pH}$	-14.71	-14.63	-14.56	Ec. II.6
$2\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$\log\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]^2}\right) - 2\text{pH}$	+0.53	+0.83	+1.11	Ec. II.7

Estas dependencias pueden observarse en la siguiente Fig. II.1, en un diagrama de predominio de especies bidimensional, en función de la concentración y del valor de pH en la solución, la dirección de las flechas indican el movimiento de los equilibrios en función del incremento de la temperatura (25, 30, 40 y 50° C respectivamente) y la línea punteada es la concentración del baño de cromo duro ó estándar. Es posible observar que el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, es la especie que predomina en todas las temperaturas de trabajo y su zona de existencia-predominio no es afectada de forma significativa. Este diagrama concuerda con lo reportado en la literatura a 25° C (62; 63).

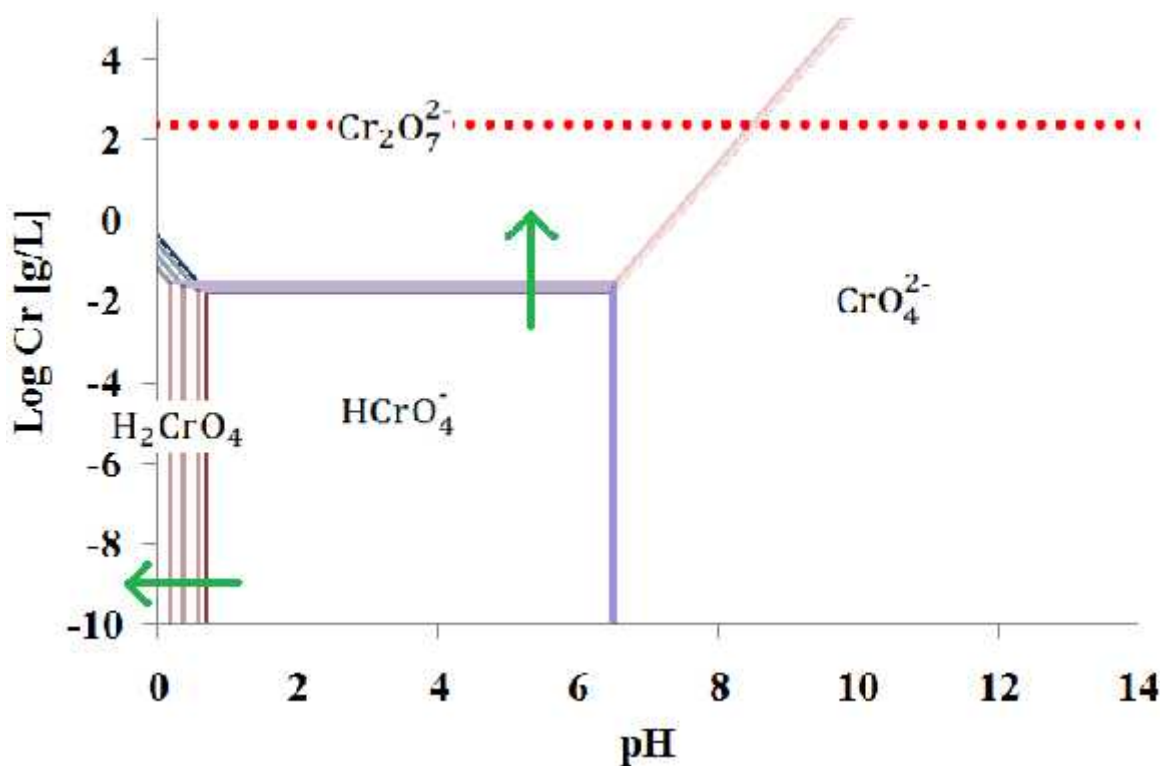


Fig. II.1.- Diagrama de dominio de especies en función de la concentración, pH y temperatura, en los equilibrios termodinámicos de las especies de Cr(VI).

Complementando a lo anterior, mediante los diagramas de distribución de especies, es posible conocer la fracción de cada especie (A_M) en la solución de cromo de estudio. La construcción de estos diagramas es posible mediante el procedimiento de Rojas-Hernández y col. (64):

$$A_M = \frac{[M]}{[M]+[ML]} = \frac{1}{1+K_{ML}^1[L]} \quad \text{Ec. II.8}$$

A continuación, la dependencia de la concentración de cromo, es observada en la Fig. II.2, donde se ha considerado la presencia del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, debido a la concentración en la solución (250 g/L). La zona de predominio de esta especie va desde un pH cero, *el cual corresponde con el pH de la solución*, hasta un valor de 7.16 sin cambio significativo debido al incremento de la temperatura de trabajo.

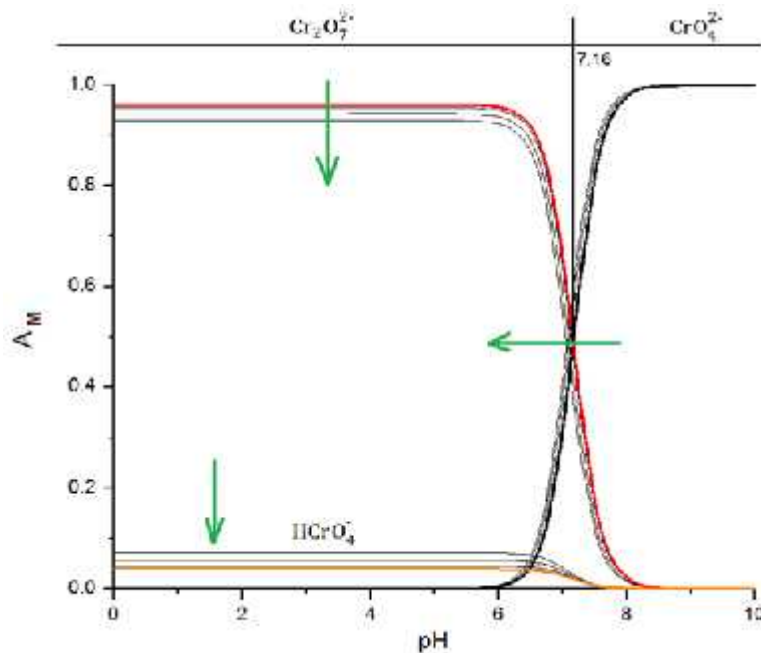


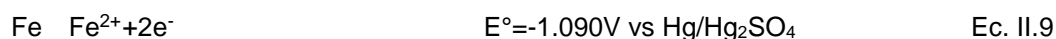
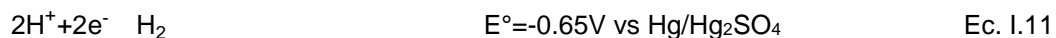
Fig. II.2.- Diagrama de distribución de especies en función del pH y la temperatura, ver dirección de la flechas (25, 30, 40 y 50° C respectivamente), considerando la presencia del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, el cual, depende de la concentración de la solución.

Como es posible observar, el comportamiento de los equilibrios químicos de las especies de Cr(VI) no tiene un efecto significativo para el dicromato, debido a que su formación es considerada como una interacción química de varias especies o dímero.

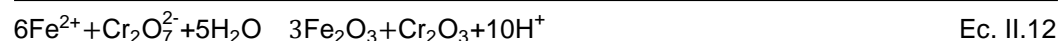
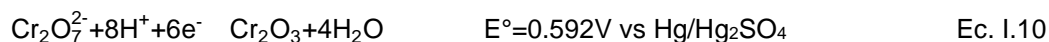
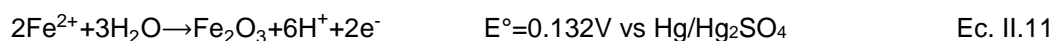
II.2.- TERMODINÁMICA DEL HIERRO

Debido al carácter ácido de la solución, el electrodo es oxidado alcanzando un potencial anódico de 0.44 V vs Hg/Hg₂SO₄ e involucrando al hidrógeno adsorbido en el electrodo y la posibilidad de la reducción parcial del Cr₂O₇²⁻ mediante la Ec. I.10, con la formación de óxidos, tanto del hierro como del cromo. Esto según lo propuesto por Claudio Fontanesi y col. (50; 37; 38):

Primeramente se adsorbe y se reducen los protones con la formación de iones del hierro en la superficie del electrodo.



Posteriormente se forma una capa de óxido de hierro, a partir de los iones del electrodo e involucrando la reducción directa del Cr(VI) hacia su óxido de cromo trivalente con la transferencia de 6 electrones en el proceso.



Estas reacciones se llevan a cabo en la interface electrodo-electrolito y sus potenciales están situados en la zona predominante del hierro y del cromo trivalente para un pH igual a cero, Fig. II.3. El diagrama complejo, Fig. II.4, obtenido al involucrar la formación del cromato ferroso (FeCr₂O₄), similar al que obtienen P. Lakshmiathiraj y col. (65), da mención de la posibilidad de múltiples etapas en la reducción del Cr(VI) y el efecto del incremento de la temperatura, es más notorio en la zona correspondiente con el cromo trivalente y es posible que el proceso de formación-disolución de la capa

catódica se vea modificada, debido a cambios energéticos en el sistema en estudio, ya que el incremento solo induce cambios en los dominios de las especies del mismo sistema.

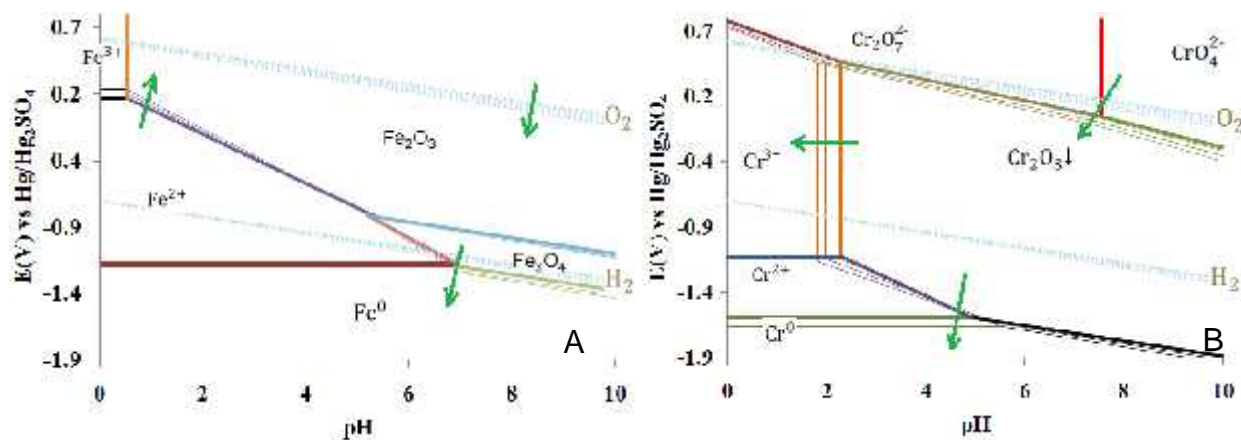


Fig. II.3.- Diagrama tipo Pourbaix del sistema Fe-H₂O con [Fe²⁺] de 2 g/L (A) y Cr-H₂O con [CrO₃] de 250 g/L (B). La dirección de las flechas muestran el efecto de la temperatura (25, 30, 40 y 50° C respectivamente) en ambos sistemas.

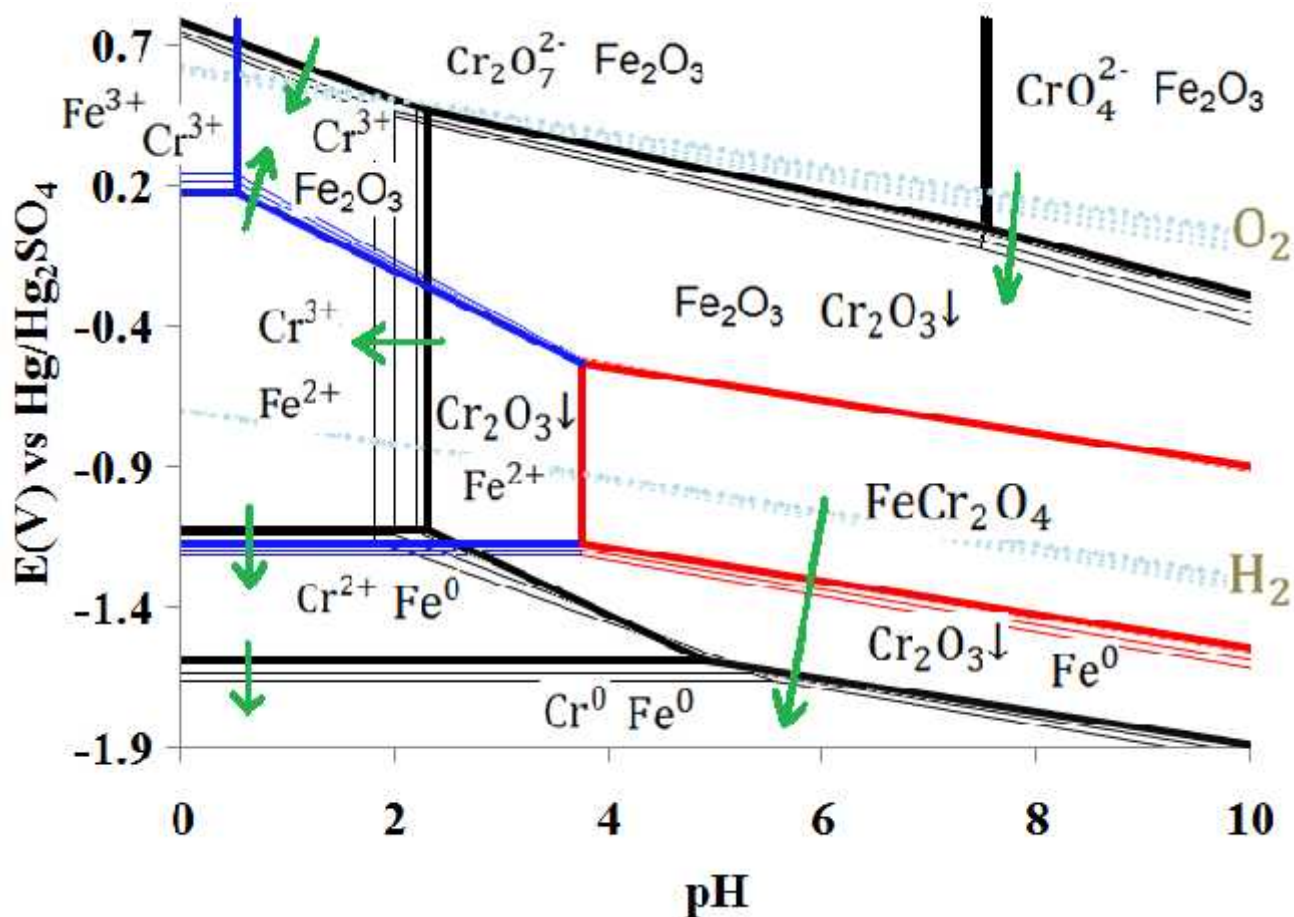


Fig. II.4.- Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Cr-H₂O con 2 g/L de [Fe²⁺] y 250 g/L de [CrO₃]. La dirección de las flechas muestran el efecto de la temperatura (25, 30, 40 y 50° C respectivamente).

CONCLUSIONES PARCIALES

Tomando en cuenta los estudios anteriores, no es posible observar cambios de especie en el sistema electroquímico, tanto para el dicromato, el cual se encuentra presente por encima del 95% sin importar el aumento de la temperatura de trabajo, como para la interacción del electrodo con la solución en estudio, donde se observó cambios notorios en la presencia del óxido de cromo trivalente, bajo la influencia del incremento de la temperatura y dando indicios de cambios energéticos de la superficie del electrodo. Esto último podría ser causado por la influencia del hidrógeno, el cual incrementa directamente con la temperatura (12) y es posible que sea causante del cambio de microestructura del depósito debido a su adsorción, tanto en el electrodo como en el depósito.

II.3.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Con el objeto de profundizar en el estudio de la formación del depósito de cromo, se monitorio los cambios en los procesos de óxido-reducción del sistema electroquímicos debido al incremento de la temperatura de la solución de cromo.

Una vez introducido el electrodo de trabajo (WE) a la solución de cromo, este presentaba un potencial catódico de aproximadamente -0.32 V, el cual variaba con respecto del tiempo hasta un potencial anódico de $+0.44$ V vs Hg/Hg₂SO₄ respectivamente al cabo de 2.5 horas de espera, este potencial de circuito abierto (OCP) es correspondiente con lo reportado por Saiddington y col. (39). *Es claro pensar que, a medida que transcurría el tiempo, el electrodo se modificaba formando un óxido de hierro, con la solución ácida de cromo, de acuerdo con la Ec. II.10.*

En este estado de equilibrio termodinámico, tanto la fase solida del hierro, como sus iones en solución, como el Fe²⁺ y Fe₂O₃, coexisten en la interface como un sistema complejo, el cual contiene también a los protones y al hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo como reportó Claudio Fontanesi y col. (50; 37; 38).

Este tiempo de espera para la estabilización del sistema electroquímico, reduce el número de experimentos a realizar, más aún, la utilización de un procedimiento de activado superficial en caliente (baño similar a 80-90° C), como lo propone J. C. Saiddington y col. (39), reduce este tiempo de estabilización a menos de una hora. Esto último debido a la formación de una monocapa de oxígeno sobre el WE acelerando la formación del Fe₂O₃.

Con este principio, es posible la reducción del tiempo de espera para realizar los experimentos electroquímicos, mediante la formación del óxido del hierro en la superficie del electrodo y esto se muestra en el siguiente apartado, durante el transcurso del trabajo, donde al formarlo permite la observación de algunos proceso de reducción que no era posible sin el óxido presente en el electrodo.

II.3.1.- ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

En la siguiente Fig. II.5, se muestra la determinación de la ventana de potencial en donde se estudió al baño de cromo. Se partió del primer potencial medido en el electrolito (-0.32 V) y a partir de este, se obtuvieron voltamperometrías lineales en sentido catódico y anódico en dos experimentos por separado, la gráfica muestra la unión de ambos experimentos. En el sentido catódico, no es posible observar procesos de reducción hasta un potencial de -1.0 V, donde la corriente catódica incrementa significativamente por la adsorción previo al desprendimiento de H_2 en la superficie del WE, además de un agrupamiento de procesos, como la reducción tanto de los iones de hierro, como también del cromo trivalente (39), *este perfil es poco reproducible debido a la presencia del H_2* . En el sentido anódico, se observa un pico de oxidación del electrodo (FCA) y es atribuido a la formación del Fe_2O_3 en la superficie del electrodo.

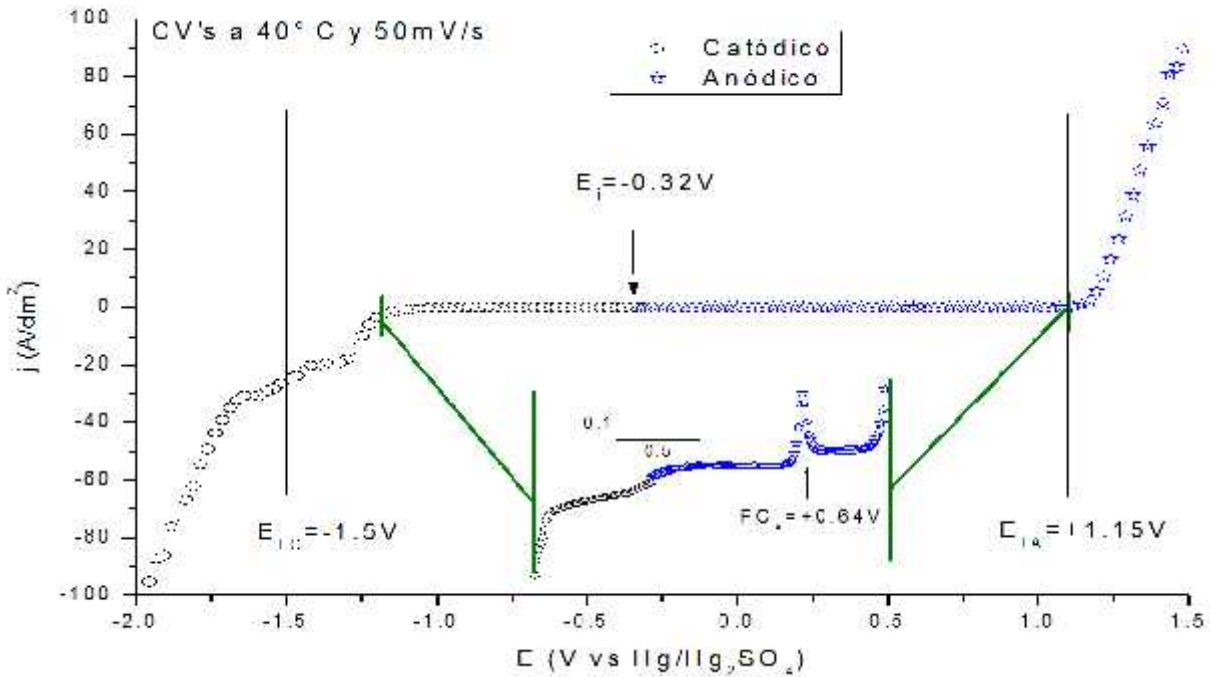
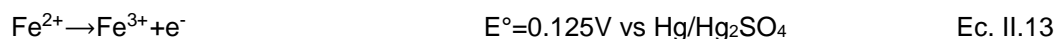
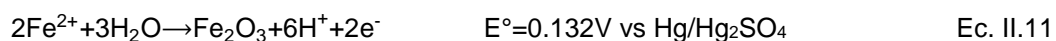


Fig. II.5.- Unión de dos Voltamperometrías lineales a 40° C y 50mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4).

Este proceso anódico FCA es llevado a cabo, a partir de los iones Fe^{2+} , en la vecindad del electrodo y el potencial de OCP es modificado hacia potenciales más catódicos por la formación del Fe_2O_3 , para experimentos posteriores, el potencial del

sistema tiende a ser más catódico. Con ello, las siguientes reacciones son posibles (50; 37; 38):



Para ello, al obtener curvas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido (10, 15, 20, 25 y 30 mV/s respectivamente) en la zona en que se presenta este proceso, a partir del potencial catódico medido al inicio del experimento ($E_i = -0.32\text{ V}$), están muestran un pico anódico y otro pico catódico en el 1er ciclo voltamperométrico, Fig. II.6. Debido a que este proceso (FC_A), es la formación de un óxido y ya que el potencial de pico voltamperométrico es dependiente de la velocidad de barrido, este proceso es considerado como irreversible (39), mientras que el proceso catódico I_c , corresponde con una desorción parcial del oxígeno, según lo reportado con los experimentos de James P. Hoare para un electrodo de Pt (42) y es asociado a la reacción Ec. II.13 en sentido de reducción.

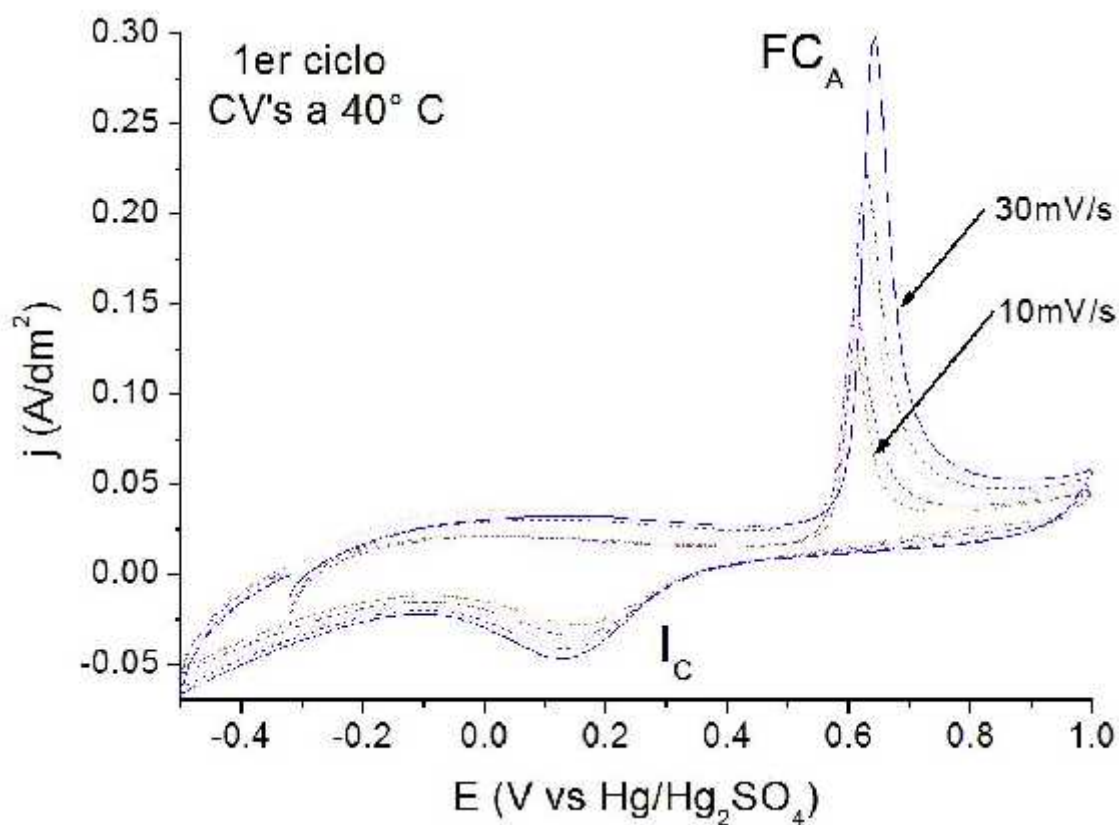


Fig. II.6.- Familia del 1er ciclo, de voltamperometrías cíclicas a 40 °C en función de la velocidad de barrido (10, 15, 20, 25 y 30 mV/s) sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄).

Diversos experimentos mostraron la dependencia de este óxido en la superficie del WE, el cual puede ser considerado como la activación superficial de la pieza, en el proceso de depósito. Para mostrar esta dependencia, se realizaron voltamperometrías cíclicas con diferentes valores de inversión de polaridad o de barrido (E_{sh}), Fig. II.7 y II.8 respectivamente. Como es posible observar, la modificación del electrodo por medio de la presencia del óxido de hierro, permite la observación electroquímica de los procesos que ocurren en la zona de desprendimiento de H₂. Esto último, por el consumo de protones que se llevaban a cabo más fácilmente, en una superficie libre de óxido y como consecuencia, disminuye parcialmente la evolución de H₂ sobre el electrodo que contiene al óxido de hierro, además de que su presencia resulta en una disminución de la corriente, debido al carácter semiconductor de éste. *Esto podría ser explicado ya que en la superficie del electrodo libre de óxidos, al hacer contacto con la solución ácida, tanto el proceso de reducción de los protones, como la oxidación del hierro del electrodo ocurren simultáneamente y conforme el barrido de potencial en sentido anódico, se acerca al proceso "FC_A" mientras se forma el óxido en la superficie del electrodo, la reducción de los protones, en la zona catódica, disminuye considerablemente ya que su presencia inhibe de forma considerable o total a la evolución de H₂.*

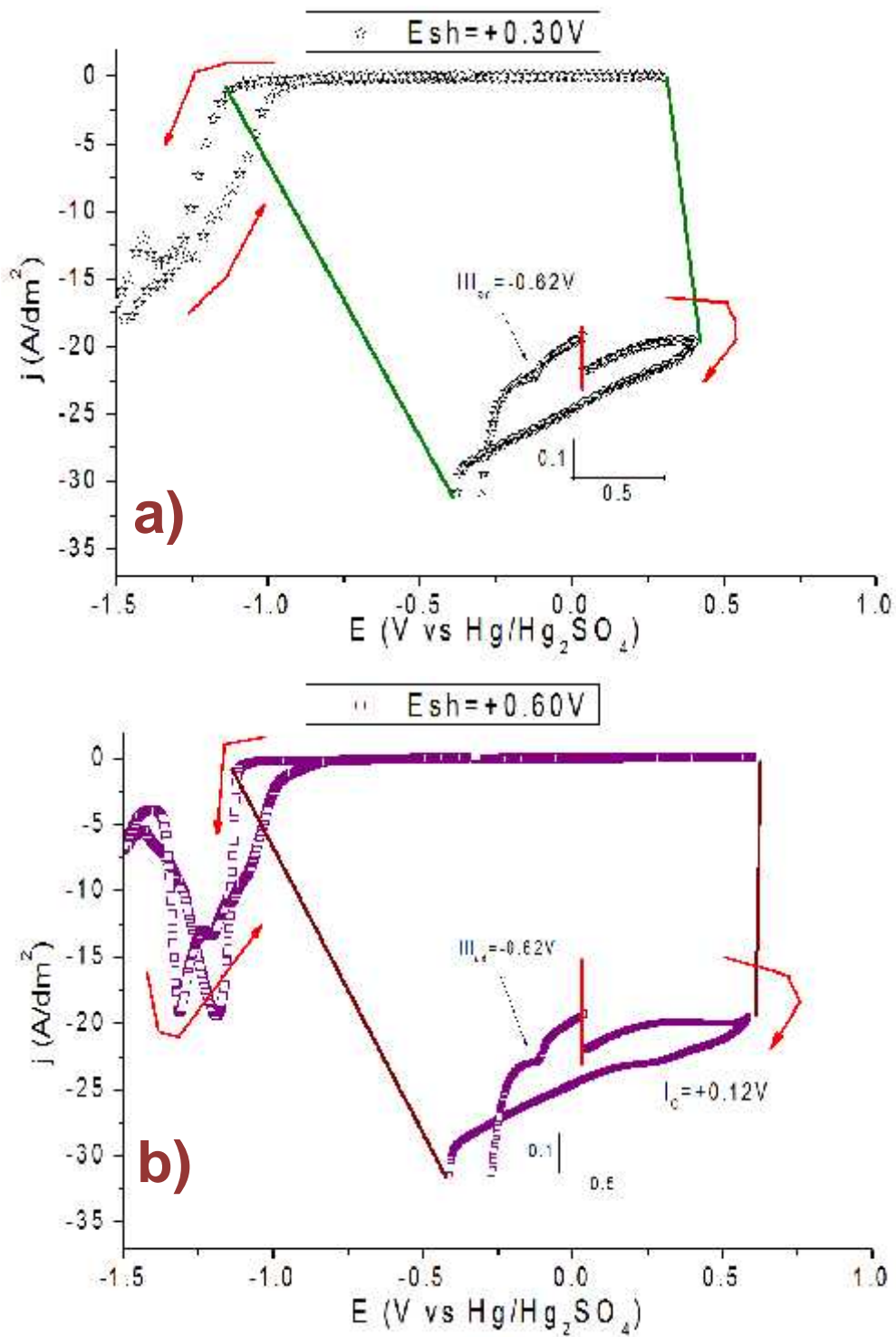


Fig. II.7.- Variación del valor de inversión de polaridad (E_{sh}) anódico, a) +0.30 V, b) +0.60 V en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).

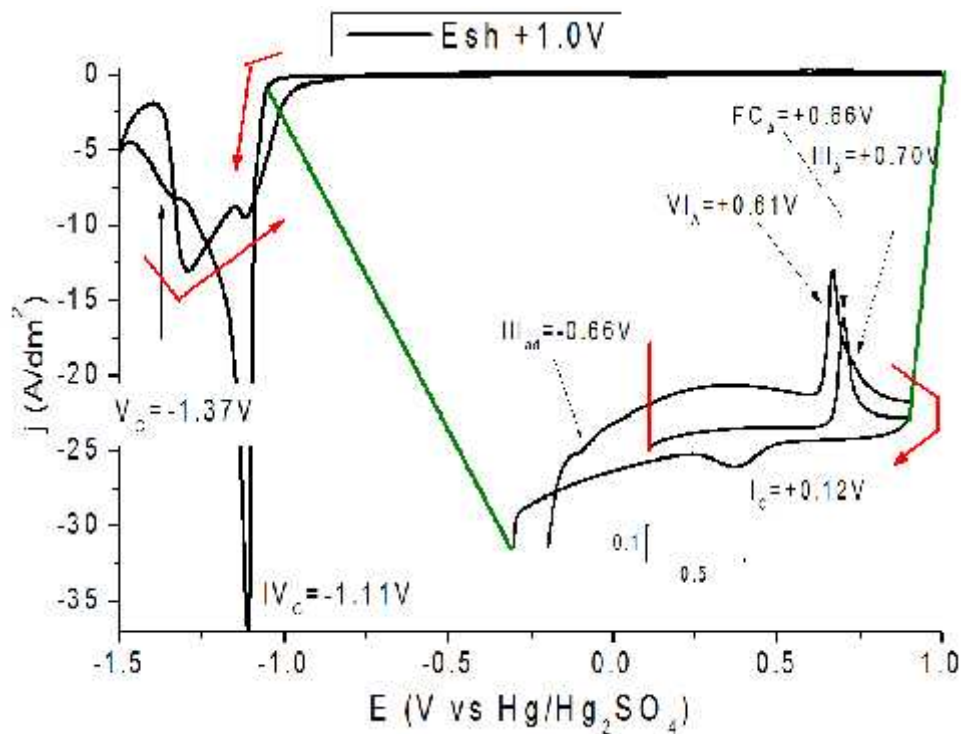


Fig. II.8.- Variación del valor de inversión de polaridad (E_{sh}) anódico, +1.0 V en Voltamperometrías cíclicas a 40 °C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$).

El perfil voltamperométrico, encontrado en la figura anterior es altamente reproducible y fue utilizado como base para los posteriores estudios, además de que se consideró de suma importancia su obtención, previo a los experimentos ya que sin él, no es posible observar los procesos catódicos en las curvas voltamperométricas, que no fuera del hidrógeno, el cual se presentaba como un abultamiento de corriente y ruido, como se observó en la figura II.5. Los números romanos en las figuras, indican que se trata de un proceso y los subíndices “c” y “A” indican, procesos catódicos y anódicos respectivamente. “ FC_A ” se utilizó como indicación de la formación de la capa de óxido de hierro, mientras que el subíndice “ad” hace mención a la adsorción, de acuerdo con lo reportado por James P. Hoare (17). Debido a que los procesos FC_A y III_A , ocurren en potenciales similares, indica que es posible que ambos sean un mismo proceso de oxidación. La explicación para cada proceso electroquímico se mencionará en el siguiente apartado.

II.3.1.1.- IDENTIFICACIÓN DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Partiendo de una superficie modificada con el óxido de hierro, el primer pico de reducción, I_C , es correspondiente con la reducción parcial del Fe_2O_3 , el cual surge cuando se forma el Fe_2O_3 , ver Fig. II.7 inciso b). Este proceso no modifica, de forma significativa, al óxido antes formado debido a su estabilidad ya que en el 2do ciclo del experimento, no aparece el pico "FC_A", pero surge un pequeño proceso anódico, I_A , por la adsorción del oxígeno en el Fe_2O_3 formado anteriormente, Fig. II.9.

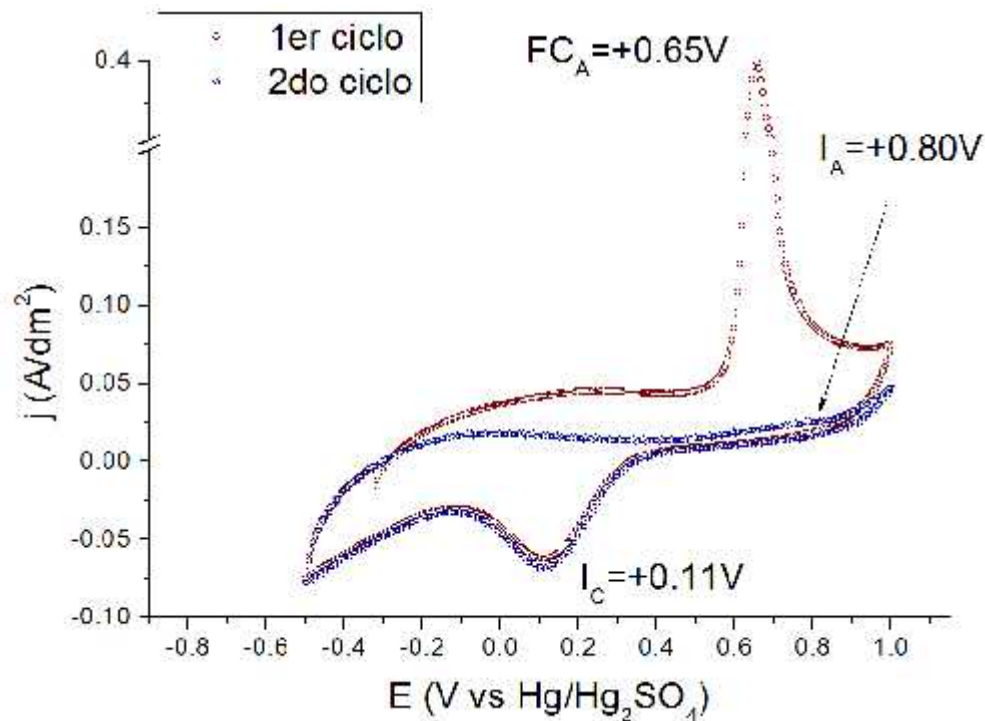
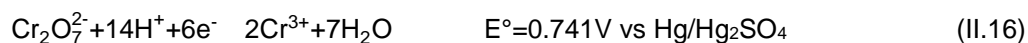


Fig. II.9.- 1er y 2do ciclo de voltamperometrías a 40° C y a 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4).

Para obtener los posteriores estudios, se realizó una voltamperometría cíclica previo al experimento, con el fin de obtener la modificación del electrodo con el óxido de hierro, por lo que se buscó conseguir un perfil voltamperométrico similar a la Figura anterior.

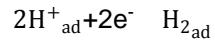
Al incrementar el valor de E_{sh} catódico, se observa la aparición de varios procesos, de la siguiente manera:

- En la Fig. II. 10 inciso b), por encima de -0.10 V, la corriente catódica incrementa ligeramente, hasta un potencial aproximado de -1.00 V y como consecuencia de este incremento aparece un proceso anódico (II_A), indicando la existencia de un proceso, en el cual se reduce parcialmente el Cr₂O₇²⁻ ya que en este rango de potencial, las especies predominantes son los iones de Cr(III) y de Fe(II), además de que el proceso II_A indica la adsorción de oxígeno sobre este estado superficial del electrodo. Las siguientes reacciones corresponden a estos procesos, donde los iones del Cr³⁺ y el Cr₂O₇²⁻ pudieran tener interacción química formando con ello un complejo, que según el mecanismo de James P. Hoare (17), este forma parte de la capa catódica del electrodo y evita la formación del complejo aquo, del cual no es posible la reducción electroquímica del Cr hacia su estado metálico:



- En la misma Fig. II.10, inciso b), una vez que el valor de E_{sh} supera el potencial de -1.00 V, la corriente vuelve a incrementar por la presencia de un pico de reducción (III_c), el cual es asociado a la reducción del óxido de hierro en la superficie del WE, debido a que en sentido anódico surge el pico de oxidación III_A, con un potencial similar al proceso “FC”, Fig. II.8, *esto es la transición de la capa pasiva del óxido a una superficie electroactiva del WE que menciona Soragni y col. (38)*, además, en sentido anódico, existen contribuciones en corriente catódica por la reducción de especies adsorbidas en el WE libre de óxido, donde el proceso III_{ad} es la reducción de protones y la corriente anódica entre -0.5 y 0.5 es la oxidación de la superficie del electrodo hacia Fe(II), además de la adsorción de Cr₂O₇²⁻. Las reacciones de reducción, asociadas a estos procesos son:





$$E^\circ = -0.65\text{V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$$

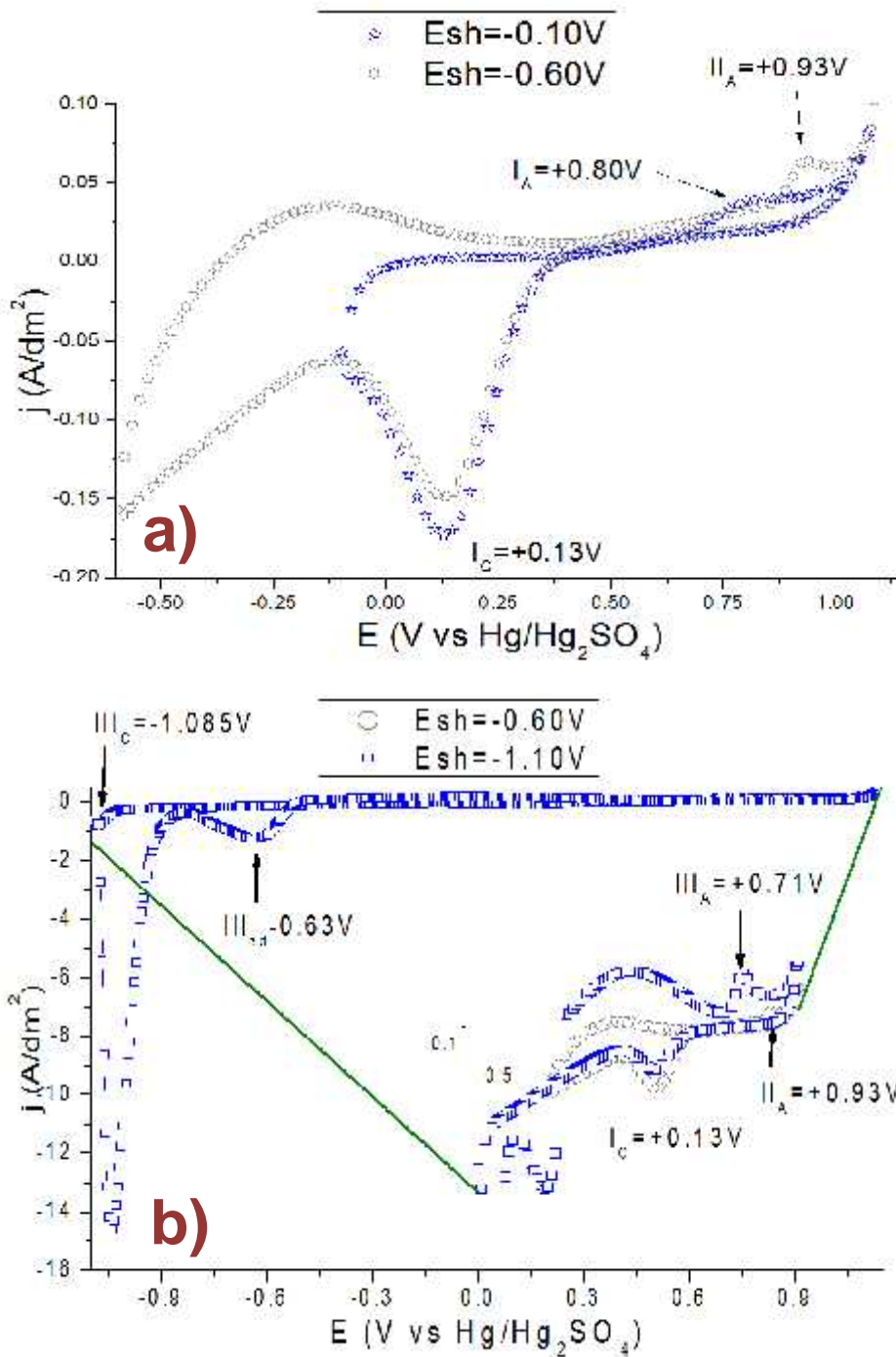
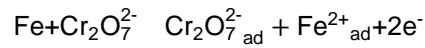
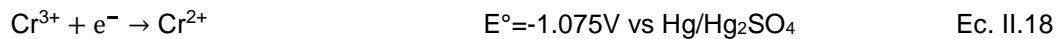


Fig. II.10.- Variación de valor de E_{sh} catódico, -0.10, -0.60 y -1.10 V respectivamente en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s

sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄).

De igual manera, se procedió al incremento del potencial aplicado en sentido catódico y como resultado, el sistema electroquímico cada vez, es más complejo.

- En la Fig. 11 inciso a), es posible observar que después de la reducción de los iones de Fe²⁺, aparece un proceso de reducción atribuido a la reducción de Cr(VI) a Cr(III) involucrando la formación de la capa catódica, según la literatura (39; 17), esta capa está compuesta por el óxido de cromo (Cr₂O₃), Ec. I.10, y es posible gracias al consumo de protones en la vecindad del electrodo. De igual manera que la Ec. II.15, este óxido pudiera tener interacción química con las especies de cromo presentes en la solución, modificando el potencial impuesto y provocando una parcial disolución de la misma. Sin embargo, su potencial es cercano al potencial estándar de la reducción de Cr(III) a Cr(II) mediante la siguiente Ec. II.18 (66), por lo que ambas reacciones pueden estar ocurriendo simultáneamente.



- En la misma Fig. 11, inciso b), la formación del proceso H_{2ad} mediante Ec. I.11, aumenta conforme lo hace el potencial catódico, su desprendimiento de la superficie es observado como un proceso (Vc) justo después del proceso de reducción de los iones de cromo hexavalente (67) y la corriente del proceso III_{ad}, atribuido a los protones adsorbidos en sentido anódico del barrido, disminuye inversamente con el potencial de barrido catódico (E_{sh}) del experimento. Después de estos procesos existe un decremento en la corriente, como resultado de la disolución de la capa de óxido, según lo explica el mecanismo de James P. Hoare

(42) con Ec. II.18 y posterior a este, empieza la obtención del depósito de cromo.

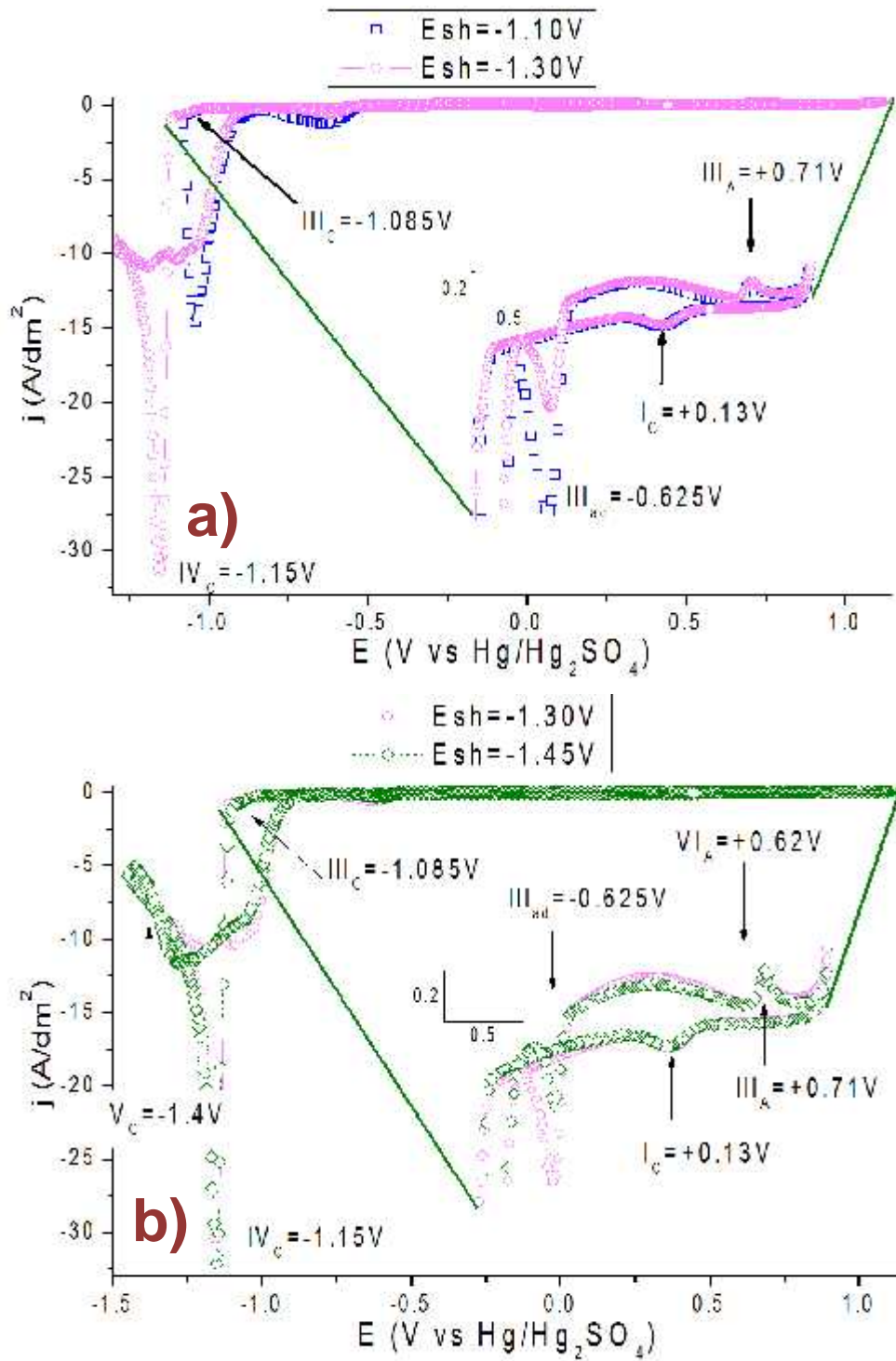
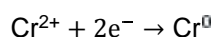


Fig. II.11.- Variación de valor de E_{sh} catódico, -1.10, -1.30, y -1.45 V respectivamente en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4).

Cercano a un potencial catódico de -1.5 V, empieza un nuevo incremento en la corriente sin un pico voltamperométrico aparente, esto da como resultado el surgimiento de un último proceso anódico (VI_A), donde la corriente y el potencial de pico, son dependientes del valor de E_{sh} catódico, es decir, al incrementar este valor de E_{sh}, la corriente y el potencial de pico anódico también lo hacen hacia valores más elevados, Fig. 12. *Este fenómeno es debido a que, al ir incrementando el valor de E_{sh}, más cantidad de depósito se forma en el WE y por consiguiente, la corriente asociada al proceso de oxidación de este Cr metálico se incrementa.* Según el valor de potencial donde se lleva a cabo este depósito, la reacción de reducción puede seguir la siguiente reacción e involucrando dos electrones en el proceso. Para ello, se puede considerar el mecanismo propuesto por J. P Hoare (17) con la formación de esta especie en la última etapa de reducción.



$$E^{\circ} = -1.552\text{V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$$

Ec. II.19

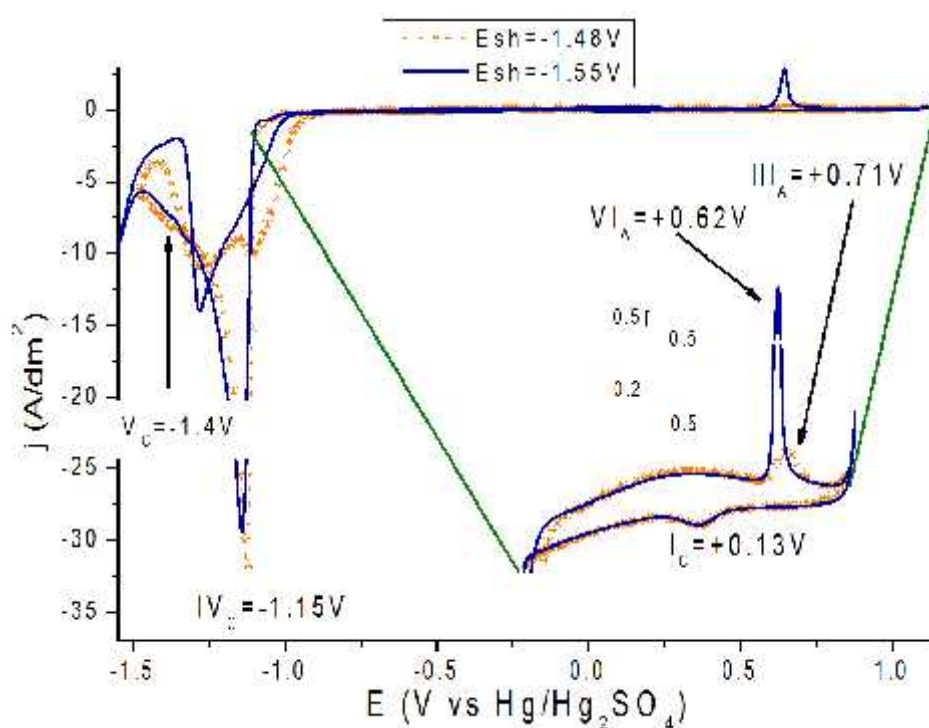


Fig. II.12.- Variación de valor de E_{sh} catódico, -1.48 y -1.55 V respectivamente en Voltamperometrías cíclicas a 40° C y 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄).

Hasta el momento, se han cumplido algunos de los objetivos propuestos al inicio del trabajo, de los cuales destacan, el haber conseguido encontrar el potencial en que se lleva a cabo la formación del depósito de cromo (0-1.50 V), así como obtener el perfil característico del sistema electroquímico sin la interacción de la presencia del desprendimiento de H₂. Con el fin de encontrar, cuales son los procesos que se ven modificados por la interacción del incremento de la temperatura, en el siguiente apartado se analiza el efecto de ésta, sobre las curvas voltamperométricas buscando los cambios más evidentes o significativos y su posible correlación con el cambio morfológico.

II.3.1.3.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La Fig. II.13, inciso a) para 30° C e inciso b) para 50° C muestra la aparición de un pico de oxidación para el depósito de cromo (VI_A) para un potencial de inversión de polaridad (E_{sh}) de -1.55V con incremento de 600 mV por el cambio de temperatura. Destaca el surgimiento de un proceso catódico previo al depósito seguido por un incremento en el desprendimiento de hidrógeno de la solución.

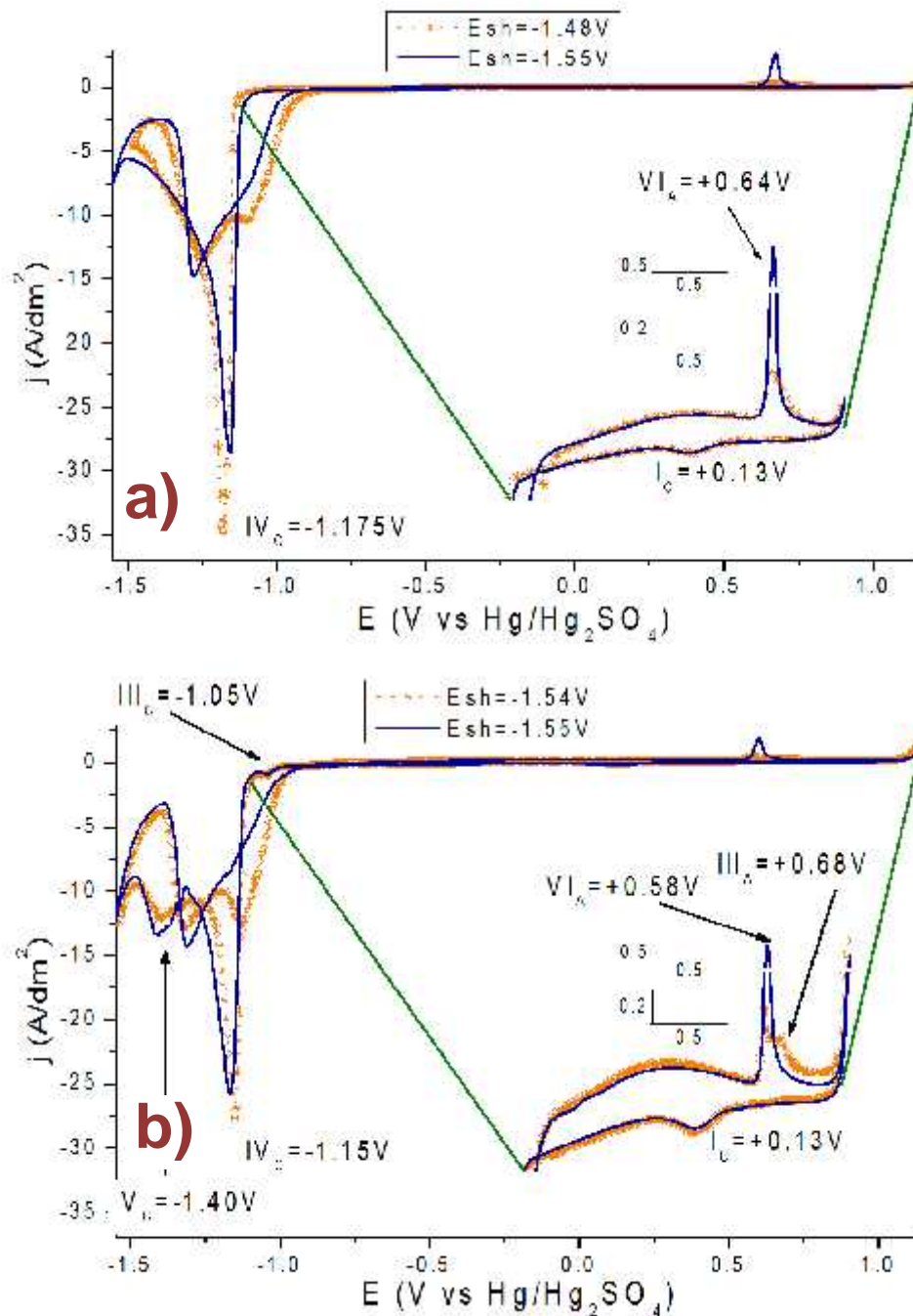


Fig. II.13.- Efecto de la temperatura (a) 30 y b) 50° C respectivamente) y variación del valor de E_{sh} catódico (-1.48 V y -1.55 V) en voltamperometrías cíclicas a 50 mV/s sobre acero 1018 en el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO_3/H_2SO_4).

El proceso de reducción de los iones hierro sobre la superficie (III_C), es llevado a cabo en potenciales menos catódicos a altas temperaturas Fig. II.13 inciso b), donde es posible su estudio, debido a que aparentemente no tiene contribuciones en corriente del proceso de reducción del $Cr(VI)$ a $Cr(III)$. Esto podría ser adjudicado a la modificación de las condiciones superficiales por el incremento de la temperatura, donde es posible tener sustancias adsorbidas como lo son, los H^+ y los $Cr_2O_7^{2-}$ entre otras.

La disminución en corriente para el proceso de formación del Cr_2O_3 , sugiere una menor cantidad de especie transformada ya que la corriente es consumida para la evolución de H_2 (V_C), la cual se presenta con una mayor corriente a 50° C que cuando se trabaja a 30° C e inclusive a 40° C. *Esto último podría indicar la existencia de una inhibición posiblemente por parte de los protones y del desprendimiento de hidrógeno, ya que es más notoria su presencia a 50° C, previo a la formación del depósito y por consiguiente, estos pueden provocar el cambio de microestructura del depósito de cromo, además de disminuir la eficiencia de corriente en altas temperaturas.*

CONCLUSIONES PARCIALES

Mediante el estudio voltamperométrico realizado, fue posible la identificación de los procesos electroquímicos del sistema y logrando con ello, monitorearlos en función del incremento de la temperatura, donde se observó la aparición del proceso de adsorción y desprendimiento del hidrógeno previo a la formación del depósito, esto al imponer una temperatura de trabajo de 50° C por lo que se le adjudico el cambio de morfología del depósito de cromo.

II.3.2.- ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

Este estudio potencioestático se desarrolló ya que controla la sobresaturación superficial del electrodo, debido a los cambios energéticos al imponer el potencial electroquímico del sistema (68). Estos procesos de formación de fases son características, cuando se observan dos potenciales de sobrecruce al cambiar la dirección de barrido en el experimento voltamperométrico ya que en la interface todavía existe especie en vías de transformación y éstas se reducen debido al sobrepotencial aplicado en ese momento (69). El primero de estos potenciales de sobrecruce, está ubicado en un valor cercano a -0.90 V, en la figura II.10 inciso b), el cual es asociado a un potencial de equilibrio termodinámico de fases y surge cuando a ocurrido la reducción de los iones de Fe^{2+} (proceso III_c) y el segundo potencial surge, en la histéresis de corriente característica del proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III), en un valor aproximado de -1.13 V, Fig. II.11 inciso a) y es asociado a la nucleación de la nueva fase de Cr(III), Cr_2O_3 (44).

Para la realización de estos experimentos potencioestáticos, inicialmente se obtuvo el perfil voltamperométrico, debido a la modificación del electrodo (Fig. II.9) y posterior a ello, se aplicó el potencial obtenido en ese momento (0.20 V), como primer pulso por 1 s, con el fin de establecer un equilibrio del sistema con el electrodo modificado.

La corriente obtenida, a partir del potencial impuesto (0.20 V) hasta un valor de -1.00 V, es tan pequeña que ocasiona una respuesta fuera de rango del equipo de muestreo, por consiguiente en la Fig. II.14 inciso a), se observa un grupo de transitorios de corriente al incrementar el potencial por encima de -1.00 V. Primeramente, el proceso de reducción de los iones Fe^{2+} , está ocurriendo y se ha identificado al igual que los voltamperogramas con el número III_c además, el proceso de adsorción y evolución de hidrógeno (V_c) también ocurre de forma simultánea y este tiene dependencia en el potencial aplicado, por lo que la corriente incrementa considerablemente al aumentar el potencial final del experimento, debido a que mientras más potencial impuesto, más protones se consumen en el proceso V_c , contrario a lo mostrado por el proceso III_c, el cual no tiene dependencia del potencial impuesto en el experimento.

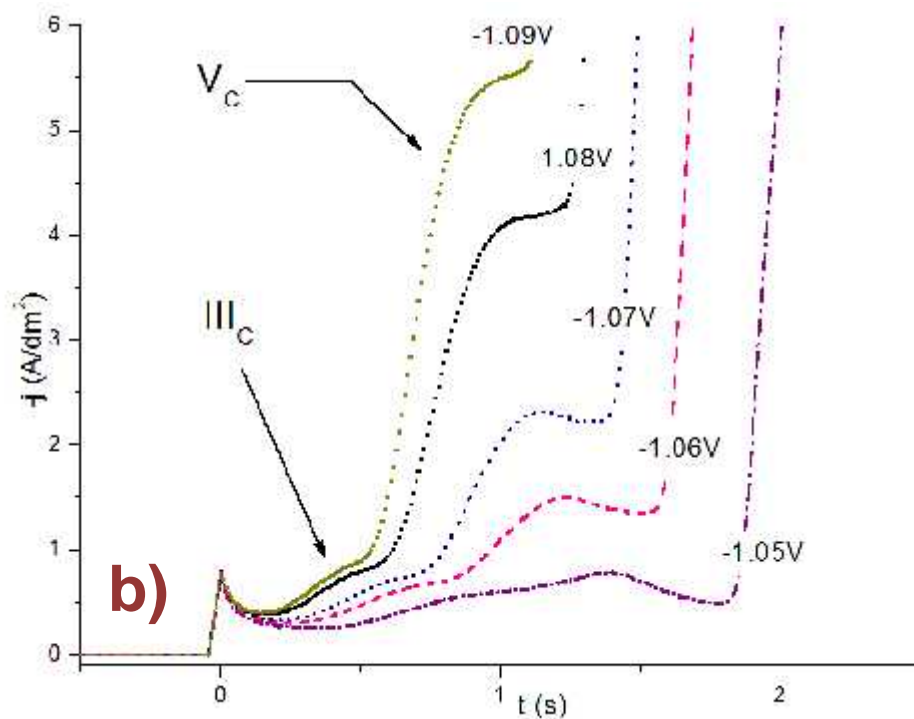
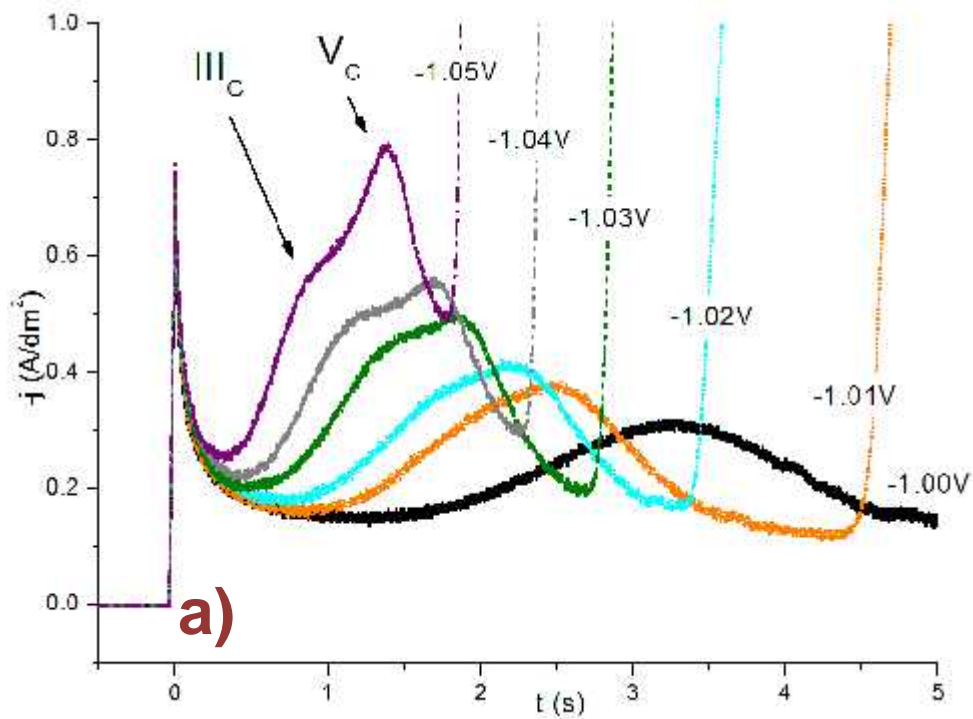


Fig. II.14.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20V hasta valores en el rango de a) -1.00 V a -1.05 V y b) -1.05 V a -1.09 V a una temperatura de 40° C para el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄) y sobre acero 1018.

El incremento de la corriente que sobrepasa la escala de la gráfica anterior (Fig. II.14), es debido al proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) e involucrando la formación de una nueva fase sobre el electrodo, el cual está compuesto por el óxido de cromo Cr_2O_3 (17) como ya se había mencionado.

Mientras el valor del potencial aplicado se incrementa, los procesos de reducción tienden a ocurrir en menor tiempo, llegando a un punto en la cual, estos procesos ocurren aparentemente de forma simultánea con el cargado de la doble capa y para estudiarlos, es necesario acortar el intervalo de muestreo en esta zona, de 0 a 0.1 s, en la Fig. II.15 inciso b) y así distinguir las contribuciones de corriente para cada proceso en particular. *Este estudio puede quedar como perspectiva al proyecto, con la intención de profundizar aún más en las etapas previas al depósito de cromo.* Los transitorios de corriente, al incrementar el potencial aplicado, son los observados en la misma Fig. II.15, donde es posible observar, cómo la corriente incrementa hasta un valor máximo, que después disminuye siguiendo un fenómeno difusional de las especies de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, para ser transformados al Cr_2O_3 presente en la superficie del electrodo, Ec. I.10.

En la misma Fig. 15 Inciso b), es posible observar que la corriente de los procesos disminuye inversamente con el potencial catódico aplicado, hasta un potencial cercano a -1.40 V, esto debido a la disolución del Cr_2O_3 hacia la solución de cromo, además de la reducción hacia el estado de oxidación divalente del mismo, según lo menciona el mecanismo de J. P Hoare (17; 41; 42; 45). *La identificación de esta etapa, solo había sido discutida en experimentos voltamperometricos, por lo que su posterior estudio, podría ser un tema de interés, como etapa intermedia en el mecanismo de depósito.*

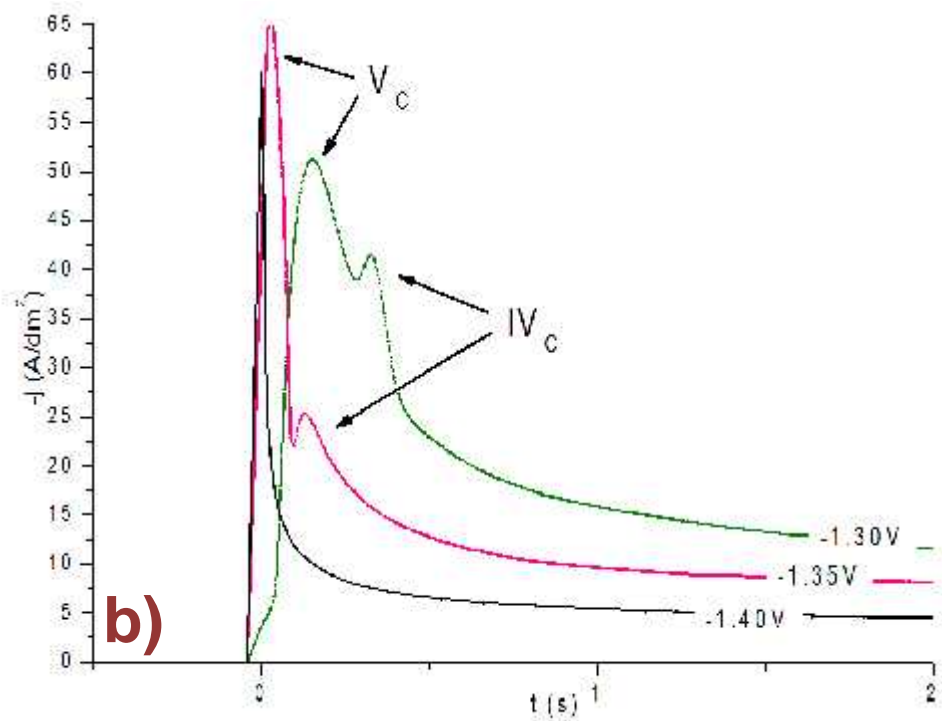
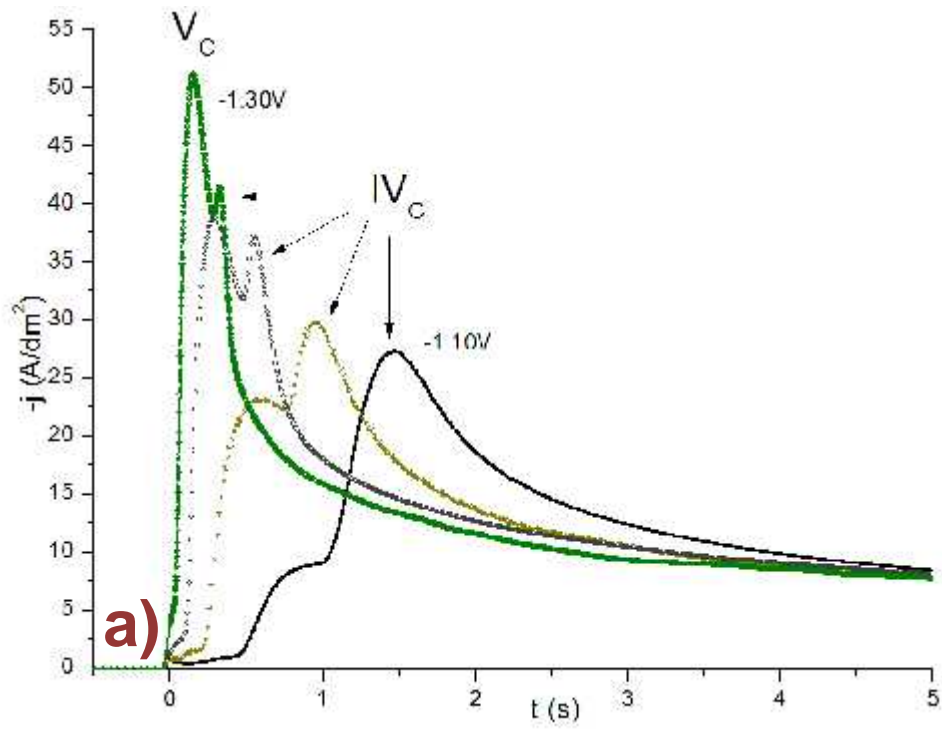


Fig. II.15.- Transitorios de corriente potenciostáticos a partir de 0.20 V hasta valores de a) -1.10, -1.15, -1.20, -1.25 V y b) -1.25, -1.35, 1.40 V respectivamente a una temperatura de 40° C para el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄) y sobre acero 1018.

Por encima de -1.40 V, todos los procesos involucrados en la reducción de Cr(VI) , además de los iones de hierro, así como también la adsorción y desprendimiento de hidrógeno son llevados a menor tiempo y debido a la disolución de la capa catódica, el pico asociado a la formación del Cr_2O_3 (V_{C}), tiende a desaparecer caracterizado por la disminución de su corriente, en la anterior Fig. II.15, inciso b), además, también se observa un incremento en la corriente del proceso V_{C} , debido por el aumento en la evolución de H_2 hasta la aparición del proceso de formación del depósito de cromo, para el cual fue necesario incrementar el tiempo de muestreo así como también, el tiempo del experimento, Fig. II.16.

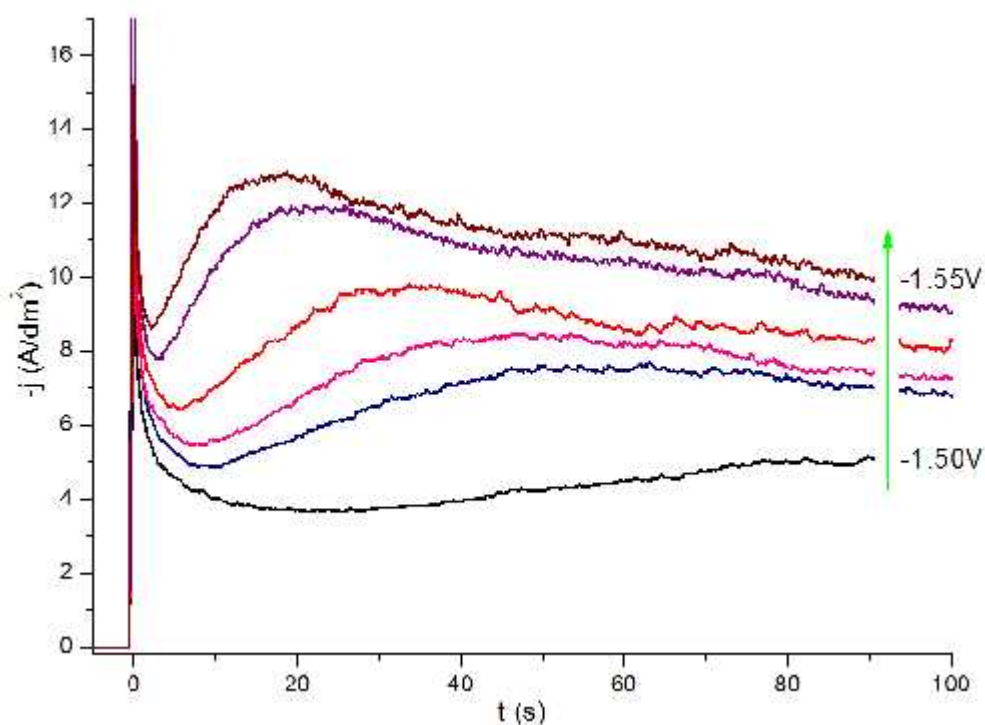


Fig. II.16.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.50 y posteriormente un incremento de 1 mV en cada pulso a una temperatura de 40° C. $250/2.5$ g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ sobre acero 1018.

Las oscilaciones de la corriente observada en la figura anterior, sugiere que el proceso de depósito, puede contener contribuciones de diferentes tipos de transporte de masa ó involucrar más de un tipo de proceso de reducción, tal como la evolución de hidrógeno (70) y como resultado no es posible observar un pico voltamperométrico, en la Fig. II.12. El anterior perfil cronoamperométrico es característico de la formación de una nueva fase cristalina (71).

Con lo anterior, es posible el considerar que sólo, el proceso de desprendimiento de H_2 , es el que interactúa de forma directa con la formación de la nueva fase de cromo y se le podría adjudicar el cambio morfológico del depósito, al considerarlo como inhibidor del crecimiento de los granos del depósito como lo menciona Fischer (36) y Thompson (58; 59; 60). Esto podría ser posible, si al crecer los granos de cromo, el proceso de reducción de los protones inhibiera la formación del depósito, permitiendo el incremento del potencial de depósito, disminución del tamaño de grano y permitir el crecimiento por bloques perpendiculares del mismo depósito. Esto siempre y cuando se tenga en consideración que las contribuciones de corriente de los demás procesos, no están presentes debido a la etapa mostrada anteriormente ya que la corriente disminuye de forma considerable, por lo que al variar la temperatura de operación, sólo el proceso de reducción y desprendimiento de hidrógeno presenta mayores diferencias.

II.3.2.1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

A continuación, en la Fig. II.17 con un potencial de -1.00V y el efecto del incremento de la temperatura (30 , 40 y 50°C respectivamente), se observa una disminución en el tiempo requerido para la reducción de los iones de Fe^{2+} , de 4 a 2 segundos para 30 y 50°C , igualmente, también se obtiene una mayor corriente, la cual que se incrementa de un valor de -0.26 a -0.42 A/dm^2 respectivamente, esto indica que este proceso es favorecido por el incremento de la temperatura del sistema.

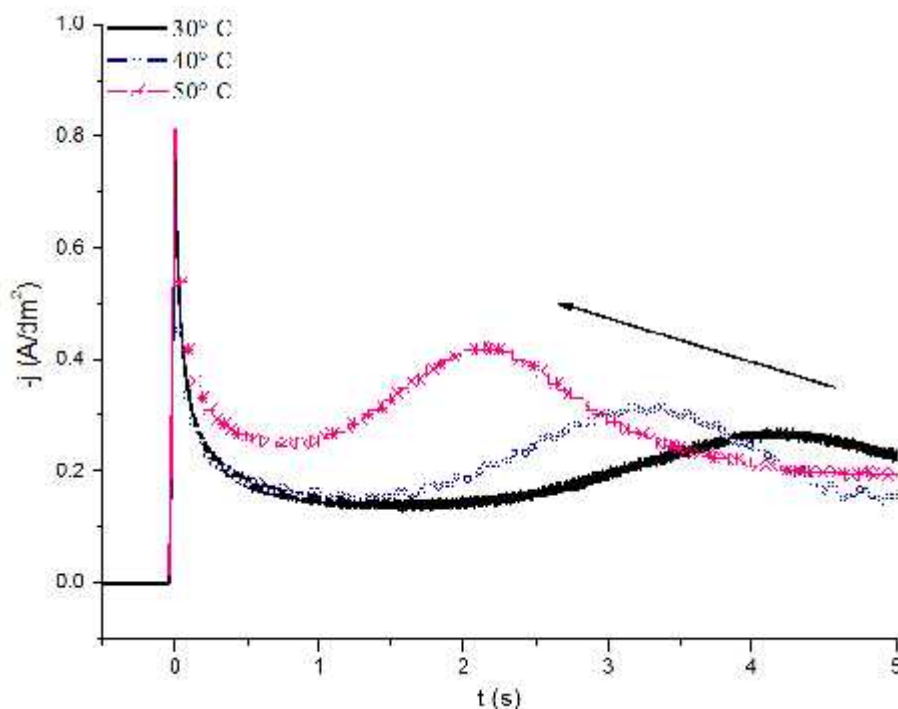


Fig. II.17.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.00 V. $250/2.5$ g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ sobre acero 1018.

Al incrementar el potencial aplicado a un valor de -1.04 V, Fig. II.18 para el incremento de temperatura (30 , 40 y 50°C respectivamente), el mismo proceso de reducción de los iones de Fe^{2+} (IIIc), muestra el mismo comportamiento anteriormente mencionado, disminución del tiempo (desde 1.22 a 1.07 segundos para 30 y 50°C) e incremento de corriente (desde -0.40 a -0.65 A/dm^2). También es posible observar el surgimiento del proceso de desprendimiento de hidrógeno (V_c) a 30 y 40°C con una disminución en el tiempo para que se lleve a cabo el proceso (de 2 a 1.7 segundos), sin embargo observa una menor corriente (de -0.76 a -0.55 A/dm^2), lo cual puede

indicar que este proceso, es promovido por el potencial aplicado y desfavorecido por el incremento de la temperatura.

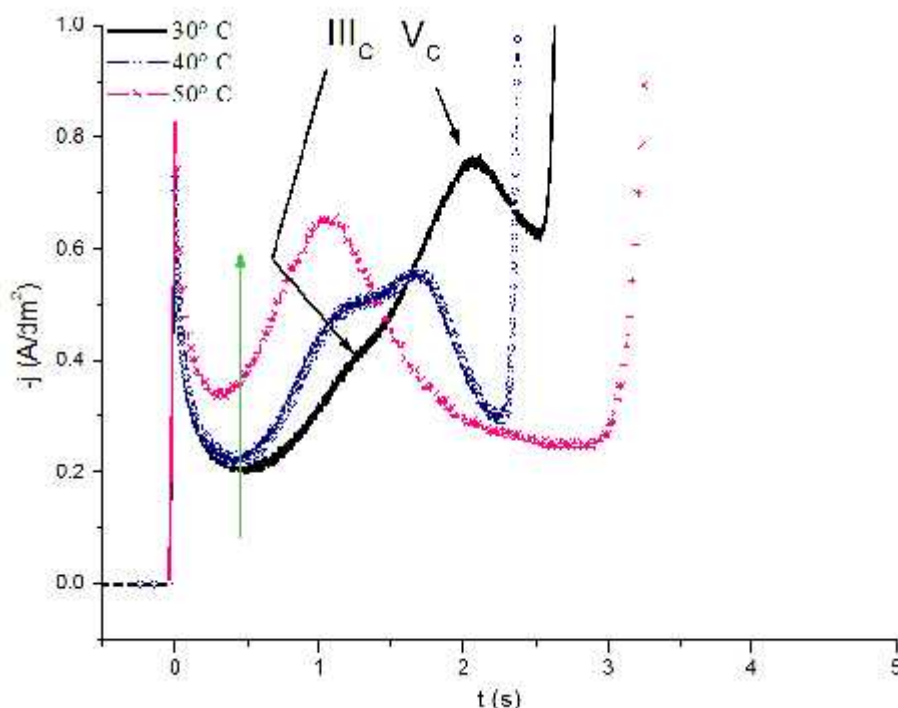


Fig. II.18.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.04 V mostrando el efecto de la temperatura. 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ sobre acero 1018.

Aunado a lo anterior, el incremento de temperatura, modifica al proceso de formación y disolución de la capa catódica en el electrodo (IV_C) de la siguiente manera: “considerando que la corriente del proceso V_C , es atribuido al desprendimiento del H_2 , es posible que a 30°C (Fig. II.18), su índice de cobertura en la superficie sea menor que a 50°C , por lo que pudiera facilitar la reducción de Cr(VI) a Cr_2O_3 a bajas temperaturas, en presencia de los iones de hierro que fungen su papel catalítico (65)”. Esto puede dar indicios del porque, la formación del Cr_2O_3 se lleva a cabo en tiempos más cortos a bajas temperaturas en la Fig. II.18 (2.5 y 3.1 s para 30 y 50°C respectivamente) y al incrementar el potencial aplicado a -1.07V (Fig. II.19), éste se forma en tiempos más largos a menor temperatura (1.8 y 1.25 s para 30 y 50°C respectivamente). Este comportamiento también podría modificar hasta el mismo

proceso de formación del depósito, ya que los núcleos metálicos están influenciados por cambios energéticos de la superficie del electrodo (72).

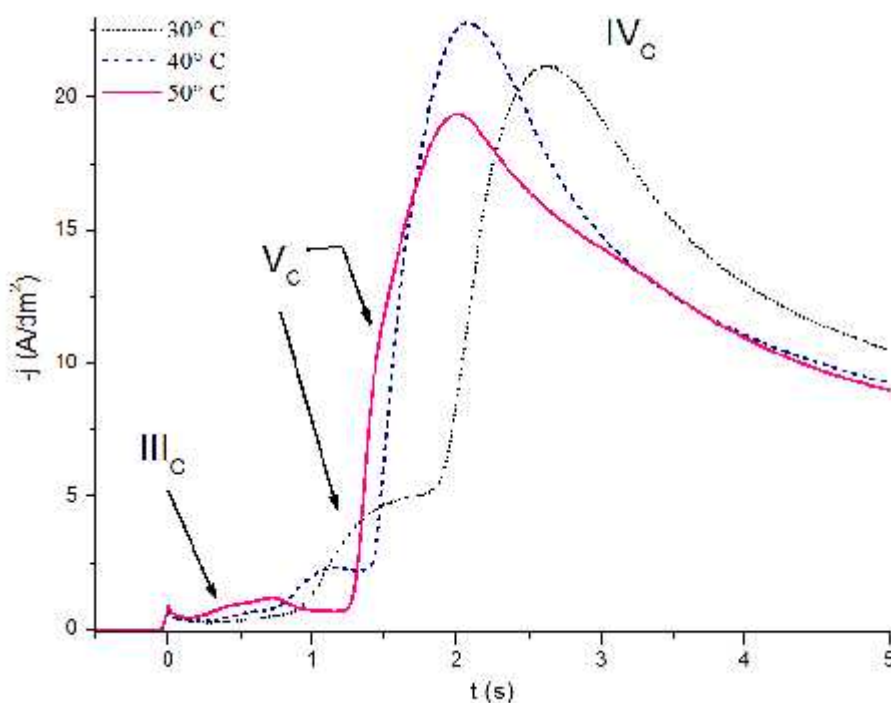


Fig. II.19.- Transitorios de corriente potenciostáticos a partir de 0.20 V hasta -1.07 V en las tres temperaturas de trabajo (30, 40 y 50° C respectivamente. 250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄ sobre acero 1018.

En concordancia con lo anterior, al analizar los transitorios de corriente para los extremos de las temperaturas, 30 y 50° C respectivamente, Fig. II.20, es posible observar diferentes respuestas de la corriente, donde el proceso de formación del óxido de cromo, es significativo a partir de -1.03 V a 50° C, Fig. II.20 inciso b) y a partir de -1.05 V, ambas contribuciones de corriente, tanto de la reducción de los iones de hierro (III_C) como del desprendimiento de hidrógeno (V_C), pueden ser observadas debido al incremento en la evolución del hidrógeno, siguiendo el mismo comportamiento de los transitorios a 30 y 40° C. *Esto indica que los procesos previos a la obtención del depósito de cromo, sí son influenciados por el incremento de la temperatura, sin embargo, al existir una etapa de disolución de la capa catódica, como se observó en la Fig. II.15, inciso b, y la corriente de estos procesos es disminuida por el incremento del potencial aplicado, hasta comportarse como sí no hubiera más proceso que el cargado de la doble capa, es posible que la formación del depósito no*

esté directamente relacionado con sus etapas previas de reducción, aunque sí es afectado por la evolución del hidrógeno que ocurre simultáneamente con el depósito.

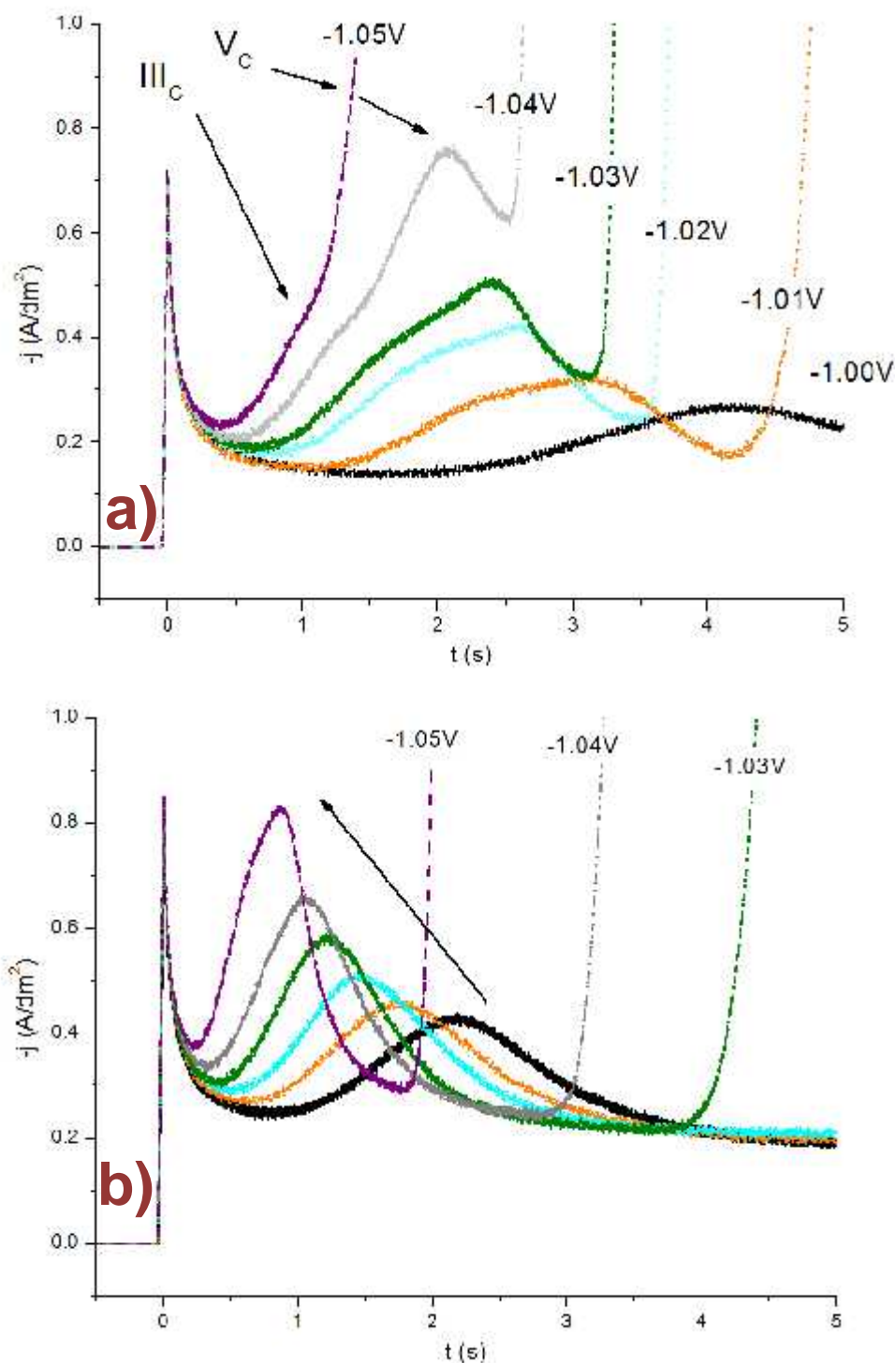


Fig. II.20.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.00 V y posteriormente un incremento en potencial de 1mV a una temperatura de a) 30° C y b) 50° C para el baño de cromo en estudio (250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄) sobre acero 1018.

Con respecto a los transitorios de corriente para la formación del depósito de cromo, Fig. II.21, a 30° C y la Fig. II.22 a 50° C respectivamente. Es posible percatar que a esta última temperatura, existe un gran aumento de la corriente, debido a la presencia tan evidente, de la evolución de hidrógeno conforme al crecimiento de los núcleos metálicos y por lo cual es necesario un tiempo largo de experimento, para observar el perfil que caracteriza a este proceso de formación. La principal característica a 50° C, es la dificultad para observar un máximo de corriente ya que la gran cantidad de H₂ sobresale del electrolito, además es necesario el incremento del valor de potencial aplicado, tal como se hizo con las voltamperometrías en donde, a partir de -1.53 V, el pico de oxidación del depósito es visible significativamente. *Esto es de gran importancia, ya que la inhibición por parte de los protones en vías de reducción, pueden provocar un aumento en el potencial aparente del depósito ya que se podría estar llevando a cabo tanto en la superficie del electrodo, como también, en el mismo depósito en formación.*

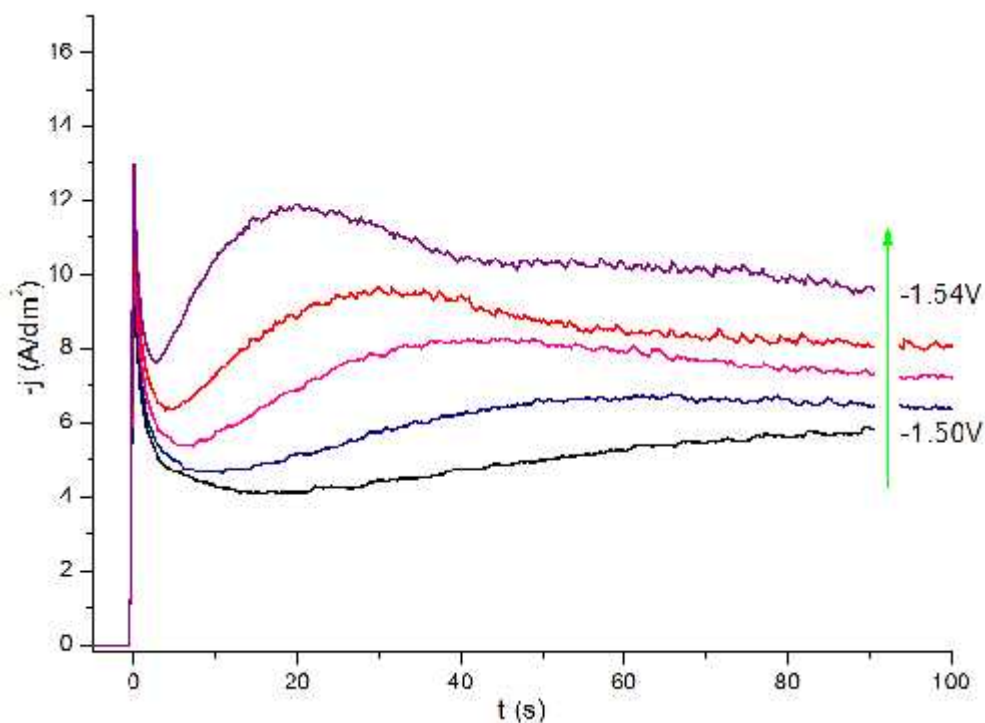


Fig. II.21.- Transitorios de corriente potenciostáticos a partir de 0.20 V hasta -1.50 V y posteriormente un incremento de 1 mV a 30° C. 250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄ sobre acero 1018.

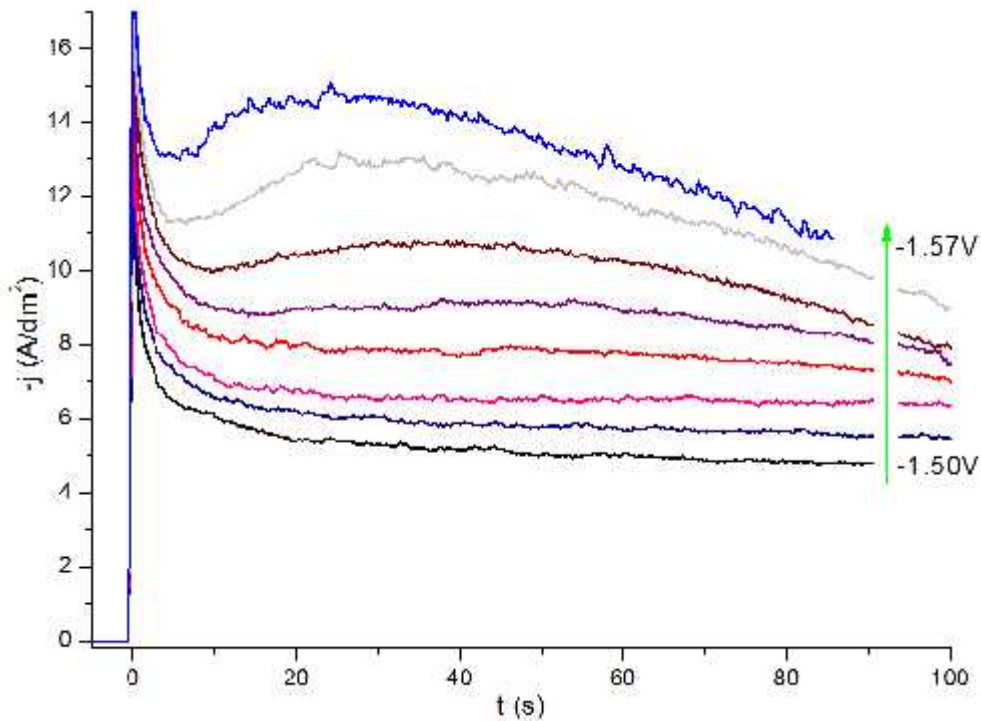


Fig. II.22.- Transitorios de corriente potencioestáticos a partir de 0.20 V hasta -1.50 V y posteriormente un incremento de 1 mV a 50 °C. 250/2.5 g/L de CrO₃/H₂SO₄ sobre acero 1018.

Con el fin de encontrar el tipo de nucleación (progresiva o instantánea), se procedió a la utilización de modelos teóricos, ya que la inspección por medio de técnicas insitu trae consigo una serie de implicaciones de operación y de resolución, debido a que se está llevado a cabo, más procesos que impiden su aplicación en este estudio, el principal es el desprendimiento de H₂, el cual imposibilita el estudio fundamental.

Sin embargo, la utilización de cualquier modelo está sujeta a una serie de consideraciones y aspectos electrocinéticos, que dan un panorama muy claro del fenómeno de electrocristalización, entre ellos están, el considerar la geometría del núcleo (73), así como también su zona de crecimiento (74), el régimen de transporte de masa (75; 76) y hasta el considerar diferentes etapas de transferencia electrónica (77; 78). Con ellos y un ajuste de la corriente resultante del fenómeno, es posible obtener parámetros termodinámicos, que podemos perturbar mediante la variación de las condiciones de depósito, con el objeto de inducir mejoras al sistema y entender aún más al mismo fenómeno de nucleación.

Aunado a esto, cada modelo teórico es específico y a menudo es necesario, el construir alguno que se adecue a los criterios de operación y a los aspectos cinéticos que se necesiten adquirir, además de que la utilización de alguno, debe ser tomado bajo las consideraciones bajo el cual, fue construido. A pesar de esto, todos los modelos teóricos son una aproximación de la realidad, ya que no se han considerado todas las variables, sino las más sobresalientes y que interactúan de forma directa con el fenómeno.

En este caso en particular, tenemos el impedimento de la presencia de los protones, además del número de electrones intercambiados al momento de la formación de los núcleos, el cual pueden ser 2 electrones, debido a la similitud con el potencial electroquímico de la reacción reportado (66) y es posible que la geometría del núcleo se vea modificada por la presencia de los protones, modificando la energética de la superficie, además de todos los procesos ya mencionados anteriormente.

Teniendo en cuenta lo anterior, este estudio complementario será tomado como una aproximación, para la búsqueda del tipo de nucleación que presenta el depósito de cromo, en los inicios de formación para cada microestructura como resultado de la variación de la temperatura y esperando encontrar una nucleación progresiva a 30 °C ya que se obtienen pocos granos de grandes dimensiones (microestructura equiaxial), en comparación con lo obtenido a 50° C (microestructura columnar), donde se espera que de cómo resultado una nucleación instantánea ya que se considera un gran aumento de la velocidad de nucleación.

A continuación, la Fig. II.23, muestra el análisis de los transitorios de corriente en los inicios de la nucleación, sin incluir la corriente capacitiva, ni el tiempo de inducción. Este análisis ($i-t^{1/2}$), corresponde a un crecimiento instantáneo del núcleo cristalino, según la teoría de la nucleación clásica (36; 56; 61; 57; 68; 72) además, este tipo de crecimiento también es correspondiente con el modelo no-dimensional propuesto por Scharifker y G. Hills (79), para el crecimiento en 3D, nucleación múltiple, núcleo semiesférico y controlado por la difusión de la especie, de acuerdo con las siguientes Ec. II.20 y Ec. II.21 e involucrado el tiempo (t_m) y la corriente máxima (i_m) de los cronoamperogramas.

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9545 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad \text{Ec. II.20}$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2$$

Ec. II.21

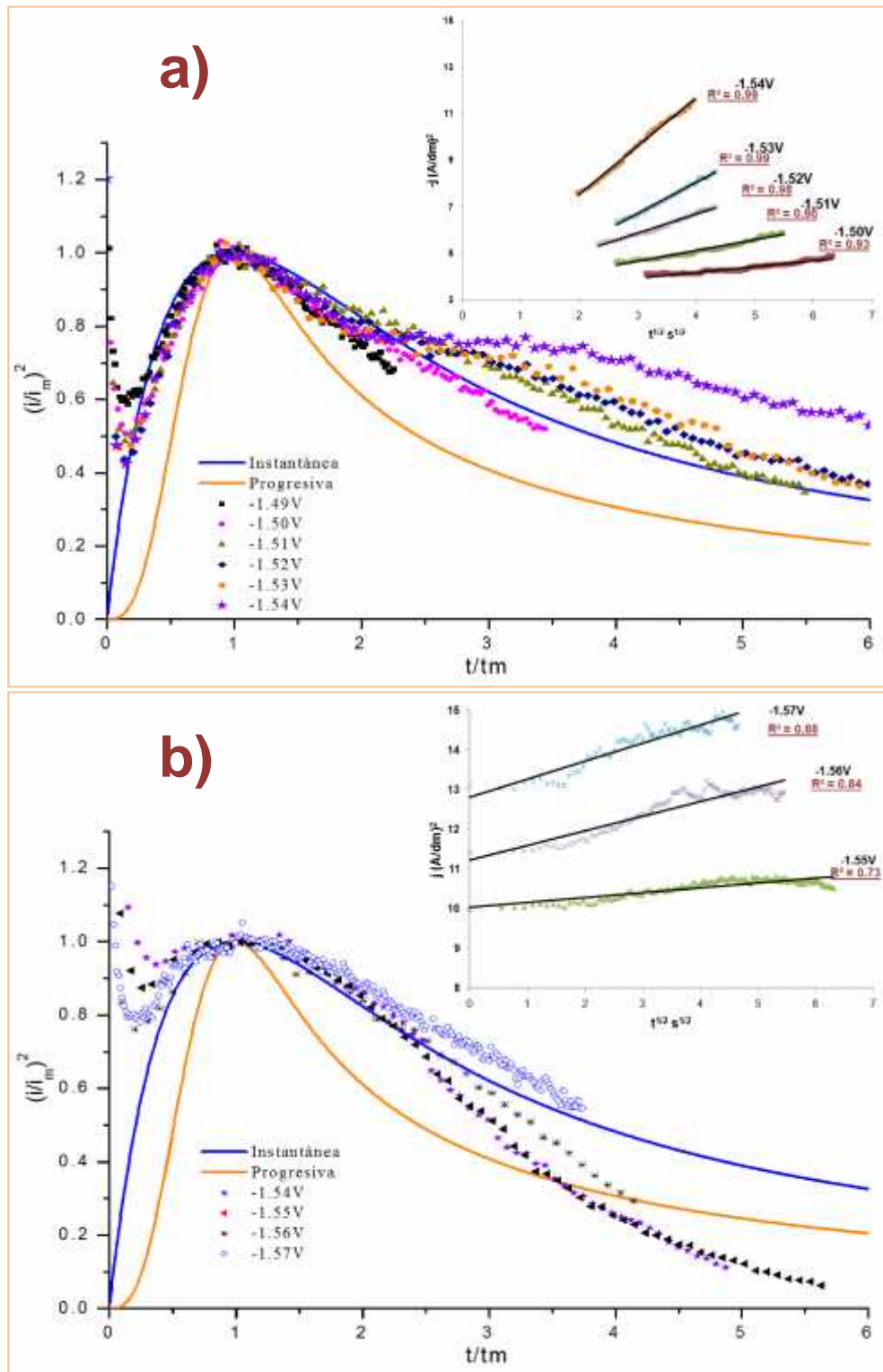


Fig. II.23.- Gráficas no-dimensionales $(i/i_m)^2$ - (t/t_m) y dependencia i - $t^{1/2}$ para los diferentes transitorios de corriente a a) 30° C y b) 50° C. 250/2.5 g/L de $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ sobre acero 1018.

Como observa, en ambas temperaturas de trabajo (30 y 50° C), el proceso de nucleación es llevado a cabo de forma instantánea e involucrando grandes cantidades de evolución de hidrógeno, más aún, *la disminución de corriente mostrada en la Figura anterior, inciso b) en $t/t_m > 2.5$ es debido a una disminución del área electroactiva, como consecuencia de burbujas de H_2 que se encontraban en la superficie del electrodo y su volumen se incrementa directamente con el tiempo de experimento hasta provocar el corte de corriente debido a que éstas burbujas ocupaban toda la superficie del electrodo.*

CONCLUSIONES PARCIALES

El estudio anterior indica que, la ocurrencia del proceso de reducción de los protones, es la causante de los cambios morfológicos en la formación del depósito masivo, ya que las etapas previas de reducción del Cr(VI) no intervienen de forma directa en la formación del depósito debido a que se encontró una disminución de la corriente antes de que el proceso de cristalización del cromo fuera detectado, junto con la corriente de la evolución del hidrógeno. *Además, el hecho de que en ambas temperaturas, la nucleación fuera aparentemente la misma, no significa que no exista un aumento en la velocidad de nucleación, pero el hecho de haber necesitado incrementar el potencial aplicado, sin encontrar un perfil característico de la formación de fases, sugiere que los protones están presentes en la superficie del electrodo y una vez que es posible la captación de la corriente del depósito, está viene caracterizada por una gran cantidad de corriente que es traducida como un aumento en la velocidad de nucleación. Esto último es posible observarlo en los primeros instantes para los potenciales superiores a -1.55 V (Fig. II.21 y Fig. II.22).*

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se ha abordado el tema de los electrodepuestos de cromo duro y su investigación, referente a la formación de la microestructura del depósito, el cual determina las propiedades del mismo. El objetivo fundamental, fue indagar sobre las causas de la formación de la microestructura (equiaxial a 30° C y columnar a 50° C), mediante dos estudios fundamentales, uno termodinámico y otro electroquímico, centrandose el interés de la búsqueda de las principales diferencias, debido al incremento de la temperatura de operación y con ello, correlacionarlos con el cambio morfológico del depósito. Termodinámicamente, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, es la especie que predomina en la solución y su zona de predominio no se ve modificada por la temperatura.

Se utilizó un electrodo de acero (material más utilizado en la industria debido a su bajo costo, comparado con el oro, platino y otros metales), el cual tiene interacción con la solución ácida de prueba, formando al Fe_2O_3 sobre el electrodo. Esta propiedad fue utilizada para inhibir parcialmente la corriente del desprendimiento de H_2 , por lo que fue posible la observación de los procesos catódicos en esta zona.

Además, se identificó los procesos de óxido-reducción de la solución y de acuerdo con la literatura, los productos de reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pueden tener interacción química con la misma solución. Además, se encontró un rango de potencial (-1.30 a -1.40 V respectivamente) en las cronoamperometrías, donde la corriente disminuye por la denominada disolución de la capa catódica, permitiendo así, el estudio de la formación del depósito sin involucrar las contribuciones de los procesos previos.

Se encontró que la evolución del hidrógeno, se lleva a cabo de forma simultánea con el depósito de cromo y se consideró que su adsorción, tanto en el electrodo como en depósito mismo, es la causante del cambio morfológico, al despreciar el efecto de los procesos previos, ya que no se encontraron sus contribuciones de corriente en la zona de formación del depósito. Esto explica, porque los granos del depósito son de menor tamaño (~10 nm) en forma de columnas a 50° C y teniendo una baja eficiencia de corriente, contrario al depósito a baja temperatura (30° C), donde no es tan evidente la adsorción de los protones previo al depósito, Fig. II.12, y es obtenido granos de

mayor tamaño (~15 nm) de forma equiaxial y exhibiendo una mayor eficiencia de corriente para el depósito (~28%).

También Se encontró que el proceso de reducción de los iones de Fe^{2+} y la adsorción de los protones, se llevan a cabo en potenciales similares y este último es dependiente tanto del potencial aplicado y de la temperatura, logrando con ello, la separación de las dos contribuciones de corriente a 50 ° C, donde el primer proceso es llevado a cabo sin ninguna otra contribución aparente en potenciales menos catódicos.

Los transitorios de corriente obtenidos en la zona de formación del Cr_2O_3 indica, que este proceso es llevado a cabo con un control difusional y al incrementar el potencial aplicado, este proceso, junto con la reducción de los iones de Fe^{2+} y la adsorción de protones, se llevan a cabo en tiempos más cortos y sus corrientes, se aglomeran en la zona de carga de la doble capa.

Según James. Hoare, existe una zona de disolución del Cr_2O_3 , la cual se caracteriza por una disminución en la corriente en las curvas voltamperométricas, justo después de formarlo. Esta zona se encontró entre -1.30 y -1.40 V respectivamente y su estudio no ha sido reportado con técnicas de pulso (cronoamperometrías), posiblemente por la presencia de la evolución de H_2 .

La presencia de la zona de disolución del óxido encontrada, previo a la formación del depósito, indica que este último sólo es influenciado por la evolución del hidrógeno que ocurre simultáneamente con el mismo y los procesos previos no tiene un efecto directo en el mismo depósito.

En ambas temperaturas de estudio, se encontró una nucleación instantánea mediante el estudio no-dimensional de Scharifker y G. Hills, sin embargo a 50° C, existen cortos en la corriente por el incremento del desprendimiento de hidrógeno, por lo que al considerar un estudio de nucleación, es necesario considerar la presencia de los protones y su efecto en los parámetros cinéticos.

PERSPECTIVAS AL PROYECTO

En este trabajo existen dos vertientes para la continuación del proyecto, en primer lugar, está la investigación referente a la modificación del electrodo que da cabida al estudio electroquímico del depósito de cromo, siendo este proceso primordial para efectos de profundizar el estudio del recubrimiento y que influencias tiene su naturaleza en la formación del mismo ya que es posible que interactúe de forma directa en la formación de los primeros núcleos, tanto de la capa catódica como en el cromo metálico.

Otro aspecto de igual importancia, sería el profundizar en el mecanismo de formación y disolución de la capa catódica, ya que ésta es una etapa intermedia a la formación del depósito y es posible que pase a formar parte del electrolito por medio de su solución, así como también es posible la reducción electroquímica hacia su estado metálico, en cuyo caso es de interés tanto tecnológico como científico su profundización, ya que podría dar indicios para la obtención de depósitos de cromo a partir de un estado trivalente.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Paul Morisset. Chromage dur et décoratif, Guide, 4ta Ed, CETIM, Mayenne Francia (1993).
2. M. Heydarzadeh Sohi, A. A. Kashi & S. M. M. Hadavi, Journal of Materials Processing Technology, 138, 219 (2003).
3. James. H. Lindsay, Plating & Surface Finishing, 91, 8, 16 (1984).
4. F. Durut, P. Benaben, B. Forest y J. Rieu. Metal Finishing, 96, 3, 52 (1998).
5. J. Torres-González, P. Benaben, Metal Finishing, 101, 6, 107 (2003).
6. Rolf Weil, Annu. Rev. Mater. Sci. 19, 165 (1989).
7. Rolf Weil, Plating & Surface Finishing, 61, 7, 654 (1974).
8. Tesis de licenciatura "Obtención de depósitos multicapa de cromo mediante pulsos alternos de corriente", Juan G. Guadiana, ITD, Durango 2008.
9. Torres-González, J., Castañeda, F., y Benaben, P., Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition, 101, Editor: L.H. Mendoza-Huizar Research Signpost Kerala, India, (2008).
10. 2000., 3. J. C. Anderson K. D. Leader. R. D. Rawlings. J. M. Alexander. Ciencia de los materiales. 2da Edición. Editorial Limusa. Mexico.
11. N. V. Mandich, Plating & Surface Finishing. 84, 5, 108 (1997).
12. N. V. Mandich, Plating & Surface Finishing, 84, 6, 97 (1997).
13. F. Albet Cotton, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo & Manfred Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, p. 736, 6th Ed, John Wiley & Sons, Inc. New York U.S.A (1999).
14. J. Glayman y G.Farkas. Galvanotecnia. Técnicas y procedimientos. 2ª Ed., CEDEL. 1980.
15. Raymond Chang & Williams College, Química, 7th Ed, McGraw-Hill, México, D. F. (2002).

16. Allen J. Bard, Roger Parsons y Joseph Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution, p. 453, 1ra Ed., Marcel Dekker, INC., New York , NY, (1985).
17. James. P. Hoare. J. Electrochem, Soc. 126, 2, 190 (1979).
18. Robert k. Guffie, The Handbook of Hard chromium plating, 1ra Ed. Gardner Publications Inc. Ohio U.S.A. (1986).
19. R. Sarmaitis, V. Dikinis y V. Rêzaitê, Plating & Surface Finishing, 83, 6, 53 (1996).
20. R. Sarmaitis y A. Survila, Plating & Surface Finishing, 85, 10, 64 (1998).
21. R. Sarmaitis, V. Dikinis y V. Rêzaitê, Plating & Surface Finishing, 83, 12, 60 (1996).
22. Tamás Radnai y Csaba Dorgai, Electrochimica Acta, 37, 7, 1239 (1992).
23. E. Julve. S. Electrodeposición de metales: Fundamentos, Operaciones e Instalaciones, E. J. S., p. 51, España (2000).
24. C. Fontanesi, R. Giovanardi, M. Cannio & E. Soragni, Journal of Applied Electrochemistry, 38, 425 (2008).
25. M. Bayramoglu, B. Onat & N. Geren, Journal of Materials Processing Technology, 203, 277 (2008).
26. Nasser Kanani, Electroplating: Basic Principles, processes and Practice, p. 13, 1ra Ed, ELSEVIER, Gran Bretaña (2004).
27. N. M. Martyak, J. E. McCaskie, B. Voos & W. Plieth, Journal of Materials Science Letters, 15, 9, 1938 (1996).
28. N. M. Martyak, J. E. McCaskie, B. Voos & W. Plieth, Journal of Materials Science, 32, 22, 6069 (1997).
29. P. Leisner, G. Bech-Nielsen & P. Møller, Journal of Applied Electrochemistry, 23, 12, 1232 (1993).
30. N. A. Pangarov, Electrochimica Acta, 7, 139 (1962).
31. N. A. Pangarov, J. Electroanal. Chem, 91, 173 (1978).

32. C. Bergenstorf Nielsen, Pleisner & A. Horsewell, *J. Electroanal. Chem*, 28, 2, 141 (1998).
33. Julieta Torres Gonzalez. PhD: Influence des paramètres de déposition et de la composition chimique des bains de chromage (chrome hexavalent) sur les propriétés des couches électrodéposées, Decembre(2003).
34. R. WINAND, *Hydrometallurgy*, 29, 567, (1998).
35. Z. A. Solov'eva, L. N. Solodkova & B. U. Adzhiev, *Electrodeposition & Surface Treatment*, 1, 4, 339 (1973).
36. H. Fisher, *Plating & Surface Finishing*, 56, 11, 1229 (1969).
37. E. Soragni, C. Fontanesi, G. Barani y V. Ganzerli, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 1069 (2000).
38. Roberto Giovanardi, Ercole Soragni, C. Fontanesi, Valentina De Renzi, Umberto Del Pennino y Maria Luisa Foresti, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576, 2, 243 (2005).
39. J. C. Saiddington and G. H. Hoey, *J. Electrochem, Soc.* 117, 8, 1011 (1970).
40. J. L. Fang, N. J. Wu & Z. W. Wang, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 495 (1993).
41. James. P. Hoare. *J. Electroanal. Chem.* 180, 1, 87 (1984).
42. James. P. Hoare. *Plating & Surface Finishing.* 71, 3, 50 (1984).
43. James. P. Hoare. *Plating & Surface Finishing*, 72, 2, 56 (1985).
44. Jiang Lin-Cai y D. Pletcher, *Journal of Applied Electrochemistry*, 13, 8, 235 (1983).
45. M. A. LaBoda & James. P. Hoare, *Plating & Surface Finishing*, 72, 7, 66 (1985).
46. G. Horányi, *J Electroanal Chem*, 306, 1-2, 287 (1991).
47. G. Inzelt & G. Horányi, *J. Electroanal. Chem*, 471, 1, 73 (1999).
48. Kálmán Varga, Imre Szalóki, Lajos Gáncs & Réka Marczona, *J. Electroanal. Chem*, 524-525, 168 (2002).

49. S. V. Vashchenko, I. L. Solodkova & Z. A. Solov'eva, *Russian Journal of Electrochemistry*, 36, 9, 947 (2000).
50. Pietro Baraldi, Gianluca Barani, Claudio Fontanesi y Ercole Soragni, *Intermetallics*, 8, 3, 313 (2000).
51. J. C. Saiddington and G. H. Hoey, *J. Electrochem, Soc*, 120, 11, 1475 (1973).
52. Jiang Lin-Cai y D. Pletcher, *Journal of Applied Electrochemistry*, 13, 9, 245 (1983).
53. James. P. Hoare. *J. Electrochem, Soc*, 130, 7, 1475 (1983).
54. M. McCormick, S. J. Dobson, *Journal of Applied Electrochemistry*, 17, 2, 303 (1987).
55. P.S. Alexopoulos & T. C. O'Sullivan, *Annu. Rev. Mater. Sci*, 20, 391 (1990).
56. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochimica Acta*, 45, 15-16, 2559 (2000).
57. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, p. 263, New York (1996).
58. Carl V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 20, 245 (1990).
59. Carl V. Thompson & Roland Carel, *J. Mech. Phys. Solids*, 44, 5, 657 (1996).
60. Carl V. Thompson & Roland Carel, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 159 (2000).
61. E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli & M. Labram, *Electrochimica Acta*, 28, 7, 925 (1983).
62. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix, in: M. Pourbaix (Ed.), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York, 1966, pp. 256–271.
63. Christine M. Welch, Olga Nekrassova & Richard G. Compton. *Talanta*, 65, 1, 74 (2005).
64. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González & J. G. Ibanez, *Journal of Chemical Education*, 72, 12, 1099 (1995).

65. P. Lakshmipathiraj, G. Bhaskar Raju, M. Raviatul Basariya, S. Parvathy, S. Prabhakar, *Separation and Purification Technology*, 60, 96 (2007).
66. Allen J. Bard & Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2da ED. JOHN WILEY & SONS, INC. p. 226, U. S. A. (2001).
67. W. R. Rosas & A. Robin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 5, 531 (2001).
68. D. Branco. P., J. Mostany., C. Borrás y B. R. Scharifker. *J Solid State Electrochem*, 13, 565, (2009).
69. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher & J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, p. 210, Editor. T. J. Kemp. ED. John Wiley & Sons New York 1985.
70. M. Palomar-Pardave, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochimica Acta* 50, 4736 (2005).
71. H. Bort, K. Jüttner, W. J. Lorenz, G. Staikov and Budevsi. *Electrochimica Acta*, 28, 7 985-991 (1983).
72. D. Mazaira, C. Borrás, J. Mostany y B. R. Scharifker, *Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*, p. 1, Editor: L.H. Mendoza-Huizar Research Signpost Kerala, India, (2008).
73. A. A. Vikarchuk, A. P. Volenko, Yu. D. Gamburg & V. I. Skidanenko, *Russian Journal of Electrochemistry*, 41, 9, 996 (2005).
74. M. Y. Abyaneh, W. Visscher and E. Barendrecht, *Electrochimica Acta*, 28, 3, 285 (1983).
75. E. Garfias-García, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez- Silva, J. Morales, M. Palomar-Pardavé, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613, 67 (2008).
76. J.H. Chang, F.Y. Hsu, M.J. Liao, C.A. Huang, *Applied Surface Science* 253, 6829 (2007).
77. Alexander Milchev, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612, 42 (2008).
78. Alexander Milchev, Theodora Zapryanova, *Electrochimica Acta*, 51, 2926 (2006).

79. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica. Acta*, 28, 7, 879 (1983).