

04.84.15

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS

Departamento Química

METODOS PARA RECUBRIR ACERO CON PALADIO

Ricardo Garavaglia y Pablo Bruzzoni

N.

Octubre, 1984

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS

DEPARTAMENTO QUIMICA

DIVISION FISICOQUIMICA

METODOS PARA RECUBRIR ACERO CON PALADIO

Ricardo Garavaglia y Pablo Bruzzoni

Octubre 1984

INDICE

	Pág.
Resumen	2
Introducción	3
Métodos sin corriente externa	5
Reducción con hipofosfito de sodio	5
Reducción con hidracina	6
Deposición de paladio por evaporación al vacío	7
Técnica electrolítica de paladiado de hierro o aceros al carbono	9
Preparación de la superficie	10
Deposición electrolítica de paladio	11
Características de la película	13
Conclusiones	13
Bibliografía	15
Apéndice I - Ensayos de reducción con hipofosfito de sodio	17
Apéndice II - Ensayos de reducción con hidracina	26

RESUMEN

Se han ensayado diversos métodos para depositar finas películas de paladio sobre láminas de acero al carbono, destinadas a experimentos de difusión de hidrógeno en aceros.

Los métodos ensayados fueron: 1) en solución sin pasaje de corriente; 2) por metalización al vacío; y 3) electroquímico.

Se comprobó que el método electroquímico es el más conveniente por el alto aprovechamiento del paladio y la calidad de la película formada.

INTRODUCCION

Es sabido que muchos metales, entre ellos los materiales ferrosos, son susceptibles de experimentar problemas de Daño por Hidrógeno en ambientes que contengan o en los que pueda generarse dicho gas (1).

En las plantas de producción de Agua Pesada, este fenómeno ha sido causa de frecuentes fallas de equipos, e incluso accidentes (1). De ahí el énfasis puesto en la búsqueda de la solución de este problema, de especial interés para la CNEA que actualmente dispone de instalaciones de producción de Agua Pesada en estado avanzado de construcción.

El estudio de la difusión y transporte de hidrógeno en aceros hace a una adecuada comprensión del mecanismo del Daño por Hidrógeno, y por este motivo ha sido encarado por la Div. Fisi-coquímica (2). La técnica más adecuada para estudiar la difusión de hidrógeno en aceros a temperaturas de hasta 100°C es el método electroquímico de Devanathan (3). Esta técnica consiste en la carga de hidrógeno (por deposición catódica u otro método) sobre una cara de una lámina de acero. Luego de atravesar la lámina este hidrógeno es detectado en la cara opuesta mediante una adecuada polarización anódica que permita su oxidación cuantitativa. En estas condiciones, la corriente circulante (medible) estará relacionada por la ley de Faraday con el flujo de hidrógeno que abandona la lámina de acero por esa superficie.

Este método electroquímico de medición está sujeto a interferencias derivadas de la interacción electrolito-metal. En la superficie de detección, polarizada anódicamente en NaOH 0,1 N, se produce como reacción secundaria la disolución anódica del metal que agrega un componente adicional, espurio, a la corriente debida al hidrógeno.

Si la carga de hidrógeno se realiza electroquímicamente, también ocurrirán alteraciones en la superficie de carga, dependiendo de qué tipo de electrolito se emplee. En medio alcalino tiene lugar la formación y reducción de óxidos superficiales durante los ciclos reposo-carga (4). En medio ácido la disolución de inclusiones de MnS con liberación de H_2S provoca un aumento de la velocidad de entrada de hidrógeno al metal (5).

Incluso la carga de hidrógeno en fase gaseosa presenta dificultades a temperaturas menores que $100^{\circ}C$ (6), posiblemente debido a la presencia de finas capas de óxido formado al aire.

Una forma de evitar o disminuir estas alteraciones superficiales es recubrir al acero con una película delgada de un metal noble que a su vez sea permeable al hidrógeno. El Paladio es el elemento que cumple con estos requisitos. Se ha demostrado que, depositado en espesores menores que $1\ \mu m$, no agrega una resistencia adicional al pasaje de hidrógeno (7). Por otra parte este espesor es suficiente para aislar efectivamente al metal del electrolito. Por esta razón el recubrimiento con Pd (en adelante llamado "paladiado" en este informe) ha sido empleado frecuentemente (6-9) en estudios de permeación y difusión de hidrógeno en aceros. Desafortunadamente las técnicas de paladiado no están suficientemente detalladas en la literatura disponible, lo cual llevó a realizar un desarrollo experimental que se describe en el presente informe. Los métodos ensayados, en su mayoría sin circulación externa de corriente, fueron seleccionados de modo tal que la aparición de hidrógeno difusible durante las operaciones de limpieza y deposición fuese mínima, para evitar interferencias en los ensayos de permeación posteriores.

Los métodos ensayados se enumeran a continuación:

1. Sin corriente externa
 - 1.1. Reducción con hipofosfito de sodio
 - 1.2. Reducción con hidracina
2. Por evaporación de Pd metálico al vacío
3. Electroquímico.

1. METODOS SIN CORRIENTE EXTERNA

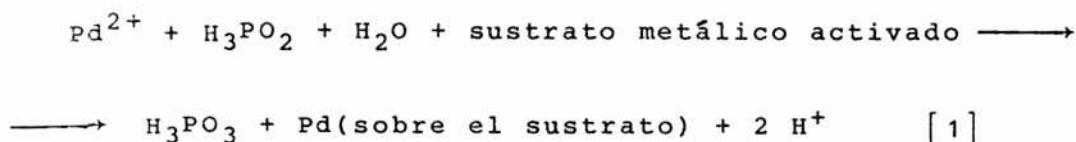
Estos métodos utilizan como agentes reductores compuestos químicos en solución, a diferencia de los métodos electroquímicos. En este último caso el agente reductor es la corriente externa de electrones.

El sustrato metálico debe estar convenientemente "activado"; esto es, la superficie limpia y libre de óxidos; además la geometría de los cristales del sustrato debe ser apta para permitir que se acomoden los cristales del metal a depositar, asegurando así una buena adherencia (10).

Con estos requisitos la superficie actúa como catalizador: la reducción se verifica principalmente en la superficie del metal y no en toda la solución.

1.1. REDUCCION CON HIPOFOSFITO DE SODIO

En este caso tiene lugar la siguiente reacción química:



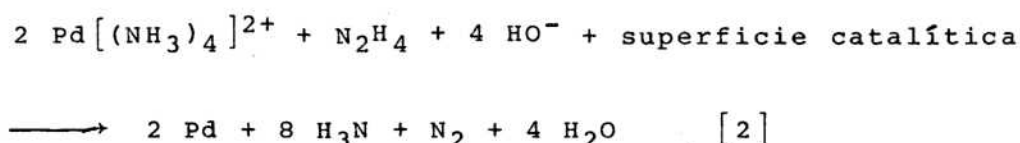
Como consecuencia de alguna reacción secundaria puede verificarse la aparición de 1-2 % de fósforo codepositado (12) con el metal que se redujo, en este caso el Pd.

Para evaluar la calidad de los depósitos formados empleando hipofosfito de sodio como agente reductor se ensayaron diversas soluciones y tratamientos previos. Los ensayos realizados, denominados P-1, P-2, etc., se describen en el Anexo I. Analizando los resultados de estos ensayos se llegó a las siguientes conclusiones:

- El aumento de la temperatura determina una mayor velocidad de deposición, pero también hace que el baño se vuelva inestable.
- Es difícil lograr la deposición selectiva sobre el metal evitando la aparición masiva de Pd en el seno de la solución.
- Se observaron frecuentemente efectos de inhibición cuyas causas no pudieron establecerse fehacientemente, aunque posiblemente se deban a sustancias extrañas en solución provenientes de los especímenes de acero.
- Un tratamiento de activación ($\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$) permitió obtener mejores y más reproducibles resultados.

1.2. REDUCCION CON HIDRACINA

La reacción general es la siguiente:



Este reductor aventaja al hipofosfito de sodio en cuanto a la pureza del depósito de Pd, ya que en este caso no hay posibilidad de codepositar otros elementos.

El agregado de hidracina puede hacerse en forma continua o discreta. En este último caso, para evitar altas concentraciones locales de reductor es necesario agitar la solución durante el agregado.

Se ensayaron también compuestos orgánicos similares a los encontrados en la bibliografía (15) que podrían actuar como aceleradores de la reacción y/o abrillantadores (derivados de la vainillina, metilparabeno, etc.).

Se probaron además estabilizantes como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y EDTA (17).

Por último se estudió también la influencia de distintos tratamientos previos (desengrasado, limpieza, activación, etc.) de las probetas de acero al carbono.

Los ensayos de reducción con hidracina, denominados H-1, H-2, etc., se detallan en el Apéndice II. Los resultados de estos ensayos indican que:

- Es necesaria una activación ($\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$) para lograr depósitos de espesor apreciable.
- El ácido vainílico (catalizador) mejora la calidad de los depósitos
- El descascaramiento ocurrió cuando la cantidad de Pd depositada sobre el espécimen superó los 30 mg (2,3 mg cm^{-2}).

2. DEPOSICION DE PALADIO POR EVAPORACION AL VACIO

Esta tarea se realizó con la colaboración de personal especializado en detectores del Proyecto TANDAR, que efectúa habitualmente metalizaciones en alto vacío.

El evaporador es una campana de vidrio (Fig. 1A) en cuyo interior se alojan las muestras separadas unos 15 cm de la resistencia de calentamiento (16).

Sobre la resistencia (alambre de tungsteno) se coloca una pequeña lámina (25-30 mg) de paladio (Fig. 1B). A continuación se evacua el interior hasta alcanzar una presión de 10^{-5} - 10^{-6} Torr. En estas condiciones se hace circular corriente continua por el filamento hasta lograr la total evaporación de la lámina de paladio.

Las probetas empleadas fueron discos de acero al carbono de 29 mm de diámetro pulidas a malla 600 y desengrasadas con acetona.

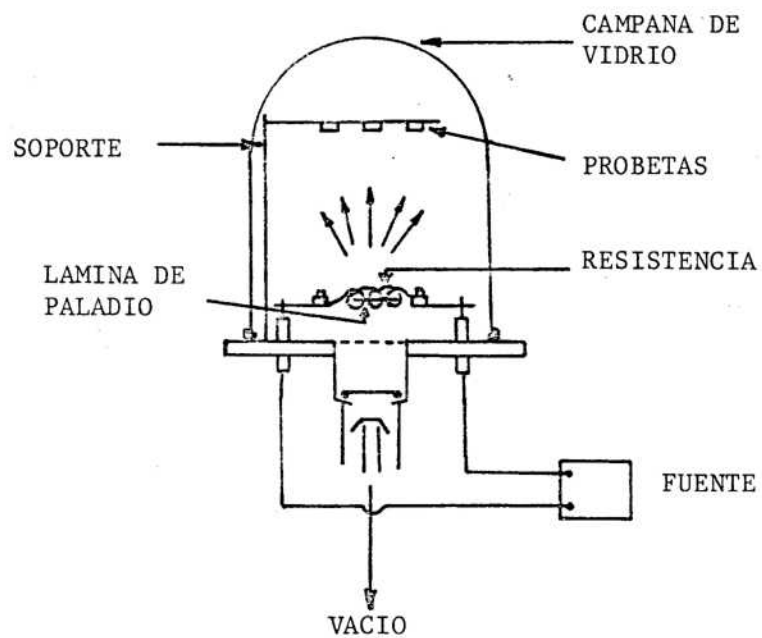


FIG.1A ESQUEMA DEL APARATO USADO EN EL METALIZADO AL VACIO .

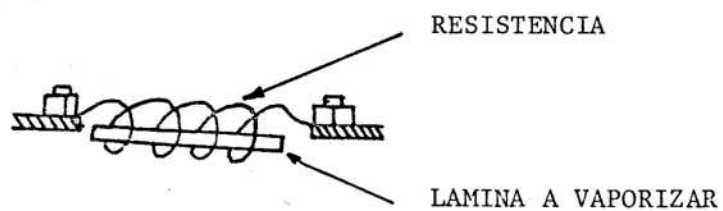


FIG.1B DETALLE DE LA ZONA DE EVAPORACION .

Las masas de paladio depositadas sobre las probetas fueron las siguientes:

Probeta Nro.	Nro. de caras metalizadas	masa de Pd depositado
1	1	0,6 mg
2	1	0,4 mg
3	2	1,9 mg
4	2	2,0 mg
5	2	1,7 mg
6	2	2,2 mg

La cantidad de paladio depositada (0,8 - 2,2 mg para una probeta metalizada en ambas caras) fue sensiblemente inferior a la que se depositó por los métodos en fase acuosa con o sin corriente externa. Se observó además que las probetas se descascaraban fácilmente.

A fin de mejorar la adherencia se ensayó sobre algunas probetas un tratamiento térmico (2 horas a 250°C en estufa al vacío) luego del metalizado.

Se observó que el descascaramiento persistía aún después del tratamiento térmico, produciéndose a veces inmediatamente después de éste y en otros casos al desengrasar con acetona previo al armado de la celda para medir la permeación de hidrógeno.

3. TECNICA ELECTROLITICA DE PALADIADO DE HIERRO O ACEROS AL CARBONO

Este procedimiento se ha dividido, para su descripción, en dos partes: Preparación de la superficie (3.1) y deposición electrolítica del Paladio (3.2).

3.1. Preparación de la superficie

3.1.1. Pulido

Según la aplicación final, se realiza un pulido con papel de esmeril (CSi) hasta un cierto número de malla (p. ej. malla 400 ó 600), finalizando eventualmente con pasta de diamante (*). El objetivo fundamental del pulido es la eliminación de óxidos u otras adherencias así como rayaduras y rastros de golpes en la superficie.

(*) De no ser estrictamente necesario, es aconsejable evitar el pulido con pasta de diamante ya que la activación posterior (ver 3.1.4.) no es tan efectiva con las probetas que recibieron este tipo de pulido.

3.1.2. Desengrasado

Se lleva a cabo en un extractor Soxhlet con tricloretileno. La duración de este tratamiento debe ser tal que se produzcan varios (5-10) ciclos de llenado y vaciado del recipiente de extracción, en donde estará alojado el espécimen de acero a paladiar. Luego del desengrasado deben extremarse las precauciones para la manipulación del espécimen.

3.1.3. Montaje del cátodo

Se establece el contacto entre el espécimen metálico y el alambre conductor, recubriéndolo luego con resina epoxi (Poxipol, Araldite) de manera que el alambre conductor no esté en contacto con el electrolito. La Fig.2 ilustra sobre un posible montaje.

3.1.4. Activación

Una vez endurecida la resina e inmediatamente antes de iniciar la electrólisis se realiza un tratamiento de activación de la superficie que consiste en sumergir al espécimen durante 30 segundos en una solución de H_2SO_4 1% en metanol (1 ml de H_2SO_4 (c) + 100 ml de metanol) en ebullición. Se lava con metanol, luego con NaOH 0,1 N , y se sumerge en la solución de

paladiado contenida en la celda. Todas estas operaciones deben hacerse rápidamente, procurando reducir al mínimo el contacto con el aire.

3.2. Deposición electrolítica del Paladio

3.2.1. Electrolito

Es una solución de $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ en NaOH 0,1 N.

3.2.1.1. Preparación del complejo $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ (sal sódica) (18)

Disolver 0,18 g de PdCl_2 en unas gotas de HCl (c) y llevar a 80-90 ml con agua destilada.

Agregar 0,4 ml de NaNO_2 y calentar 10 minutos a ebullición.

Agregar 0,2 g de NaCl luego de calentar.

Llevar a 200 ml. La solución así preparada contiene 0,54 g/l de Pd.

3.2.1.2. Preparación del electrolito

La solución de paladiado debe contener 0,22 mg de Pd por cada cm^2 de superficie a paladiar. De acuerdo a esto se calcula el volumen necesario de la solución preparada según 3.2.1.1. (Por ejemplo, para un espécimen de 10 cm^2 son necesarios $10 \times 0,22 / 0,54 = 4,1 \text{ ml}$ de la solución preparada según 3.2.1.1.) y se agrega a 340 ml de NaOH 0,1 N.

3.2.2. Celda

Es un recipiente de vidrio Pyrex de 400 ml de capacidad, con: tubo para burbujeo de N_2 , contraelectrodo de Pt, puente salino conectado a un electrodo de referencia (por ejemplo de calomel saturado, ECS), como se ilustra en la Fig. 3.

3.2.3. Instrumental

Puede emplearse un potencióstato con capacidad para operar con tres electrodos en modo galvanostático y con indicación de

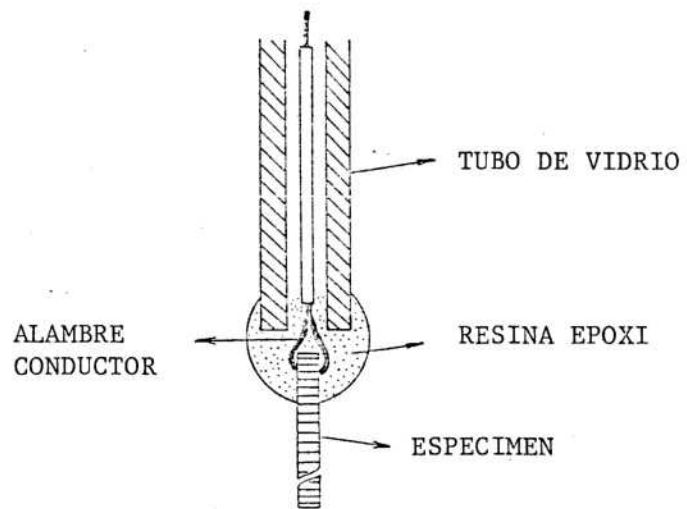


FIG.2 DETALLE DE MONTAJE DEL ESPECIMEN .

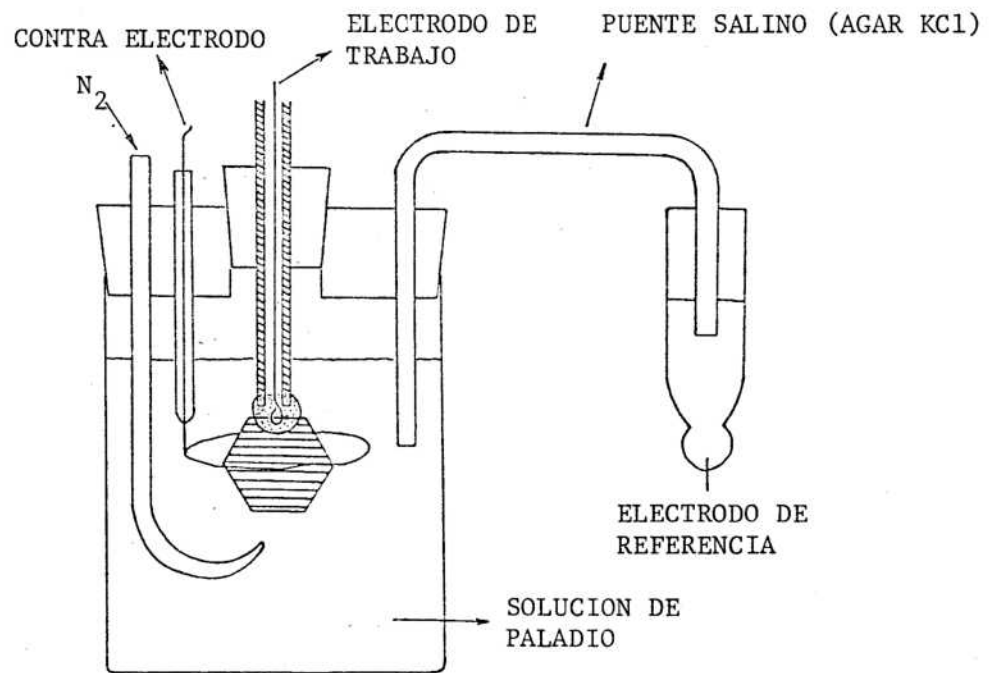


FIG.3 CELDA DE ELECTROLISIS .

la corriente circulante y el potencial aplicado. Las salidas para electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo se conectan a los terminales de la celda según se muestra en la Fig. 2.

3.2.4. Condiciones de la electrólisis

La deposición de Pd se lleva a cabo a una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 180 minutos a una temperatura de 50°C mantenida mediante un baño termostático en el que se coloca la celda.

El potencial catódico respecto del ECS, E_{ecs} , debe estabilizarse luego de 10 minutos en

$$-1 \text{ V} \leq E_{\text{ecs}} \leq -0,95 \text{ V}$$

y mantenerse luego dentro de este ámbito hasta el final de la electrólisis.

3.3. Características de la película

Con el método electrolítico descripto se obtiene una película de Pd brillante, de tonalidad levemente amarilla, con una adherencia satisfactoria. Se han realizado numerosos experimentos de permeación de hidrógeno con especímenes paladiados electrolíticamente, obteniéndose en la mayoría de los casos buenos resultados (corriente de fondo baja y estable) y adecuada resistencia mecánica y química de la película de Pd.

4. CONCLUSIONES

Los métodos sin corriente externa y por evaporación al vacío aquí expuestos no parecen ventajosos para paladiar especímenes de acero al carbono.

La metalización al vacío no dio resultados satisfactorios puesto que no pudieron solucionarse los problemas de adherencia.

Con los métodos en fase acuosa sin corriente externa pudieron obtenerse, al perfeccionar la técnica, películas de aspecto brillante y parejo; no obstante la adherencia del sustrato fue variable y el descascarado aumentó con el incremento del espesor. Esto se solucionó en parte con un tratamiento térmico a 200-300°C que mejoró la adherencia al mismo tiempo que causaba un cambio de color (de blanco brillante a parduzco o azulado) en la película de paladio.

Con el método electroquímico se obtuvieron películas más adherentes y el aprovechamiento del Pd en solución fue elevado, con rendimientos cercanos al 90%.

Por el contrario, cuando se restauró la concentración de Pd en soluciones parcialmente agotadas (tanto en 1.1. como en 1.2) la velocidad de deposición disminuyó y los depósitos obtenidos no fueron buenos. Por lo tanto las soluciones para deposición sin corriente externa debieron descartarse prematuramente y los rendimientos fueron bajos. La degradación de las soluciones puede atribuirse a un envenenamiento de éstas como consecuencia de la disolución de elementos provenientes de las probetas de acero al carbono.

En cambio la técnica electrolítica no requiere un reaprovechamiento de la solución puesto que la cantidad de Pd remanente es despreciable.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A.J. Funes, "Daño por Hidrógeno en los metales, particularmente en aceros". CNEA-NT 3/82 (1982)
- (2) A.L. Burkart, G.S. Duffó, J.R. Collet, P. Bruzzoni y R. Garavaglia, PQ-Q-FQ- 80 (1984)
- (3) M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc. A 270, 90 (1962)
- (4) J.R. Collet, PQ-Q-FQ-79 (en prensa)
- (5) P.H. Pumphrey, Corrosion 36, 537 (1980)
- (6) A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Acta metall. 28, 33 (1980)
- (7) A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Metall. Trans. A6, 1087 (1975)
- (8) J. O'M. Bockris, P.K. Subramanyan, J. Electrochem. Soc. 118, 1114 (1971)
- (9) S.S. Chatterjee, B.G. Ateya, H. W. Pickering, Metall. Trans. A9, 389 (1978)
- (10) R.N. Rhoda, Plating, Abril 1963, p.307-309
- (11) A.J Kumnick, Ph. D. Thesis. Report 1845, Cornell University, Ithaca, p. 20-22 (1972)
- (12) F. Pearlstein, R.F. Weightman, Plating, Octubre 1979, p. 1158-1161
- (13) F. Lowenheim, "Modern Electroplating", John Wiley & Sons, New York, 2da. Ed., 1963, p. 318 y 710

- (14) C. Nakao, K. Shimizu (Aikoh Co., Ltd.). Patente japonesa Nro. 52730 (1974)
- (15) H. Laub, H. Januschkowetz (Siemens AG). Patente (República Federal Alemana) Nro. 2.841.584 (1980).
- (16) L. Holland, "Vacuum deposition of thin films". John Wiley & Sons, New York, 1956
- (17) A.I. Zayats, I.A. Stepanova "Chemical Reduction of Palladium by Sodium Hypophosphite". Trasl. from Zashchita Metallov Vol.9 N°1 p. 116-117 1973.
- (18) "Traité de Chimie Industrielle" P. BAUD. MASSON.ED. 1951 T.II p. 1010.

APENDICE I

ENSAYOS DE REDUCCION CON HIPOFOSFITO DE SODIO

Los especímenes empleados para estos ensayos fueron discos de acero al carbono de 35 mm. de diámetro.

Ensayo P-1

Soluciones empleadas (Para su preparación ver ref. 13 de la bibliografía):

Solución de Pd:	PdCl_2	2 g/l
	$\text{HCl}(\text{c})$	4 ml/l
	$\text{H}_3\text{N}(\text{c})$	160 ml/l
	NH_4Cl	27 g/l

Solución de reductor:

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 g/l
--	--------

Se agregan 2 ml de la solución de reductor a 8 ml. de la solución de Pd inmediatamente antes de sumergir la probeta.

Tratamiento previo: Pulido a malla 600

Lavado con agua y etanol

Secado con papel

Temperatura: 55°C.

Tiempo: no se determinó.

Resultados: Película adherente pero no uniforme. Masa depositada 6 mg.

Ensayo P-2

Soluciones empleadas: idem P-1

Tratamiento previo: Pulido a malla 400 y malla 600

Lavado con agua, acetona y benceno

Secado al vacío

Activación en solución 1:1 de H_2O_2

(30 vol) y $H_3PO_4(c)$ (11)

Tratamiento posterior: Lavado con agua, acetona y benceno

Secado al vacío

Temperatura: 55°C.

Tiempo: 5 min.

Resultados: La deposición de Pd es más rápida que en P-1 debido a la activación. Masa depositada 3,3 mg.

Ensayo P-3

Soluciones empleadas: idem P-1

Tratamientos previo y posterior: idem P-2, pero omitiendo la activación.

Temperatura: 56°C.

Tiempo: 30 min.

Resultados: Masa depositada 6,7 mg.

Ensayo P-4

Soluciones empleadas: idem P-1

Tratamientos previo y posterior: idem P-3.

Temperatura: 57°C.

Tiempo: 20 min.

Resultados: masa depositada 0,3 mg. La falta de activación ocasiona lentitud y poca reproducibilidad (P-3, P-4) en la deposición.

Ensayo P-5

Soluciones empleadas: idem P-1

Tratamiento previo:

Pulido a malla 600

Desengrasado con tricloretileno en fase vapor (15 min.)

Limpieza con ultrasonido a 70°C en una solución acuosa de 10 g/l de "Extran"* y 30 g/l de hexametafosfato de sodio (3 min.)

Inmersión en una solución acuosa de $\text{H}_3\text{N}(\text{c})$ (160 ml/l) y $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{c})$ (27 g/l) (1 min).

(*) Producto comercial (Merck Química) para limpieza de material de vidrio para laboratorio.

Temperatura: 55°C.

Tiempo: 50 min.

Resultados: Depósito poroso con poco brillo.

Ensayo P-6

Soluciones empleadas:

Solución de Pd: idem P-1

Solución de reductor: idem P-1. Se mezclan 2 ml de la solución de reductor, 8 ml de la solución de Pd, 25 g/l de EDTA y glicina 0,2 M.

Tratamiento previo:

Pulido a malla 600

Limpieza durante 2 horas a ebullición en solución acuosa de: Na_2CO_3 (30 g/l), NaOH (30 g/l), "Extran" (10 g/l) y hexametafosfato de sodio (30 g/l) ; diluida en agua hasta que la tensión superficial baje a 20 dinas cm^{-1} .

Lavado con agua

Lavado en solución acuosa de hipofosfito de sodio (30 g/l)

Temperatura: 58°C.

Tiempo: -

Resultados: no satisfactorios.

Ensayo P-7

Soluciones empleadas:

Solución de Pd: idem P-1

Solución de reductor:	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 g/l
	EDTA	25 g/l
	Acido láctico	18 g/l
	Glicina	0,2 M

Se mezclan 2 ml de la solución de reductor con 8 ml de la solución de Pd.

Tratamiento previo: idem P-6

Temperatura: 58°C.

Resultados: reaccionó lentamente; depósito poco parejo. La solución se descompuso fácilmente, precipitando Pd en forma masiva en su seno.

Ensayo P-8

Soluciones empleadas:

Solución de Pd: idem P-1

Solución de reductor:	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 g/l
	Citrato de sodio	25 g/l

Se mezclan 2 ml de la solución de reductor con 8 ml de la solución de Pd.

Tratamiento previo: idem P-6

Temperatura: 58°C.

Tiempo: -

Resultados: Reacción muy rápida. Aparece Pd en la solución.

Depósito formado de espesor apreciable pero poco adherente.

Ensayo P-9

Soluciones empleadas:

Solución de Pd: idem P-1

Solución de reductor:	NaH_2PO_2	50 g/l
	Glicina	15 g/l
	EDTA	25 g/l

Se mezclan 4 ml de la solución de reductor y 50 ml de la solución de Pd.

Tratamiento previo:

Desengrasado con tricloretileno en fase vapor y acetona
Limpieza en solución acuosa de "Extran" (10 g/l),
hexametafosfato de sodio (20 g/l), Na_2CO_3 (30 g/l) y
NaOH (30 g/l)

Inmersión en ácido oxálico (50 g/l)

Lavado con agua caliente

Inmersión en solución acuosa de NaH_2PO_2 (50 g/l),
Citrato de sodio (25 g/l) y EDTA (10 g/l)

Observación: durante la deposición se burbujeó N_2

Temperatura: 58°C.

Tiempo: -

Resultados: De dos probetas, sobre una se formó una buena capa mientras que la otra se cubrió escasamente.

Ensayo P-10

Soluciones empleadas: idem P-1. Cantidad final de solución 50 ml.

Tratamiento previo:

Desengrasado con tricloretileno en fase vapor (15 min.)
Limpieza en solución acuosa alcalina de "Extran" (2 min.)
Lavado en agua (2 min.)
Activación (2 min.) a 25°C en solución acuosa de: SnCl_2 (5 g/l) y HCl(c) (5 ml/l)
Lavado con agua (1 min.)
Activación (1 min., 25°C) en solución acuosa de: PdCl_2 (0,2 g/l) y HCl (1 ml/l)
Lavado en agua (60°C, 10 min.)

Temperatura: 50°C.

Tiempo: 30 min.

Resultados: no fueron satisfactorios.

Ensayo P-11

Soluciones empleadas:

Solución de Pd:	PdCl_2	22,4 g/l
	HCl 10%	40 ml/l
	$\text{H}_3\text{N(c)}$	160 ml/l
	NH_4Cl	27 g/l
	Glicina	0,5 g/l

Se agrega 1 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 100 ml de la solución de Pd al comenzar la deposición.

Tratamiento previo: idem P-10, excepto la activación en SnCl_2 (3 min. en caliente) y la activación en PdCl_2 (2 min.).

Temperatura: 50°C.

Tiempo: 60 min.

Resultados: depósito de considerable espesor pero poco adherente.

Ensayo P-12

Soluciones empleadas: Solución remanente de P-11

Tratamiento previo: idem P-10, excepto: Activación en SnCl_2 (3-5 min. en frío) y en PdCl_2 (2 min).

Temperatura: 50°C.

Tiempo: 60 min.

Resultados: la activación con SnCl_2 en frío es mejor que en caliente ya que no se descascara la película de Pd.

Ensayo P-13

Soluciones empleadas: idem P-11, más: PdCl_2 (1 g/l) y H_3N (c) (160 ml/l).

Tratamiento previo: idem P-10, excepto activación en PdCl_2 (2 min).

Temperatura: 50°C.

Tiempo: 45 min.

Resultado: buen recubrimiento, aunque aparecen algunas manchas.

Ensayo P-14

Soluciones empleadas: idem P-13

Tratamiento previo:

Desengrasado con tricloretileno en fase vapor

Pulido químico (10) en H_3PO_4 (c) + H_2O_2 (30 vol)

(2:1) (3-4 min)

Activación en HCl (c) + H_2O (1:1) (70°C, 0,5 min)

Lavado con agua

Temperatura: 50°C.

Tiempo: 150 min.

Resultados: reacción lenta.

Ensayo P-15

Soluciones empleadas:

Solución de Pd:	PdCl_2	2 g/l
	$\text{HCl}(c)$	4 ml/l
	$\text{H}_3\text{N}(c)$	160 ml/l
	NH_4Cl	27 g/l
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40 mg/l

Al comenzar la deposición se añaden 10 g/l de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la solución de Pd

Tratamiento previo: idem P-14

Temperatura: 45°C.

Tiempo: 90 min.

Resultados: Masa depositada 0,8 mg; depósito poroso.

Ensayo P-16

Soluciones empleadas: idem P-15

Tratamiento previo: idem P-14

Temperatura: 45°C.

Tiempo: 210 min.

Resultados: Masa depositada 0,9 g. Depósito con manchas.

Ensayo P-17

Soluciones empleadas:

Solución de Pd:	PdCl_2	200 mg
	$\text{H}_3\text{N}(c)$	7 g
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,4 mg
	H_2O	20 ml

Se agregan 0,5 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la solución de Pd

Tratamiento previo: idem P-14

Temperatura: 45°C (60 min) y 50°C (120 min).

Tiempo total: 180 min.

Resultados: Masa depositada 3,2 mg. Solución inestable con abundante precipitación de Pd metálico.

Ensayo P-18

Soluciones empleadas:

Solución de Pd:	PdCl_2	200 mg
	$\text{H}_3\text{N}(\text{c})$	14 g
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5 mg
	H_2O	20 ml

Se agregan 0,5 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la solución de Pd al comenzar la deposición.

Tratamiento previo: idem P-14

Temperatura: 45°C.

Tiempo: 60 min.

Resultados: Capa gruesa de Pd. Se descascara con facilidad.

APENDICE II

ENSAYOS DE REDUCCION CON HIDRACINA

Los especímenes empleados para estos ensayos fueron discos de acero al carbono de 35 mm. de diámetro.

Ensayo H-1

Soluciones empleadas:

Solución de Pd:	PdCl_2	5 g/l
	EDTA	8 g/l
	$\text{H}_3\text{N}(\text{c})$	280 g/l

Solución de reductor: Hidracina 1 M, velocidad de adición 0,4 ml/hora. Total agregado 0,4 ml sobre 40 ml de solución de Pd.

Tratamiento previo: desengrasado con solventes

Temperatura: 25°C.

Tiempo: 100 min.

Resultados: no se detectó incremento en peso de la probeta.

Ensayo H-2

Soluciones empleadas:

Solución de Pd: la empleada en H-1 (40 ml) + 2,4 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nota: El tiosulfato de sodio actúa como estabilizante del medio (17)

Solución de reductor: Hidracina, se añade al principio de manera de lograr una concentración de 0,012 M en la solución de paladiado.

Tratamiento previo: desengrasado con solventes.

Temperatura: 35-40°C.

Tiempo: 120 min.

Resultados: masa depositada 8,8 mg. Depósito de buen aspecto, uniforme y brillante.

Ensayo H-3

Soluciones empleadas:

Solución de paladio: idem H-2

Solución de reductor: idem H-2

Tratamiento previo: idem H-2

Temperatura: 35-40°C.

Tiempo: 180 min.

Resultados: masa depositada 8,9 mg. Depósito de buen aspecto, uniforme y brillante.

Ensayo H-4

Soluciones empleadas:

Solución de paladio: idem H-1 (60 ml) + 500 mg de metil parabeno.

Solución de reductor: idem H-2

Tratamiento previo: Limpieza con solución de "Extran" en frío.

Temperatura: 45°C.

Tiempo: 60 min.

Resultados: Depósito brillante y de poco espesor.

Ensayo H-5

Soluciones empleadas:

Solución de paladio: idem H-4.

Solución de reductor: idem H-4

Tratamiento previo: idem H-4

Temperatura: 45°C (60 min.) ; 50°C (180 min.).

Tiempo: Total 240 min.

Resultados: Masa depositada despreciable ($\leq 0,5$ mg.)

Ensayo H-6

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : idem H-4.

Solución de reductor : idem H-4.

Tratamiento previo : Idem H-4.

Temperatura : Idem H-5.

Tiempo : Idem H-5.

Resultados : Masa depositada despreciable.

Ensayo H-7

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-4.

Solución de reductor : Idem H-4.

Tratamiento previo : Pulido químico con solución de (19) :

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 100 g/l.

Na Cl 10-20 g/l.

$\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$ 50 g/l.

Detergente sulfonado comerc. 20 g/l.

Temperatura : 50°C.

Tiempo : 120 min.

Resultados : Masa depositada 17,2 mg. Película adherente de buen aspecto.

Ensayo H-8

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-4.

Solución de reductor : Idem H-4.

Tratamiento previo : Idem H-7.

Temperatura : 50°C.

Tiempo : 120 min.

Resultados : La solución se descompuso. Apareció un precipitado pardo, presuntamente de paladio. La masa depositada fue despreciable. En este caso el ensayo H-7 no se mostró reproducible.

Ensayo H-9

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-4 (60 ml). Esta solución contenía hidracina (aproximadamente 0,012 M).

Solución de reductor : Hidracina 1M ; se agregan 0,3 ml al principio ; para compensar posibles pérdidas de hidracina por descomposición.

Tratamiento previo : Idem H-7.

Temperatura : 45°C.

Tiempo : 120 min.

Resultados : Depósito poco uniforme. Masa depositada 14,2 mg.

Ensayo H-10

Soluciones empleadas:

Solución de paladio :

Pd Cl ₂	5 g/l.
--------------------	--------

Metil Parabeno	5 g/l.
----------------	--------

H ₃ N (c)	280 g/l.
----------------------	----------

Solución de reductor: Hidracina 1M. Se agregan 0,4 ml al principio a 50 ml de la solución de paladio.

Tratamiento previo : Idem H-7.

Temperatura : 35°C.

Tiempo : --

Resultados : Solución inestable, se observa Pd metálico precipitado de su seno. Masa depositada despreciable.

Ensayo H-11

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Solución empleada en H-10 (50 ml)
+ 100 mg de vainillina oxidada (ácido vainílico) disuelta en medio alcalino.

Nota: El ácido vainílico actúa como catalizador.

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 4 ml al comienzo.

Tratamiento previo : Idem H-7.

Temperatura : 40-50°C.

Tiempo: 180-240 min.

Resultados : Depósito bueno. Resiste al H_2SO_4 0,1N. Solución de paladio ligeramente inestable (se depositó algo de paladio sobre las paredes del recipiente).

Ensayo H-12

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-11.

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,5 ml al comienzo.

Tratamiento previo : Idem H-7.

Temperatura : 45°C.

Tiempo : --

Resultados : Depósito brillante de paladio. Resiste al H_2SO_4 0,1N.

Ensayo H-13

Soluciones empleadas:

Solución de paladio :

Pd Cl_2 5 g/l.

$\text{H}_3\text{N (c)}$ 280 g/l.

Acido vainí-

lico (ver H-11) 3 g/l.

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se añaden 0,4 ml a 50 ml de la solución de paladio al comienzo.

Tratamiento previo :

Desengrasado en Cl_4C en fase vapor.

Limpieza en solución de "Extrán" caliente.

Lavado con H_2O .

Inmersión en solución de "Rust Stripper" 20% en caliente.

Lavado con H_2O caliente.

Nota: El "Rust Stripper" es un producto comercial (Drew Química), para limpieza y decapado industrial de piezas de acero al carbono.

Temperatura : 35°C.

Tiempo : 10-15 min.

Resultados : Resiste al H_2SO_4 0,1N. Masa depositada 12,4 mg. Se observó una rápida reacción sobre la probeta. Luego de 5 min. precipitó paladio en toda la solución.

Ensayo H-14

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : La solución remanente de H-13 (50 ml) se filtró y se le agregaron 200 mg de Pd Cl_2 en 10 ml de $\text{H}_3\text{N (c)}$.

Solución de reductor : Hidracina 1M : Se agregan 0,1 ml al comienzo, 0,05 ml a los 30 min y 0,05 ml a los 60 min.

Tratamiento previo : Idem H-13.

Temperatura : 30-33°C.

Tiempo : 80 min.

Resultados : Masa de paladio despreciable. No resiste al H_2SO_4 0,1N.

Ensayo H-15

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-14 (50 ml) + 250 mg. de EDTA.

Solución de reductor : Hidracina 1M. 0,2 ml agregados de a gotas en los primeros 15 min., 0,35 ml en los 15 min. siguientes.

Tratamiento previo:

Desengrasado en Cl_4C en fase vapor.

Limpieza con solución de "Extran" en caliente.

Lavado con H_2O caliente.

Temperatura: 35°C .

Tiempo: 60 min.

Resultados: Después de 30 min. de reacción el aspecto de la probeta era brillante. Después de 60 min. la película comenzó a escamarse. La solución permaneció límpida, sin precipitar el paladio.

ENSAYO H-16

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-15 (50 ml.)

Solución de reductor : Hidracina 1M. se agregan 0,5 ml al comienzo.

Tratamiento previo:

Desengrasado en Cl_4C en fase vapor.

Limpieza con solución de "Extran".

Activación (14) con solución acuosa de :	KMnO_4	45 g/l.
	NaOH	105 g/l.

Temperatura : $30-35^\circ\text{C}$.

Tiempo : 120 min.

Resultados : Masa depositada 27,8 mg. Resiste al H_2SO_4 0,1N.

Ensayo H-17

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-15 ,(50 ml).

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agrega 0,35 ml al comienzo.

Tratamiento previo:

Limpieza con solución de "Extran" en frío.

Lavado con H_2O .

Activación (ver H-16) con MnO_4^-/HO^-

Lavado con ácido acético 10%.

Lavado con H_2O en caliente.

Temperatura : 30-35°C.

Tiempo : 3 hs.

Resultados : Masa depositada despreciable.

Ensayo H-18

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-15 (50 ml).

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,5 ml al comienzo.

Tratamiento previo:

Desengrasado con Cl_4C en fase vapor.

Limpieza con solución de "Extran" en frío.

Lavado con H_2O .

Activación con MnO_4^-/HO^- (Id. H-16), en caliente.

Lavado con H_2O

Inmersión en solución de EDTA (100 g/l)

Nota: La superficie tenía manchas pardas que desaparecieron con el EDTA.

Resultados : Masa depositada despreciable. El tratamiento previo empleado parece el indicado para eliminar óxidos.

Ensayo H-19

Soluciones empleadas :

Solución de paladio :

PdCl_2	3,5 g/l.
H_3N (c)	200 g/l.

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,2 ml a 70 ml de la solución de paladio al comienzo y 0,1 ml a los 30 minutos.

Tratamiento previo : Idem H-18.

Temperatura : 35°C.

Tiempo : 60 min.

Resultados : A los 30 minutos ,el depósito (15 mg) era parejo y adherente. Se lavó con solución de EDTA y se volvió a introducir en la solución de paladio. A los 60 min., el depósito comenzó a descascarase. Su masa era 44 mg.

Ensayo H-20

Soluciones empleadas :

Solución de paladio : Idem H-19 (70 ml) + 0,05 ml de "Extran".

Solución de reductor : Hidracina 1M (0,05 ml agregados al comienzo).

Tratamiento previo : Idem H-18

Temperatura : 35°C.

Tiempo : 60 min.

Resultados : Masa depositada 7,4 mg.

Ensayo H-21

Soluciones empleadas :

Solución de paladio : Idem H-20 (70 ml).

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,1 ml al comienzo y 0,1 ml a los 60 min.

Tratamiento previo :

Abrasión mecánica con NH_4Cl y EDTA finamente pulverizados, mezclados y humedecidos.

Limpieza con solución de "Extran".

Inmersión en solución de EDTA 100 g/l.

Limpieza con solución de "Extran".

Lavado con H_2O .

Temperatura : 35°C.

Tiempo : 100 min.

Resultados : Masa depositada despreciable.

Ensayo H-22

Soluciones empleadas:

Solución de paladio : Idem H-20 (70 ml)

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,2 ml al comienzo.

Tratamiento previo :

Desengrasado con acetona 5 min.

Limpieza con solución de "Extran" + EDTA (50 g/l) en caliente (5 min).

Lavado con H_2O (2 min).

Activación: (*) 0,5 minutos.

Lavado con H_2O .

Temperatura : 40°C.

Tiempo : 60 min.

Resultados : Masa depositada 8,3 mg.

(*) Preparación de la solución activante:

Se disuelven 50 mg de $PdCl_2$ en 7 ml de HCl (c).

Se disuelven 2 g de $SnCl_2 \cdot H_2O$ en 7 ml de HCl (c) y se agregan 20 ml de H_2O .

Las dos soluciones anteriores se mezclan y se calientan 2 min. a ebullición y se enfría.

Se disuelven 0,5 g de hidroxilamina en 15 ml de H_2O y se agregan a la solución anterior.

Se calienta a ebullición 5 min.

(El Sn^{2+} es un reductor que favorece la formación de núcleos de Pd sobre la superficie del sustrato).

Ensayo H-23

Soluciones empleadas :

Solución de paladio : Idem H-20 (70 ml).

Solución de reductor : Hidracina 1M. 0,1 ml al comienzo y 0,2 ml a intervalos regulares hasta el fin del ensayo.

Tratamiento previo :

Electropulido .

Desengrasado con acetona en fase vapor.

Limpieza en solución de "Extran" + EDTA en caliente.

Lavado con H_2O .

Activación (idem H-22)

Lavado con H_2O .

Temperatura : 50°C.

Tiempo : 30 minutos.

Resultados : Masa depositada 16,8 mg. Se descascara en algunos sectores.

Ensayo H-24

Soluciones empleadas :

Solución de paladio : Idem H-20 (70 ml) + 100 mg de ácido vainílico (ver H-11).

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,3 ml al comienzo.

Tratamiento previo :

Desengrasado con acetona en fase vapor.

Limpieza con solución de "Extran" y EDTA en caliente.

Lavado con H_2O .

Temperatura : 50°C.

Tiempo : 60 min.

Resultados : Depósito con poca adherencia y muy manchado.

Ensayo H-25

Soluciones empleadas :

Solución de paladio : La misma de H-24, filtrada.

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,05 ml a los 40 min.

Tratamiento previo :

Desengrasado con acetona en fase vapor (15 min.).

Limpieza con solución de "Extran" + EDTA (50 g/l) , 10 minutos a 50°C.

Lavado con H_2O .

Activación con MnO_4^-/HO^- (ver H-16) ,durante 10 min.

Lavado con H_2O .

Activación con $SnCl_2/PdCl_2$ (ver H-22) a 50°C, 2 a 3 minutos.

Lavado con H_2O .

Temperatura : 50°C.

Tiempo : 120 min.

Resultados : Depósito adherente, buen aspecto.

Ensayo H-26

Soluciones empleadas :

Solución de paladio : Idem H-24.

Solución de reductor : Hidracina 1M. Se agregan 0,1 ml al comienzo.

Tratamiento previo :

Desengrasado con acetona en fase vapor (15 min).

Limpieza con solución de "Extran" + EDTA (50 g/l) 10 min. a 50°C.

Lavado con H₂O.

Activación con MnO₄⁻/HO⁻ (ver H-16).

Lavado con H₂O.

Limpieza con solución de "Extran" y EDTA a 50°C 5 min.

Lavado con H₂O.

Activación con PdCl₂/SnCl₂ (ver H-22) a 50°C , 2 a 3 minutos.

Lavado con H₂O.

Temperatura : 50°C.

Tiempo : 120 minutos.

Resultados : Masa depositada 13,4 mg. Depósito adherente, buen aspecto.