

Aspectos teóricos de la electrodeposición de cinc.

1-Zulema Ángela Mahmud, 2-Gabriel Gordillo, 3-Carlos V. D´Alkaine

1-Instituto Nacional de Tecnología Industrial. INTI. Gral Paz 5445. Buenos Aires-Argentina

2-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-FCEN-UBA. Ciudad Universitaria-Pabellón2.

Buenos Aires- Argentina

3-Universidade Federal de Sao Carlos-UFSCar-Rod. Washington Luís

km 235 - Sao Carlos-SP-Brasil

zulema@inti.gob.ar

Resumen

Se analizan la nucleación y crecimiento durante la electrodeposición de metales y la influencia de aniones y aditivos. Se presentan las ecuaciones del área superficial, durante el desarrollo de la superficie cuando transcurre la electrodeposición. Se explican las técnicas electroquímicas y su significado. Mediante las potenciostáticas se explican la nucleación y crecimiento y el ajuste a las ecuaciones de Scharifker y Mostany a la nucleación instantánea o progresiva.

Sustrato, solución: especiación, aniones y aditivos, cinética de electrodeposición, nucleación y crecimiento, potenciostática, teorema de Avrami.

Introducción

1.1 El metal utilizado como sustrato

El metal del sustrato según sea su composición y propiedades cristalográficas determina como se inicia la deposición. En este caso se utiliza para la electrodeposición acero 1010. Éste es el acero más común y sus propiedades son aceptables para muchas. La composición del acero de bajo carbono, acero dulce "mild steel" tiene bajo contenido de carbono (hasta un 0.3%) y el resto hierro. Por lo tanto, tanto el C como los otros aleantes en bajas proporciones le confieren características que se buscan según la aplicación. El acero de bajo carbono, no es ni muy frágil ni muy

dúctil, es maleable cuando se le hace un tratamiento térmico. En el párrafo siguiente se investiga cómo es la situación del metal al estar inmerso en la solución de pH 4. Del mismo modo, se analiza el problema de la formación de óxidos en la superficie mediante el diagrama de Pourbaix.

1.1.1 las posibles reacciones en el acero en las condiciones de trabajo

Se emplea el diagrama de Pourbaix del hierro, porque éste metal es mayoritario en el acero. La

figura muestra $E(V)$ vs pH, donde el potencial está medido contra el electrodo de hidrógeno y es válido para sistemas termodinámicos. Sin embargo, el diagrama se podría utilizar, como una aproximación en el caso de un sistema dinámico en el que se produce un flujo de materia de entrada y salida.

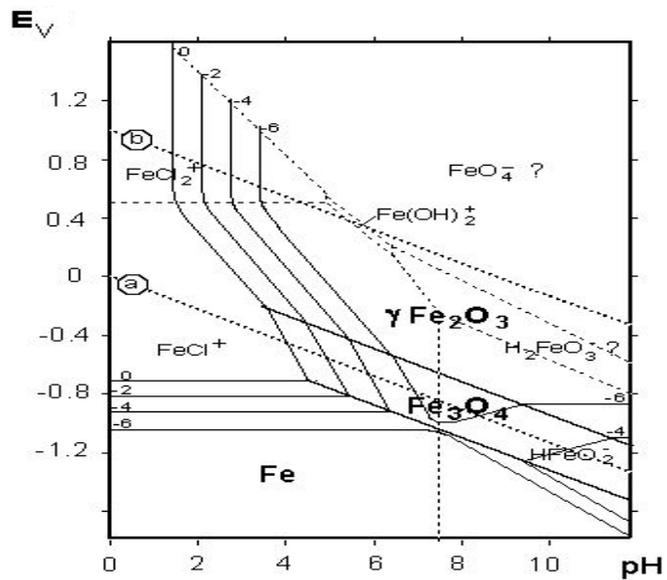


Diagrama de Pourbaix para el hierro.

Se indican en él las especies ó reacciones posibles en diferentes zonas de potencial – pH. En el diagrama de Pourbaix para el sistema en estudio, siendo para el sistema en estudio el valor de ECA -0,6V (medido contra calomel) y el pH de la solución igual a 4, corresponde a la zona de “disolución del metal” en el caso del metal inmerso en la solución de base o de electrodeposición.

Considerando el estado inicial el potencial a circuito abierto sin pasaje de corriente, ECA, queda determinado por la “teoría de los potenciales mixtos” (ver el capítulo 4.1) ⁽¹⁾.

Por otro lado y con referencia a los óxidos sobre el hierro, podemos decir que en el diagrama a altos pH, las zonas límite de la existencia de óxidos de diferentes valencias, extrapoladas a las zonas de bajos pH, pueden suponerse como que los óxidos coexisten con el metal que se está

disolviendo⁽²⁾. Esta consideración se relaciona con la demostración experimental que se forman óxidos en la superficie del electrodo de hierro. Estos procesos ocurren en el estado inicial durante el acondicionamiento del electrodo (ver trabajo sobre Estado Inicial). En la interfase del metal-solución, difunden los iones Fe^{2+} a través de la película de óxido de hierro formada. Por las ecuaciones que rigen los fenómenos de transporte de masa es posible calcular por medio de la ecuación de difusión, la concentración de Fe^{2+} en la superficie C_{sup} mientras que la concentración de Fe^{2+} en la solución C_{sol} se considera igual a cero, como lo expresa la ecuación más abajo. Todos los términos tienen el significado usual.

$$\begin{aligned}
 i_{\text{disolución}} &= i_{\text{difusión}} = 20 * 10^{-6} \text{ A cm}^{-2} = \\
 &= nFD \frac{\Delta C}{\delta} = 2 * 96500 * 10^{-5} \frac{C_{\text{sup}} - C_{\text{sol}}}{10^{-2}} \\
 C_{\text{sol}} &= 0 \\
 C_{\text{sup}_{\text{Fe}^{2+}}} &= 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

Es posible sintetizar el sistema del hierro metálico, en contacto con una película de óxido así:

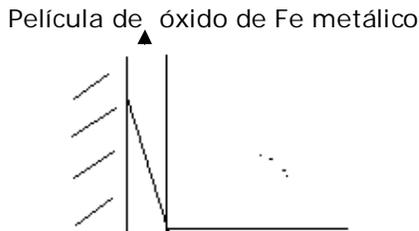


Figura 1. Esquema del flujo de iones a través de la película de óxidos en Ei.

A través de la película de óxido se mueven los iones Fe^{2+} hacia la solución y se genera un perfil de concentración como en el esquema de la figura 1. La presencia de los iones Fe^{2+} en la superficie se determinó experimentalmente en el capítulo 4a, ítem 1.2. Por lo tanto, habrá en el electrodo metálico de acero, zonas con el óxido y otras zonas desnudas, antes de iniciar la electrodeposición. Se analizan en la sección siguiente, las posibles especies que se forman en la superficie.

1.1.2 Posibles equilibrios de las especies de hierro.

Cuando se sumerge electrodo en la solución, antes de la electrodeposición.



Teniendo en cuenta, los balances de Fe total, los equilibrios planteados y los balances de masa y de carga se obtiene:

$$\text{Fe}_t = \text{Fe}^{2+} + \text{FeOH}^+ \quad K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$$



Del equilibrio de la ecuación (1) se puede obtener la relación $\frac{\text{FeOH}^+}{\text{Fe}^{2+}}$ de

las especies del hierro:

La relación entre las concentraciones de las especies

$$\frac{\text{FeOH}^+}{\text{Fe}^{2+}} = 3,16 \cdot 10^{-6} \quad \text{es prácticamente nula en la solución.}$$

Por otra parte, con el mismo tratamiento matemático, se puede calcular la

relación de concentraciones entre especies $\frac{[\text{Fe(OH)}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]}$:

$$K_2 = 25118864 = \frac{[\text{Fe(OH)}_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{Fe(OH)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}][K_w]^2} = \frac{[\text{Fe(OH)}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot \frac{10^{-16}}{10^{-28}}$$

$$\frac{[\text{Fe(OH)}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

De acuerdo al cálculo, en las condiciones de la experiencia, las especies

$[\text{Fe(OH)}_2]$; FeOH^+ se encuentran en una proporción muy baja en solución.

El electrodo de acero, las condiciones de trabajo a pH 4 y las posibles especies que se forman, llevan a considerar cómo se debe tratar el electrodo cuando se va a llevar a cabo la electrodeposición.

La importancia de la preparación del electrodo y su acondicionamiento se analiza en los ítems 1.1.3, 1.1.4.

1.1.3 La importancia del estado inicial

El estado de la superficie del sustrato en el que se inicia un proceso de electrodeposición, es determinante en la evolución del electrodepósito. Se ha demostrado que cada una de las etapas de la electrodeposición (nucleación, deposición masiva con control activado o con control por transferencia de materia) depende de la historia previa del sistema. En este sentido, es importante reproducir las condiciones iniciales del electrodo de trabajo, con el objeto de que se repitan los parámetros que determinan el estado superficial del acero al inicio de la electrodeposición. Estos parámetros son: el potencial inicial aplicado, E_i , la densidad de corriente estacionaria que se debe alcanzar en el tiempo de acondicionamiento, $j_{a,i}$, la composición de la solución y el área del electrodo determinada por el pulido (descrito en Materiales y Métodos). Los detalles del acondicionamiento se tratan ampliamente en el estado inicial, ver trabajo.

Joo- Yul Lee, Jae- Woo Kim y colaboradores³ en un sistema similar al utilizado en este trabajo, utilizando acero, acondicionaban el electrodo puliendo el electrodo (con alúmina de diferentes granulometrías) y lavándolo con un sistema de ultrasonido en agua deionizada y doblemente destilada), sin polarizar durante el acondicionamiento.

F. J. Fabri Miranda, O. E. Barcia O.R. Mattos and R. Wiar⁽⁴⁾ en la deposición de Zn-Ni, sobre acero, "antes de la electrodeposición se deja estabilizar la corriente por unos 10 minutos hasta llegar a un estado estacionario".

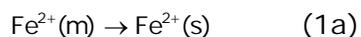
Es fundamental, tener en cuenta que para poder elegir un potencial inicial es necesario considerar las características del sistema en estudio, y es conveniente relacionarlo con el potencial a circuito abierto (ver punto 1.1). Este último, es un potencial mixto que depende de la composición y pH de cada sistema en particular, que pasaremos a considerar seguidamente.

1.1.4 El potencial a circuito abierto.

La interfase acero 1010/solución acuosa ácida, es muy reactiva. Efectivamente, a cualquier potencial aplicado a través de la misma se verifica siempre algún proceso de transferencia faradaica. Las reacciones que en ella ocurren a cada potencial aplicado dependerán de la composición de la solución. Cuando no circula corriente a través de un circuito externo,

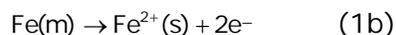
el potencial medido contra un electrodo de referencia se conoce como potencial a circuito abierto, ECA. Este es un potencial mixto que queda determinado por las reacciones de oxidación y de reducción, las que a su vez dependen del pH de la solución.

La teoría de los potenciales mixtos, atribuida a Wagner y Traud⁵ (1938), establece esencialmente las siguientes hipótesis: 1- cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en varias reacciones parciales de óxido-reducción y 2- no puede haber acumulación de carga eléctrica en la reacción electroquímica. Así, las reacciones que conducen a la disolución del metal

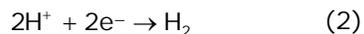


donde $\text{Fe}^{2+}(\text{m})$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{s})$ representan a los cationes Fe^{2+} en el metal y en la solución respectivamente.

La ecuación 1a suele expresarse formalmente como:



y las reacciones de reducción, como la de posible formación de hidrógeno:



llevan al electrodo al valor de potencial en el cual las densidades de corriente de conjunto de ambos procesos se igualan.

La situación antes planteada se puede esquematizar como:

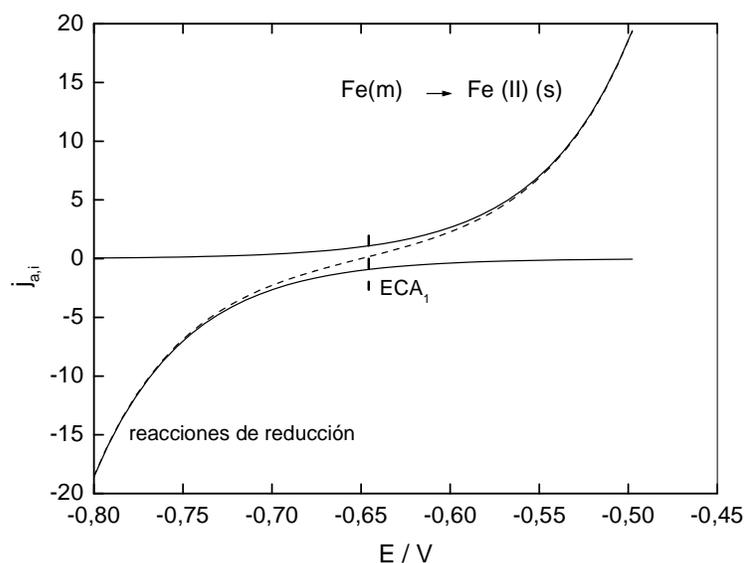


Figura 2. Reacciones de la densidad de corriente $j_{a,i}$ vs potencial para el proceso anódico – catódico. La corriente total está indicada por la línea punteada. El potencial en el que se igualan las corrientes anódicas y catódicas, corresponde al potencial a circuito abierto, ECA.

La composición del medio afecta y determina el valor del potencial ECA y la densidad de corriente de corrosión del hierro.

La composición de la solución por la presencia de aniones, complejantes, sustancias buffer, ó aditivos influye en el valor del potencial ECA, porque interviene en la distribución de cargas en la interfase metal - solución (doble capa eléctrica) y los protones (pH) que intervienen en la reacción redox. Los aniones pueden adsorberse en la superficie modificando la caída de potencial en la interfase, y, además pueden formar complejos con el metal.

En la figura 3 se muestra un esquema de la doble capa eléctrica en la que se observan el plano de máxima aproximación de los iones solvatados (plano externo de Helmholtz o PEH), el plano determinado por los aniones específicamente adsorbidos (plano interno de Helmholtz o PIH) y la variación del potencial entre el electrodo y la solución.

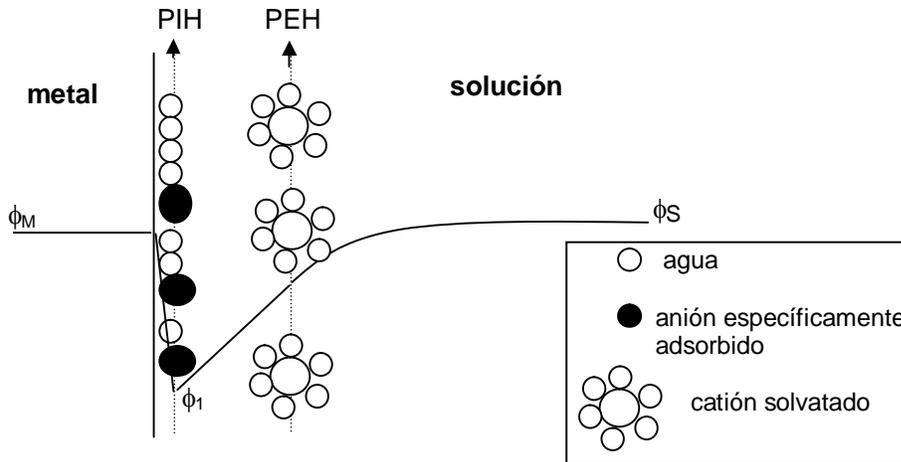


Figura 3. Esquema de la distribución de potenciales en la doble capa, con los iones específicamente adsorbidos y los cationes solvatados en la solución.

De acuerdo a la adsorción de los iones presentes en la solución será la caída de potenciales entre el metal y la solución en la doble capa eléctrica.

Como se sabe, en el potencial a circuito abierto ECA, las dos reacciones tanto la de disolución de hierro como la de reducción del protón cumplen con la expresión teórica:

$$\sum_i J_{\text{anod},i} + \sum_k J_{\text{catod},k} = 0$$

Se plantean a continuación las ecuaciones para ambas reacciones, la anódica y la catódica. Donde la corriente es $i = [\text{Ampere}]$, i_1 e i_2 se refieren a las corrientes de las reacciones del hierro y del protón. La densidad de corriente j , considerando el área del electrodo, es proporcional a la velocidad de reacción:

$$v = \frac{i}{nFA} = \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

Por otra parte, k_{01} y k_{02} que se refieren a las constantes de velocidad (son constantes cinéticas) de cada una de las dos reacciones y tienen unidades de $[\text{s}^{-1}]$. El valor del coeficiente de transferencia α está relacionado a la

posibilidad que un proceso pase de reactivos a productos ó en sentido inverso de acuerdo al cambio de energía libre ΔG .

Para el hierro:

$$\text{Fe}^{2+}(\text{m}) = \text{Fe}^{2+}(\text{s}) \quad i_1 = 2Fk_{01} \left\{ e^{a2f(E-E_{01})} - e^{(1-a)2f(E-E_{01})} [\text{Fe}^{2+}(\text{s})]_0 \right\}$$

donde en el equilibrio se plantea la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{eq}} = E_{01} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Fe}^{2+}(\text{s})] \quad \text{que se puede escribir:}$$

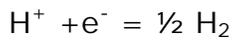
$$e^{2f(E-E_{01})} = e^{2f(E-E_{\text{eq}})} [\text{Fe}^{2+}(\text{s})]$$

$$i_1 = 2Fk_{01} \left\{ e^{a2f(E-E_{\text{eq}})} [\text{Fe}^{2+}(\text{s})]^a - e^{(1-a)2f(E-E_{\text{eq}})} [\text{Fe}^{2+}(\text{s})] [\text{Fe}^{2+}(\text{s})]^{(1-a)} \right\}$$

$$i_1 = 2Fk_{01} [\text{Fe}^{2+}(\text{s})]^a \left\{ e^{a2f(E-E_{\text{eq}})} - e^{(1-a)2f(E-E_{\text{eq}})} \right\}$$

$$i_1 = i_{01} \left(e^{a2f(E-E_{\text{eq}})} - e^{(1-a)2f(E-E_{\text{eq}})} \right)$$

Para el protón:



$$i_2 = Fk_{02} e^{af(E-E_{02})} P_{\text{H}_2}^{0.5} - e^{(1-a)f(E-E_{02})} [\text{H}^+]_0$$

$$E_{\text{eq}} = E_{02} + \frac{RT}{F} \ln([\text{H}^+] / P_{\text{H}_2}^{0.5}) \quad e^{f(E-E_{02})} = e^{f(E-E_{\text{eq}})} ([\text{H}^+] / P_{\text{H}_2}^{0.5})$$

$$i_2 = Fk_{02} \left(e^{af(E-E_{\text{eq}})} [\text{H}^+]^a (P_{\text{H}_2}^{0.5})^{1-a} - e^{(1-a)f(E-E_{\text{eq}})} [\text{H}^+]^a (P_{\text{H}_2}^{0.5})^{(1-a)} \right)$$

$$i_2 = Fk_{O_2} [H^+]^a (P_{H_2}^{0.5})^{(1-a)} \left\{ e^{af(E-E_{eq})} - e^{-(1-a)f(E-E_{eq})} \right\}$$

$$i_2 = i_{O_2} e^{-af(E-E_{eq})} - e^{-(1-a)f(E-E_{eq})}$$

$$i_2 = Fk_{O_2} \left(e^{-af(E-E_{O_2})} P_{H_2}^{0.5} - e^{(1-a)2f(E-E_{O_2})} [H^+] \right)$$

Igualando las corrientes de la reacción anódica y de la reacción catódica:

$$2Fk_{O_1} e^{a2f(E-E_{O_1})} - e^{(1-a)2f(E-E_{O_1})} [Fe^{2+}(s)]_0 = Fk_{O_2} e^{(1-a)f(E-E_{O_2})} [H^+] - e^{af(E-E_{O_2})} P_{H_2}^{0.5}$$

Si $[Fe^{2+}]$ es despreciable y la P_{H_2} también (esto daría el valor de potencial a $t = 0$):

$$2k_{O_1} e^{a2f(E-E_{O_1})} = k_{O_2} e^{(1-a)f(E-E_{O_2})} [H^+]$$

En el caso en que las velocidades de las dos reacciones son iguales el potencial es $E = E_{CA}$. Luego a partir de la reacción anterior dividiendo las constantes y tomando logaritmos puede escribirse el ECA en el instante inicial $t = 0$:

$$E_{CA,t=0} = \frac{(1-a)E_{O_2} + 2aE_{O_1}}{(1+a)} + \frac{RT}{(1+a)F} \ln \frac{k_{O_2}}{2k_{O_1}} + 2.3 \frac{RT}{(1+a)F} \log [H^+]$$

$$E_{CA,t=0} = E_{CA,0}^0 + \frac{0.0595}{(1+a)} pH$$

Luego, teniendo en cuenta que el sobrepotencial $\eta = E_{ap} - E_{CA}$

Se puede regular la velocidad de la reacción con el sobrepotencial aplicado según la conocida ecuación de Butler Volmer.

$$i = i_0 \left(e^{\frac{nF}{RT} (1-a)\eta} - e^{\frac{nF}{RT} (-a)\eta} \right)$$

En el potencial a circuito abierto, ECA ó potencial de reposo, la densidad de corriente total es la suma de las densidades de corriente anódica y catódica e igual a cero. En el caso en que el sobrepotencial sea cero, el potencial que adopta el electrodo será el potencial de circuito abierto, ECA, y la densidad de corriente será proporcional al valor de la densidad de corriente de intercambio j_0 y su valor lo fijan las especies presentes en la solución que modifican el intercambio en la doble capa. En este caso, el hierro en la solución en la que está inmerso de base ó de electrodeposición, a pH 4.

En la figura 4, se esquematiza el corrimiento del potencial a circuito abierto desde ECA_1 hasta ECA_2 ó ECA_3 , en el caso del agregado de iones a la solución.

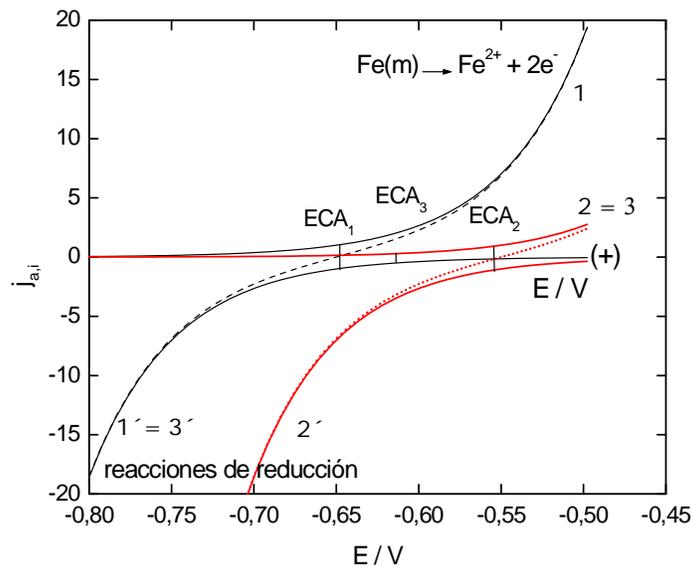


Figura 4. Efecto del corrimiento de los potenciales a circuito abierto ECA_1 hasta ECA_2 ó desde ECA_1 hasta ECA_3 , en el caso del metal en contacto con iones diferentes en la solución. J vs E , para el proceso anódico - catódico y, la corriente total, línea punteada.

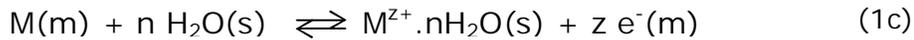
En el primer caso de ECA_1 , es para una determinada composición de la solución, por ejemplo hierro en $(NH_4)_2SO_4$ 4,2M a pH 4 y las respectivas reacciones anódica, curva 1 y catódica, curva $1'$. En ECA_2 , se cambió la composición de la solución por NH_4Cl 4,2M a pH 4 y se obtuvieron

densidades de corriente anódicas menores, curva 2 en la presencia de un determinado ión en solución que se adsorbe en la superficie (por ejemplo el anión Cl^-) y densidades de corriente catódicas que podrían ser mayores ó menores que en el primer caso, en este caso a modo ilustrativo se eligió la curva 2', ver en la figura donde el potencial se corrió desde ECA_1 hasta ECA_2 , que es más positivo. En el tercer caso, por ejemplo, se produce el corrimiento desde ECA_2 hasta ECA_3 . Éste es el caso en el cual se adiciona Zn^{2+} a la solución de base para obtener la solución de electrodeposición de ($\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$) se obtienen las reacciones que podrían ser las de las curvas 3 y 3' y el potencial a circuito abierto se corre desde ECA_2 hasta ECA_3 .

Estos efectos se evidencian experimentalmente, (capítulo 4.1, sección 1.1), cuando se comparan entre sí los ECA determinados en presencia de aniones Cl^- , SO_4^{2-} , y los cationes Zn^{2+} , a pH 4 a fuerza iónica constante. Se encontró experimentalmente que los iones Cl^- en solución de base (NH_4Cl) determinan valores de ECA más positivos que los potenciales en medio de SO_4^{2-} en solución de base ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Los cationes Zn^{2+} en la solución de electrodeposición en medio de cloruros corren el potencial de circuito abierto hacia valores más negativos respecto a la solución de base. Mientras que el catión Zn^{2+} en solución en medio de sulfatos no modifica los potenciales ECA respecto de los valores obtenidos en la solución de base. Como se comprueba experimentalmente, el ECA es afectado también por los aditivos presentes en la solución. La tiourea utilizada como aditivo en la solución también corre los potenciales ECA, en el sentido positivo, como se verá podría atribuirse a la adsorción de la misma en la superficie.

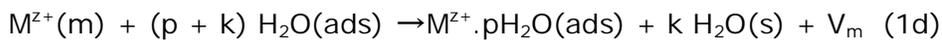
Como se señaló anteriormente, el potencial de circuito abierto está determinado por el balance entre las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en la interfase metal - solución. Para comprender los resultados obtenidos, es necesario tener en cuenta las reacciones anódicas (disolución del hierro y la formación de óxidos) y las reacciones catódicas (de reducción de protones y de oxígeno), así como analizar la posibilidad de adsorción de aniones y la formación de complejos con los aniones Cl^- ó SO_4^{2-} en solución que pueden modificar el potencial a circuito abierto, ECA. Por esta razón, se presentarán los mecanismos de los procesos mencionados.

En líneas generales, si la disolución del metal sólo involucra la formación del correspondiente catión hidratado y considerando que los iones en solución se encuentran hidratados, una descripción más completa que la ecuación (1b) puede ser escrita como:



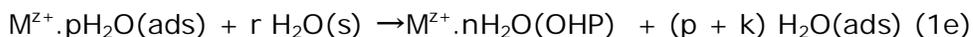
donde m y s indican las fases metal y solución ; M(m) es el átomo del metal dentro de la red metálica y $M^{z+} \cdot nH_2O(s)$ es el catión metálico hidratado en la solución y $e^-(m)$ es el electrón dentro de la red metálica .

La etapa siguiente esquematiza la incorporación del ión metálico hidratado que se adsorbe en la superficie e indica que quedan k $H_2O(s)$ moléculas de agua, en la solución en el plano externo de Helmholtz.



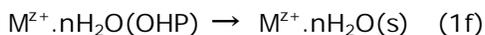
donde "ads" significa en el caso del agua "específicamente adsorbida" en la interfase metal solución; "s" significa capa difusa ó solución; $M^{z+}(m)$ son los cationes metálicos en la superficie del metal; $M^{z+} \cdot pH_2O$ son los cationes metálicos parcialmente hidratados con los cationes hidratados y específicamente adsorbidos en el plano interno de Helmholtz; $H_2O(s)$ es el agua en la capa difusa ó en la solución y V_m son las vacancias en el metal. Las k moléculas de agua serán desplazadas de la superficie por la incorporación del catión metálico parcialmente hidratado, $M^{z+} \cdot pH_2O(ads)$. En este sentido, k puede ser positivo, negativo o cero. Si es positivo, el volumen del catión metálico parcialmente hidratado en el plano IHP contiene una cantidad de moléculas de agua mayor que la necesaria para la hidratación parcial. Si es negativo ó cero la cantidad de moléculas de agua se igualan. La importancia de las vacancias " V_m " dependerá de las velocidades relativas de difusión de las mismas ya sea dentro del metal ó comparadas con aquellas que se mueven desde la superficie en la dirección de la solución, debido al proceso de disolución. A altas velocidades de disolución, a altas densidades de corriente, no habrá formación de vacancias porque las V_m formadas en la superficie del metal avanzarán mucho más rápidamente que las vacancias formadas dentro del metal.

Otra etapa elemental que sigue a la reacción (1d) puede ser:



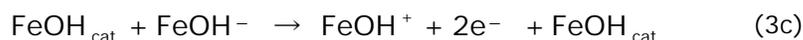
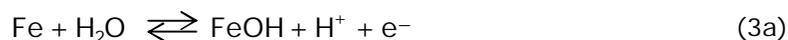
donde r es igual a (n + k). La recuperación de (p+k) moléculas de agua adsorbidas de la reacción (1e), con relación a aquellas involucradas en la reacción (1d), muestra la reconstrucción del estado inicial de la superficie metálica, al que podrá seguir un nuevo proceso de disolución .

La última etapa puede ocurrir por la migración o la difusión de $M^{z+}.nH_2O$ de el OHP al seno de la solución:



Las reacciones (1c) a (1f) resumen las etapas que suceden en el proceso de disolución.

En el caso de la disolución del hierro la situación es más complicada ya que es conocido que participan hidroxio y oxo - compuestos de este metal, y que pueden formarse complejos con aniones de la solución. En medio ácido, para explicar la disolución de este metal, se han propuesto dos tipos de mecanismos. Uno de ellos considera la existencia de un paso catalizado por el hidroxio compuesto FeOH adsorbido sobre el metal^(6,7):



Las ecuaciones dan como resultado el siguiente balance:



El otro mecanismo, propuesto por Bockris et al.⁸, considera las siguientes etapas para la disolución de hierro:

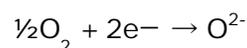
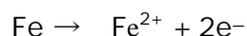


Este mecanismo conduce a la misma reacción global (1.b) que en el caso anterior.

Experimentalmente, se evidencia que durante la disolución del hierro se generan iones ferroso en la superficie del electrodo (ver ítem 1.2).

Sato y Okamoto⁹ propusieron un mecanismo similar al de las reacciones (4a), (4b) y (4c), para níquel en medio ácido y, enfatizaron la posibilidad de que la etapa determinante sea la formación de NiOH^+ .

El panorama se complica aún más si se considera que experimentalmente se ha comprobado la existencia de óxidos, que se generan en el potencial inicial E_i , durante el acondicionamiento (ver ítem 4.1.3.4). Por esta razón es indispensable, considerar los procesos que llevan a su presencia. Estos se generan por reacción con el oxígeno, según el mecanismo de reacción ⁽¹⁰⁾.



El nuevo óxido formado FeO que puede estar en los sitios de la red metálica o formar una nueva fase entre el metal y la solución⁽⁵⁾.

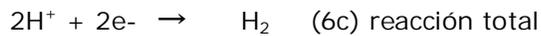
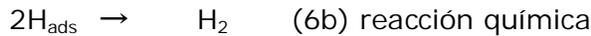
En cuanto a la presencia de óxidos en la superficie, nos preguntamos: ¿Cuál es el efecto en el potencial a circuito abierto, ECA, de que se formen óxidos sobre la superficie?. El metal sumergido en solución acuosa, no agitada presentará como oxidante al oxígeno y su proceso difusional presenta un valor de densidad de corriente de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$. “La curva de polarización del hierro en ácido sulfúrico diluido presenta una densidad de corriente anódica crítica muy alta de $10^5 \mu\text{A cm}^{-2}$ ⁽¹¹⁾, con lo que la corriente de oxígeno de unos $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ es insuficiente, para que se produzca la pasivación. Si se tiene en cuenta que para que el hierro se pasive en soluciones ácidas, es necesario que ambas corrientes sean iguales. Luego, en el sistema en estudio, se produce la disolución del metal, según diagrama de Pourbaix a pH 4. Por eso, es que para el acondicionamiento del electrodo, se elige el potencial inicial de modo que las corrientes anódicas sean bien bajas, para que se minimice la disolución como se explica en el capítulo 4.1, sección 4.1.2.

Analizando el diagrama en la zona de altos pH el metal se pasiva por la formación de óxidos, a bajos pH se forman cationes hidratados que son estables. Brusic⁽²⁾ explicó que “Los metales con baja densidad de corriente j_0 por ejemplo en el caso del hierro, del orden de los 10^{-8}A cm^{-2} , son fácilmente polarizados debajo de la línea extrapolada, para formar óxidos

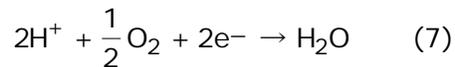
metaestables (hidróxidos)".

Posiblemente se formen y disuelvan los óxidos, quedando en el acero zonas cubiertas y otras zonas desnudas. Luego, en la superficie del electrodo, el valor de la densidad de corriente total debida a los óxidos es cero. Por lo que posiblemente no se produzca el corrimiento del potencial a circuito abierto ECA.

Para el cumplimiento de la condición de electroneutralidad en condiciones de circuito abierto la carga involucrada en los procesos anódicos antes descritos es la misma que la utilizada por las reacciones catódicas. Dentro de estas se puede considerar la reducción de protones, que según el mecanismo de Volmer - Tafel consta de las siguientes etapas:



Otra reacción posible involucra al oxígeno que, en medio ácido, reacciona con el H^+ según:



Si bien la igualación de la suma de corrientes anódicas y catódicas determinan el potencial de reposo, existen otros factores que influyen indirectamente en el valor de éste último: la adsorción específica de iones y la formación de complejos metálicos. Efectivamente, éstas pueden modificar la cinética de los procesos de electrodo.

V. Brusich⁽¹²⁾ precisó que "la presencia de aniones activos y adsorbidos en la superficie afectan la reacción de disolución". Como consecuencia de la adsorción, se produce un decrecimiento de la velocidad de disolución del metal.

La adsorción de aniones es fundamental en cuanto a la inhibición de los procesos de corrosión. A. R. Despic¹³ publicó que la reacción de óxido reducción del hierro $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, depende de los aniones presentes en la solución y al mismo tiempo que el valor de j_0 decrece en el orden: $\text{ClO}_4^- >$

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^-$ y en el mismo orden ocurre la adsorción específica de estos iones sobre mercurio, excepto para el NO_3^- .

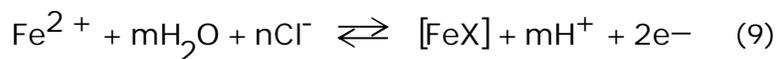
Hackerman⁽¹¹⁾ demostró que "los resultados experimentales indican que el ión Cl^- se adsorbe sobre acero mas fuertemente que los iones ClO_4^- , y que el orden de adsorción es el mismo que orden de inhibición $\text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$. Este dato es muy importante, porque permitirá explicar las densidades de corriente menores en el caso de la presencia de iones cloruro en las cronoamperometrías en el estado inicial, como se verá en el ítem 1.2.1.

En cuanto a la formación de complejos, Schwabe⁽⁷⁾ demostró empíricamente que "los iones Cl^- impiden la disolución del metal a bajos sobrepotenciales mientras que la aceleran a altos sobrepotenciales".

La reacción de equilibrio de los iones Cl^- con los iones Fe^{2+} para formar complejos en solución y están en equilibrio así:



donde la reacción global puede expresarse así:



El $[\text{FeX}]$ representa el ión complejo formado con una carga $2-n-m$.⁽¹⁴⁾

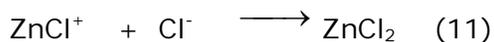
A partir de la introducción de las posibles reacciones que posiblemente modifiquen las reacciones en la superficie y en la solución.

Seguidamente se consideran las posibles especies que se forman en la solución de electrodeposición de $[\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}]$.

1.2 Solución utilizada en el proceso de electrodeposición

Los iones cloruro forman complejos en la solución, que afectan notablemente las propiedades tanto de la solución, como del proceso de deposición, la orientación y la estructura de los depósitos. Las características del agente complejante depende de la naturaleza del ión, de la interacción y las propiedades de otras sustancias presentes en la

solución, del pH, y de la temperatura de trabajo. Los equilibrios que forman los complejos de cinc con cloruro como ligando podrían escribirse así:



Es conocido que el valor de la constante de formación, K_f da la estabilidad del complejo en la solución. Los valores de K_f en cada uno de los equilibrios planteados en las ecuaciones (10) a (13), estará dada por la expresión de la ecuación (14), considerando que la reacción en equilibrio es:



$[\text{ML}_n]$ es la concentración del complejo, $[\text{M}]$ es la concentración del metal y $[\text{L}]$ es la concentración del ligando:

$$K_f = \frac{(\text{ML}_n)}{[\text{M}][\text{L}]^n} * \frac{Y_{\text{ML}_n}}{Y_{\text{M}} * (Y_{\text{L}})^n} = \frac{(\text{Z}_n\text{L}_n)}{[\text{Z}_n]^2} \frac{Y_{(\text{Z}_n\text{L}_n)}}{Y_{[\text{Z}_n]} Y_{[\text{Cl}^-]}^2} \quad (14)$$

En la última expresión, es básico considerar las actividades de los iones que fijan la fuerza iónica de la solución, que son valores promedio.

Para la solución utilizada $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = 5,1\text{M}$ para una solución de $[\text{ZnCl}_2$ 0,3M + NH_4Cl 4,2M].

Se obtuvo de la bibliografía ⁽¹⁴⁾, que para un valor de la fuerza iónica $I = 3$ M, el valor del coeficiente de actividad para el NH_4Cl : $\gamma \cong 0,56$ y para el ZnCl_2 : $\gamma \cong 0,18$. Por otra parte, se estima que el valor de γ del complejo ZnCl_4^{2-} es próximo al valor de γ para el ZnCl_2 , por el tamaño y estructura

similar de ambos. Consiguientemente, según la ecuación (14), el valor de la constante de formación K_f calculada para el $ZnCl_2$ de 0,022 y el valor reportado para el $ZnCl_4^{2-}$ del $\log K_f = -0,18$ (ver tabla 1) que corresponde a una constante $K_f = 0,66$. Por lo tanto, ambos valores de K_f para $ZnCl_2$ y $ZnCl_4^{2-}$ son muy bajos comparados con los valores de K_f para aniones SO_4^{2-} ó los valores para los aniones CN^- , ver la tabla 1.

Zhang⁽¹⁵⁾ sugería que las constantes de formación de los complejos de cinc, dependen de las propiedades de transporte de los iones en solución, el coeficiente de difusión y las movilidades iónicas. En la tabla 1, se presentan los valores de las constante de formación K_f según se ha definido más arriba.

Tabla 1⁽¹⁴⁾.

Agente complejante	logKf			
	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄
Cl ⁻	0,4	0,6	0,5	0,2
CN ⁻	5,3	11,7	16,7	21,6
SO ₄ ²⁻	2,4	-	-	-

*Para los aniones CN⁻ los valores de K_f se consideran en la referencia para una fuerza iónica $I = 0,3M$

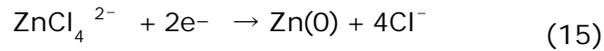
Se supone que las constantes K_1 , a K_4 tal cual se presentan en la tabla, se definen de acuerdo a los equilibrios para la formación de complejos de cinc con cada anión, ver las ecuaciones (10) a (13).

Trejo Ortega Meas et al⁽¹⁶⁾ propusieron un esquema con los complejos existentes en soluciones según las diferentes concentraciones de cinc y las concentraciones de cloruro expresadas como: pZn y pCl^- . En las condiciones de la experiencia, en que la concentración de $ZnCl_2$ es 0,3 M, y la concentración de NH_4Cl es 4,2M, el $pZn = 0,52$ y $pCl^- = -0,65$ (la concentración de Cl^- es la total proveniente de los compuestos de $ZnCl_2$ y del NH_4Cl).

El complejo $[ZnCl_4^{2-}]$, sería la especie predominante en la solución empleada según Trejo y colaboradores⁽¹⁶⁾.

Virginia Danciu et al ⁽¹⁷⁾ refiriéndose a la electrodeposición de metales desde soluciones acuosas dicen "involucra al menos la evolución de hidrógeno por la reducción de agua y la reducción de los iones metálicos".

Considerando la reacción de reducción del cinc, asumiendo que el complejo estable en solución es $ZnCl_4^{2-}$ suele plantearse un mecanismo como el que sigue:



El potencial de Nernst, puede expresarse:

$$E_{ZnCl_4^{2-} / Zn(0)} = -1,010V + 0,03 pZn^{2+} - 0,12 pCl^- \quad (16)$$

Los valores de $E_{ZnCl_4^{2-} / Zn(0)}$ y de ECA, varían con la concentración de la solución.

Los valores de potenciales se corren hacia potenciales más positivos a medida que aumenta la concentración de Zn^{2+} , manteniendo la concentración del ión cloruro constante.

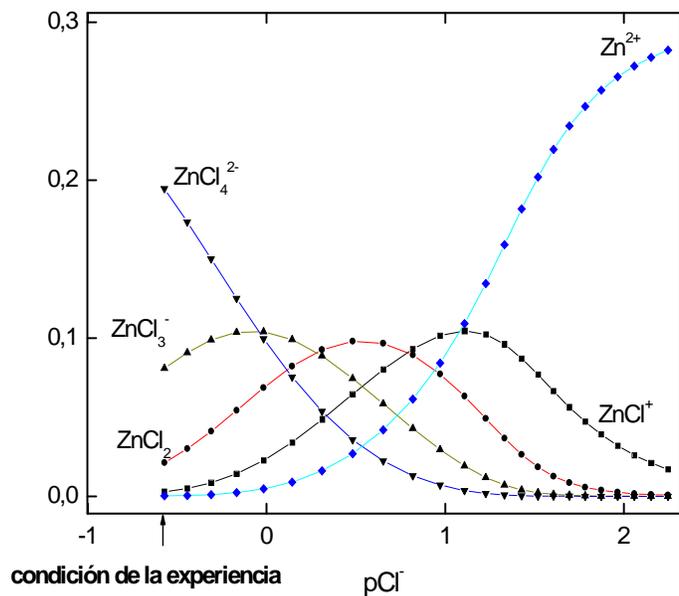


Figura 5. Especiación para el caso de la solución de electrodeposición en medio de cloruros para pH 4, donde se grafica p [especie] vs p[Cl⁻].

En la figura 5, se presentan los perfiles de concentración de las especies presentes en la solución vs la concentración de cloruro libre: p[especie] vs p [Cl⁻].

Se calcularon los perfiles de concentración de las especies a partir de los balances de materia de cada complejo y las constantes de formación K_f .

La solución y el complejamiento están relacionados con algunos aspectos de la deposición como se verá en el párrafo siguiente.

El grado de complejamiento de los iones en la solución se puede relacionar con el valor de la corriente de intercambio j_o , es decir, la corriente sobre los núcleos que se forman al iniciarse la deposición.

En éste ítem, se busca aclarar más la relación entre la acción de los aditivos y su influencia en la deposición.

Así un complejamiento fuerte de los aniones CN^- con altos valores de K_f (entre 10^{11} y 10^{35} para los diferentes complejos, ver la tabla 1) estaría asociado a una baja densidad de corriente de intercambio $j_o \cong 50$ a $120 \mu A cm^{-2}$ ⁽¹⁸⁾ y por lo tanto, a una baja densidad de corriente, j , que llega a los núcleos al inicio de la electrodeposición. Asimismo, un bajo valor de j , está vinculado al choque duro entre los núcleos, que es deseable para la deposición. En el caso de la electrodeposición de cinc en medio del anión Cl^- , los valores bajos de $K_f = 0,66$ y los valores de j_o reportados son para las soluciones con Cl^- entre 50 y $100 mAcm^{-2}$ ⁽¹⁹⁾. Estos valores son muy altos y contribuyen a que se produzca la polarización por concentración sobre los núcleos, con depósitos porosos y malos. Por esta razón, se utilizan aditivos en las soluciones de deposición que permiten la "colisión dura entre los núcleos", y por lo tanto, depósitos de calidad adecuada. Se explica el mecanismo de acción de los aditivos en el ítem 2.1.3.

1.3. La acción de los aditivos en el proceso de electrodeposición

El proceso de electrocincado consta de una primera etapa de nucleación, que es seguida por la electrodeposición masiva. Aquí se tratará de explicar porque el proceso de deposición, durante la nucleación se modifica por la presencia de aditivos, obteniéndose por su acción cambios en la morfología de los depósitos.

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



Figura 6.a: altas corrientes generan "campos difusionales" alrededor de los núcleos

En presencia de aditivos bajan las corrientes que llegan a los núcleos. De esta manera los núcleos “chocan por colisión dura” ⁽²⁰⁾. En este caso, la corriente de intercambio j_0 , disminuye eliminando la polarización por concentración sobre los núcleos. Así, el agregado de aditivo a la solución modifica la etapa de nucleación, mejorando las características de las superficies electrocincadas (son más niveladas y brillantes).

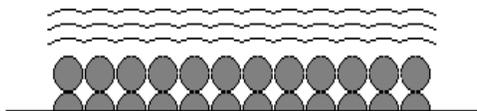


Figura 6.b: a baja densidad de corriente se produce una nucleación por colisión “dura”, originando un depósito de calidad adecuada.

En cuanto a los detalles del proceso de nucleación y crecimiento puede consultarse la teoría referente a la deposición de cinc en medio ácido y una reseña referente a la acción de los aditivos en el capítulo en el capítulo 2.2.

1.4 Electrodeposición. Teoría sobre nucleación y crecimiento de cristales.

Introducción

En la deposición y disolución de metales y aleaciones, existe un cúmulo de información especializada en preparación superficial previa a la electrodeposición, del proceso de electrodeposición, y del acabado superficial de recubrimientos sobre distintos metales. Aquí trataremos sólo el proceso de “nucleación y crecimiento”, que es una de las etapas del proceso de electrodeposición de metales.

Algunos de los principales referentes en los aspectos generales de electrodeposición de metales son Budevski, Staikov, y Lorentz ⁽²¹⁾; Despić y otros ⁽²²⁾; Avrami ^(23,24); Fletcher ⁽²⁵⁾; Trejo y Gonzalez ⁽²⁶⁾; Trejo y Ortega ⁽²⁷⁾; Bard ⁽²⁸⁾; Dini ⁽²⁹⁾; Pletcher ⁽³⁰⁾ y otros.

Las reacciones de electrodeposición ocurren en la interfase electrodo/ electrolito bajo la influencia de un campo eléctrico, e incluyen varios fenómenos ligados a la formación de nuevas fases.

Fleishman y H. R. Thirsk ⁽³¹⁾ correlacionaron aspectos cinéticos con la estructura de electrodeósitos, y decían “El papel de la energía superficial

es fundamental en el control de la cinética de nucleación". "Existen ecuaciones que vinculan las velocidades de avance relativas entre diferentes fases cristalinas, y sus respectivas energías libres superficiales".

En electrocristalización los autores más relevantes han sido Fleischmann y Thirsk⁽³⁰⁾, Gunawardena^(32,33), Sharifker y Mostany⁽³⁴⁾, Bosco y Rangarajan⁽³⁵⁾, Sluyter y Rechbach⁽³⁶⁾, Abd El Rehim, S. S.⁽³⁷⁾; Gunawardena, G. A. Hills, G. J. Montenegro⁽³⁸⁾, Schiffrin^(39,40), Mostany, J. Mozota⁽⁴¹⁾, Scharifker, B. R. J.⁽⁴²⁾.

El fenómeno fisicoquímico de la "nucleación y crecimiento" de cristales, la teoría que lo explica, así como la matemática correspondiente se analiza en el próximo párrafo.

1.4.1 Ecuaciones que se utilizan para explicar el fenómeno de nucleación y crecimiento

Cualquier proceso real de electrodeposición puede ser dividido en dos etapas 1) la formación de núcleos de un tamaño superior a un valor crítico, y 2) su posterior crecimiento.

Es posible realizar esta disociación porque el proceso de nucleación requiere una energía libre mucho mayor que la energía libre durante el crecimiento⁽⁴³⁾. La electrocristalización de un metal es equivalente a la cristalización de una sal de una solución saturada o la condensación de un vapor^(30,38).

La transformación de fase no ocurre cuando el grado de sobresaturación es menor que un valor crítico, para sobresaturaciones mayores que este valor la transformación ocurre a velocidades finitas. El fenómeno de nucleación requiere el pasaje del sistema a través de una barrera de potencial debido a los efectos opuestos del grado de sobresaturación y la existencia de fuerzas superficiales^(19,20). Los sitios en la superficie con defectos atómicos son sitios más activos y, son los lugares geométricos donde es más probable que un núcleo se forme. El sustrato policristalino tiene granos ó cristales. Se sabe que en los bordes de cada uno de los granos, habrá más probabilidad que se acumulen tensiones ó defectos, además de que se formen y crezcan nuevos núcleos. Las ecuaciones de nucleación electroquímica fueron explicadas en base a las demostraciones de Volmer para nucleación en sistemas gaseosos, es decir, que la densidad de corriente es función de la energía libre de formación del núcleo de tamaño crítico⁽³⁸⁾.

En nucleación electroquímica se utilizó la técnica de doble pulso de potencial para investigar la deposición metálica desde sales fundidas y también desde soluciones acuosas ⁽⁴⁴⁾.

En adelante se presentan las ecuaciones que relacionan sitios disponibles en la superficie, con el número de núcleos que se forman en la unidad de tiempo.

Siendo N^0 el número de sitios activos, N el número de núcleos en la superficie, y A la constante de velocidad de nucleación, se cumple que la variación del número de sitios que desaparecen por unidad de tiempo t , es proporcional a la variación de núcleos que se forman en esos sitios por electrodeposición por unidad de tiempo.

$$-\frac{dN^0}{dt} = \frac{dN}{dt} = AN^0$$

$$N^0(t) = N^0 \exp(-At) \therefore$$

$$N = \int_0^t AN^0 dt$$

$$N = N^0 [1 - \exp(-At)] \quad (17)$$

Las dos situaciones límites para la ecuación (17) se explican en los párrafos siguientes:

1. La primera situación límite en la ecuación (17) es:

Para altos valores de tiempo t , por ejemplo 10 a 100 segundos, la ecuación anterior puede aproximarse a:

$$N = N^0$$

La última expresión indica que todos los sitios sobre el electrodo se han convertido a núcleos y por lo tanto se refiere a nucleación progresiva; donde A es una constante de velocidad, N es el número de núcleos que se forman sobre la superficie cuyo valor es independiente del tiempo t .

2. La segunda situación límite en la ecuación (1), es At bajo, por desarrollo en serie de la ecuación (1), se obtiene: para $t \rightarrow 0$ que

$$-e^{-At} = 1 - At$$

Luego la expresión (1), para tiempos cortos puede expresarse por una aproximación lineal del tipo:

$$N = AN^0 t$$

donde A tiene el significado de constante de velocidad. Como N es el número de núcleos y es función del tiempo, la nucleación se denomina instantánea para tiempos tendientes a cero.

La representación gráfica del número de núcleos N, en función del tiempo se muestra en la Figura 7:

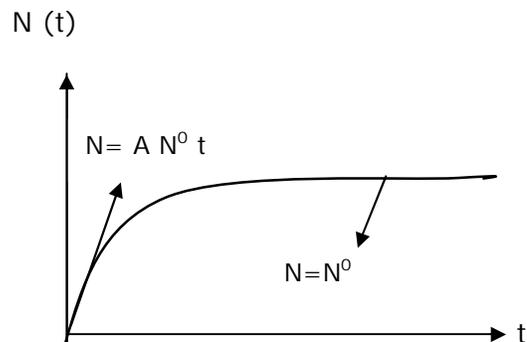


Figura 7. Formación de capas de núcleos en función del tiempo.

En los primeros segundos el número de núcleos que se forman aumenta linealmente con el número de sitios y el tiempo, en cambio segundos después del instante inicial $t = 0$, el número de núcleos es igual al número de sitios. En la sección que sigue se desarrolla la ecuación de la corriente para núcleos que crecen (núcleo hemiesférico en 3D).

1.4.1.1 Crecimiento de núcleos superficiales según su forma geométrica

Los estudios sobre nucleación instantánea y progresiva de la bibliografía utilizan modelos matemáticos para explicar el fenómeno en los primeros estadios de la electrodeposición (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22). Según la geometría de los núcleos una primera clasificación que suele aparecer es la siguiente:

- i. cilindro de dos dimensiones (2D)

- ii. hemiesfera de tres dimensiones (3D)
- iii. tronco de cono circular
- iv. tronco de pirámide de sección cuadrada

Se desarrollan, en los próximos ítem, las ecuaciones para los núcleos con distinta geometría y para el caso que los núcleos crecen e interactúan:

1.4.1.2 Caso de nucleación y crecimiento en 2D (cilindro, disco) de radio r y altura h

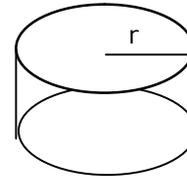


Figura 8. Geometría de un núcleo en forma de disco.

Para un núcleo que crece, las ecuaciones que describen el fenómeno son las siguientes:

Siendo Q : la carga que circula, ρ : la densidad del núcleo, M : la masa, V : el volumen, r : el radio del núcleo, z F es la carga que circula en Coulomb / mol, k es una constante, y por último i : la corriente en ampere (A).

$$Q = \frac{\rho}{M} zFV \quad (2)$$

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{\rho zF}{M} \frac{dV}{dt} = \frac{\rho zF}{M} \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dt}$$

$$V = \pi r^2 h$$

$$\frac{dV}{dr} = 2\pi hr \quad (18)$$

$$i = \frac{\rho zF}{M} 2\pi rh \frac{dr}{dt}$$

siendo , $\frac{dr}{dt} = k \frac{M}{\rho}$

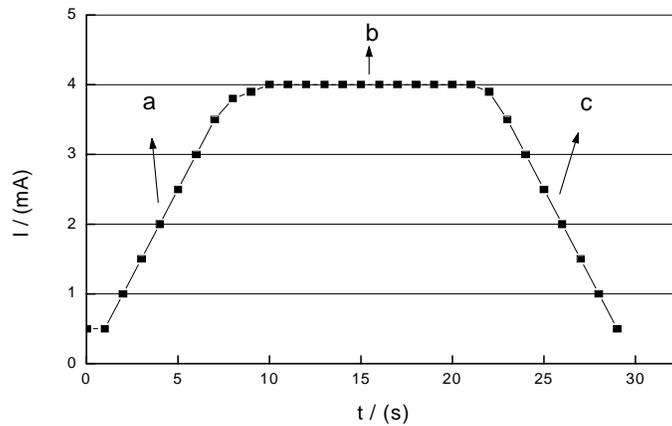
luego :

$$i = 2\pi \frac{zF}{\rho} Mk^2 t$$

La variación del radio por unidad de tiempo es independiente del tiempo (ver la ecuación siguiente que lo aclara). En la figura 9, se indica la variación de la corriente en Ampere, i (A), en función del tiempo t (s) para un núcleo que crece (⁴⁵):

El proceso fisicoquímico de "nucleación y crecimiento " se explica en las zonas del gráfico de la Figura N° 3. En el esquema, se representa primero el "crecimiento de los núcleos", luego las "colisiones entre núcleos, y/ ó formación de capas difusionales", y por último el "cierre de la superficie".

Figura 9. Variación de la corriente i en el tiempo para el caso de un núcleo que crece.



Las tres zonas del gráfico de la figura 9 se explican en los ítem a), b), y c).

- a) La "nucleación y crecimiento de núcleos" que hace que aumente el área total de los núcleos en la superficie y que se refleja en el aumento de la corriente.
- b) Seguidamente, se producen los campos difusionales sobre los núcleos y las "colisiones entre núcleos". El área total alrededor de los núcleos, primero aumenta hasta un punto y luego, tiende a tener un valor constante, que se refleja en el valor constante de la corriente.
- c) Llega un momento en que la superficie se cubre y el área superficial alrededor de los núcleos va disminuyendo. Como consecuencia, también baja la corriente. En el caso límite, la corriente i alrededor de los núcleos baja y finalmente tiende a cero.

El choque ó colisión dura de los núcleos, ha sido denominado por Fletcher "hard collision"^(46,25). Cuando se forman los núcleos y crecen las capas difusionales alrededor de ellos, ocurre el choque de las mismas " soft collision" ⁽²⁶⁾. Fletcher sostuvo "es deseable el choque entre núcleos ó colision dura "hard collision" para lograr depósitos más continuos y menos porosos".

1.4.1.3 Crecimiento de núcleos que interactúan.

En este caso se puede dar 1) que haya colisión dura entre los mismos ó 2) que se formen capas difusionales alrededor de los núcleos y que las mismas se solapen.

Las ecuaciones para cada caso se encuentran en la bibliografía ^(12, 14, 13, 19, 20, 21).

Suponiendo un núcleo cilíndrico, donde r es el radio, y h es su altura, θ exterior es el área total que puede encontrarse por integración ^(14, 25), y $(1-\theta)$ el área disponible para el pasaje de corriente. Las ecuaciones deducidas por Gunawardena ^(12, 13) para el caso de núcleos que interactúan se pueden encontrar teniendo en cuenta que el grado de cubrimiento θ está relacionado con la superficie y es una fracción que está dada por $\theta = \text{área del núcleo} / (\text{área del núcleo} + \text{área superficial libre})$.

Las ecuaciones siguientes conducen al cálculo de la corriente en función del tiempo para el caso de núcleos que interactúan, considerando la variación

de la corriente directamente relacionada con la variación de área de los núcleos. Para ambos casos, nucleación instantánea y progresiva, la corriente resulta ser una función del potencial.

La ecuación de la corriente en función del tiempo, puede deducirse a partir de la consideración de la superficie libre de los núcleos y puede escribirse así:

$$\begin{aligned}
 dA &= dA_{ext} \exp^{-1} \theta \\
 \frac{d\theta}{1 - \theta} &= d\theta_{ext} \\
 \theta &= 1 - \exp^{-1} \theta_{ext} \\
 i_{ext} &= I = \frac{2\pi z F M h}{\rho} + N^{\circ} \text{área} \\
 \theta_{ext} &= \frac{M}{z F \rho F \rho} \int_0^t i_{ext} \mu \, du \\
 I &= \frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta_{ext}}{dt} \exp^{-1} \theta_{ext} \\
 I &= \frac{2\pi z F M h N^{\circ}}{\rho} \exp^{-1} \theta_{ext} - \frac{\rho M^2 N^{\circ} h^2 t^2}{\rho^2} \\
 I &= \frac{\pi z F M h A^{\circ} \chi}{\rho} \exp^{-1} \theta_{ext} - \frac{\pi M^2 A^{\circ} \chi^2 t^3}{3 \rho^2} \quad (19)
 \end{aligned}$$

La primera ecuación es la ecuación de la corriente de nucleación instantánea. $\chi = \text{cte} = \frac{4}{3} \epsilon$ potencial de área del núcleo.

$$i_{ext} = I = \frac{2\pi z F M h \chi^2}{\rho} + N^{\circ} \text{área} \quad (20)$$

La ecuación de la corriente total está relacionada con la expresión del área total (área de los núcleos + el área de los sitios activos).

1.4.1.4 Teorema de Avrami. Relaciones cuantitativas.

Este teorema da la relación del número de núcleos, el crecimiento de los núcleos y el volumen transformado.

La tesis del teorema de Avrami ^(22,23,46) considera que "la fase que se está formando, tiene la misma dimensión en el espacio, que la fase que está siendo transformada". Por ejemplo, si se forma un núcleo 2D, como tiene la misma

dimensión que la superficie que está siendo transformada, se puede aplicar el teorema de Avrami, no así en el caso en que el núcleo es una esfera y crece sobre un plano.

Avrami considera la teoría cinética de cambio de fase, para el caso en que se forma un nuevo germen de núcleo y todavía existe la fase anterior ⁽²²⁾.

Supone que para una dada transformación ⁽²³⁾, se deben considerar las dos premisas básicas siguientes:

1) la cantidad de núcleos que se forman y crecen hasta un dado tamaño estable (tamaño crítico) es función del tiempo.

2) la frecuencia de formación de núcleos ó granos de un determinado tamaño, y en un determinado estado es constante.

Por otra parte, como premisas básicas, en ésta teoría se compara la electrodeposición con la solidificación ⁽²²⁾, en cuanto a que es un proceso de cambio de fase (proceso de nucleación y crecimiento). Del mismo modo, muestra que para una dada sustancia y que para un rango de temperaturas y de concentraciones (rango isocinético) ocurre una transformación que es siempre la misma. Conviene que la velocidad de nucleación sea constante, o sea que se depositen la misma cantidad de núcleos por unidad de tiempo. Luego, por la ley de Faraday la corriente que circula y la masa que se deposita son proporcionales, y por lo tanto, para igual densidad de corriente, igual es el volumen que se está transformando; y la corriente aplicada es proporcional a la superficie de los núcleos que se están formando. Los estudios de Avrami ^(22,23,46) se llevaron a cabo en "congelando una transformación ó freezing", y durante ó después de la transformación el análisis de la superficie mediante inspección visual y conteo de los núcleos.

Se trata de explicar, en el apartado que sigue, el fenómeno fisicoquímico de la nucleación y crecimiento mediante las ecuaciones para núcleos que se forman, crecen e interactúan y el volumen transformado.

1.4.1.5 Relaciones cuantitativas entre densidad de núcleos ("gérmenes"), crecimiento de núcleos, y volumen transformado ⁽³⁾.

$$\begin{aligned}
 dN &= dN' - dN'' \quad (1) \\
 dN' &= n * N * dt \\
 dN'' &= \bar{N} * dV \quad (21)
 \end{aligned}$$

dN = variación del número de núcleos, dV es el incremento de volumen de la nueva fase por unidad de volumen espacial.

dN' = número de núcleos crecidos formados en dt .

dN'' = número de núcleos que desaparecen a tiempos mayores que t .

N = número de núcleos por unidad de volumen en el equilibrio.

$N' = N'(t)$ cambia con las fluctuaciones de energía libre. N' depende además del tamaño del núcleo, de su concentración, ó de la temperatura. Esto se explica en la ecuación siguiente:

$$N'(\Delta G) = N'(\Delta s) = N'(\Delta c) \quad (22)$$

El balance del número de núcleos, que se forman en un tiempo diferencial dt , queda expresado en la ecuación (23):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN'}{dt} - \frac{dN''}{dt} \quad (23)$$

Si el número de núcleos que crecen es grande, el segundo término de la ecuación (23) es despreciable. Luego:

$$\frac{dN}{dt} = nN = \frac{dN'}{dt} \quad (24) \quad ; \quad dN' = N' = N(1 - e^{-nt}) \quad (25)$$

nN representa la probabilidad de que un suceso ocurra y está dado por $n = n(T)$. En el caso que n es pequeño, la cantidad de núcleos disponibles para crecer es pequeña respecto a los núcleos que desaparecen. Por lo tanto en la ecuación (23) desaparece el primer término, y queda igual a:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN''}{dt} = N \frac{dV}{dt} \quad (26)$$

En el caso de la ecuación (27), si $N \rightarrow \infty$ y $n \rightarrow 0$, $nN \rightarrow$ velocidad finita de nucleación instantánea por unidad de volumen no transformado.

Para simplificar el análisis y partiendo de la ecuación (27)

$$dN = dN' - dN'' \quad (27)$$

Cambiando la unidad de tiempo t por τ , como unidad de tiempo característico, se deduce:

$$\begin{aligned} n * dt &\rightarrow d\tau \\ N(t) &\rightarrow N(\tau) \\ V(t) &\rightarrow V(\tau) \end{aligned}$$

Si se realiza un balance del número de núcleos se puede plantear la ecuación (2)

$$\frac{dN}{d\tau} + N(\tau) + N \frac{dV}{d\tau} = 0 \quad (28)$$

Integrando la ecuación anterior resulta la ecuación (29) que figura a continuación:

$$N(\tau) + \int_0^{\tau} N(z) dz = N(\tau) + N'(\tau) = \bar{N}(1-V(\tau)) \quad (29)$$

La expresión anterior es sólo cierta para valores de $\tau > \bar{\tau}$ promedio, cuando los gérmenes de núcleos se agotan y el número de núcleos que crece se vuelve constante.

La ecuación (30) indica el volumen en función del número de núcleos al tiempo T característico.

$$V = V(N(\tau)) \quad (30)$$

En el caso en que los núcleos se distribuyen alrededor de la superficie S, se cumple la ecuación (31) que significa que el volumen y la superficie son proporcionales.

$$V(\tau) \rightarrow S(\tau) \quad (31)$$

De las ecuaciones antes presentadas pueden deducirse las ecuaciones (32 y 33), que figuran a continuación, siendo 1-V el volumen no transformado:

$$dN' = \frac{N}{1-V} * dV \quad (32)$$

$$\frac{dN}{dt} = nN - \frac{N}{1-V} * dV \quad (33)$$

Integrando e introduciendo el tiempo característico τ , se obtiene la ecuación (34), mediante la cual se puede calcular el número de núcleos en función del volumen transformado a tiempo τ (característico de la sustancia y del proceso).

$$N(\tau) = N^* e^{-\tau(1-V(\tau))} \quad (34)$$

Para la densidad de núcleos que crecen, se cumple la ecuación (34) a tiempo característico τ , la integral extendida a todos los núcleos se puede describir por la ecuación (35):

$$N'(\tau) = N^* \int_0^{\tau} e^{-z} * [1 - V(z)] dz \quad (35)$$

Avrami ^(22,23) define las siguientes expresiones que relacionan el volumen no solapado V por unidad de volumen extendido $V_{1 \text{ ext}}$:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V_{1 \text{ ext}}} &= 1 - V \\ \ln(1 - V) &= -V_{1 \text{ ext}} \quad (36) \\ V &= 1 - e^{-V_{1 \text{ ext}}} \end{aligned}$$

donde $V_{1\text{ ext}}$ es el volumen extendido para granos en una condición de temperatura, tamaño, y concentración. Se utiliza sólo $V_{1\text{ ext}}$ para simplificar los cálculos, y evitar introducir otras variables que obligarían a utilizar estadística que complicaría los cálculos.

La fracción $1-V$ mide la relación de volumen no solapado sobre el volumen extendido considerando sólo $V_{1\text{ ext}}$ de una región aleatoria. En los artículos de Avrami se dan una serie de ecuaciones para todos los casos de V_1 a V_m extendidos (para los núcleos 1 a m). La ecuación (36) da la variación de volumen en función del V_1 extendido transformado y único.

Utilizando la expresión de la ecuación (36), e introduciéndola en las ecuaciones (34 y 35) pueden obtenerse las expresiones (37 y 38) del número de núcleos N y del número de núcleos que crecen N' , en función del volumen transformado.

$$N(\tau) = N_0 \cdot e^{-t} (e^{-V_{1\text{ ext}}}) \quad (37)$$

$$N'(\tau) = N_0 \int_0^\tau e^{-z} \cdot e^{-V_{1\text{ ext}}} dz \quad (38)$$

Ambas son expresiones que se obtienen como consecuencia de la deducción del Teorema de Avrami para núcleos que chocan e interactúan.

1.4.1.6 Teoría y discusión sobre la aplicación del Teorema de Avrami a núcleos que crecen y se solapan ^(22, 23, 27):

Avrami postula que "para un cristal en un rango isocinético, de temperatura y composición, la cinética de cambio de fase permanece sin cambios".

Si un núcleo choca, el crecimiento cesa y se puede definir la función volumen extendido tal que:

$$V_{\text{extendido}} = V_{1\text{ extendido}} = V_{1\text{ ext}}$$

Éste corresponde al volumen transformado de la nueva fase. La función está dada por la suma de los volúmenes extendidos de todos los núcleos considerando que se produce la nucleación en un tiempo dado por $\tau + 1$.

Los autores que mencionan la nucleación y crecimiento para núcleos en 3D y presentan el análisis de las ecuaciones son: Scharifker y Mostany(34), Bosco y Rangarajan (35), Sluyters Rehbach (36), Dalkaine (46), Tokuyama y Enomoto (47), Heerman y Tarallo (48), Tadano y Aogaki (49), Tadano y Aogaki (50), Heerman, Edward Matthijs, Steven Langerock (51) . Estos últimos explican el "modelo de difusión planar". Se observa en la bibliografía que para explicar transientes potencioestáticos se hace uso del concepto de "zonas de difusión planar", es decir, el paso de una simetría hemisférica a una planar durante el transiente. Se puede realizar una analogía del concepto de zonas de difusión planar con el modelo de la ecuación de Cottrell de "Difusión planar", pero no con el cambio del régimen de difusión asociado, o con el cambio de la velocidad de flujo como se muestra habitualmente en la literatura. Es decir, este modelo debe aplicarse en el sentido de que se forman "campos de concentración promedio". Lo cual transforma un problema de tres dimensiones (en el caso de solapamiento de campos difusionales alrededor de los núcleos) en otro en dos dimensiones (para el caso del solapamiento de capas difusionales en un plano), éste problema fue llamado "2,5 D", por la interferencia de los campos difusionales hemiesféricos y la verdadera difusión en 2D", luego el tratamiento matemático en este caso es el que han desarrollado Scharifker y Mostany. Por tanto, el Teorema de Avrami se puede aplicar correctamente al solapamiento de zonas de difusión planar (23,24).

Scharifker y Mostany (34), realizaron el cálculo utilizando el teorema de Avrami, para el caso de núcleos en 3D, considerando la altura de los núcleos variable (siendo los núcleos en 3D y la superficie transformada en 2D), a quienes se les señalaba, el error de aplicar Avrami incorrectamente. Sluyters Rehbach (36), realizaron el cálculo utilizando el teorema de Avrami, para el mismo caso de núcleos en 3D, considerando la altura de los núcleos constante, (se convierte el caso 3D en otro 2D), se les marcaba el error teórico (33) de mantener la altura de los campos difusionales constante, que no sucede en la realidad.

Tokuyama y Enomoto (47) han aplicado las ecuaciones del teorema de Avrami para núcleos en 3D y mostraron que ajustaban bien a las ecuaciones para nucleación instantánea y progresiva.

Para investigar y distinguir si se trata de nucleación instantánea ó progresiva se utilizan modelos matemáticos además de técnicas complementarias (microscopio óptico, SEM microscopio electrónico de barrido, AFM microscopio de fuerza atómica).

1.5 Caso del crecimiento de esferas

Scharifker y Mostany ⁽³⁴⁾, Bosco y Rangarajan ⁽³⁵⁾ y Slyuters y Rehbach ⁽³⁶⁾ dedujeron las ecuaciones de nucleación instantánea y progresiva para crecimiento tridimensional.

El radio del núcleo esférico está dado por la expresión (39), donde u es el tiempo en que el núcleo nace:

1.6 Etapas en el proceso de Electrodeposición

J. O´ M. Bockris y A. K. N. Reddy ⁽⁵²⁾ explican "el depósito de un ión está constituido por su electronización y su deshidratación". Inicialmente el ión metálico se halla rodeado de varias moléculas de agua de hidratación y para que ocurra el pasaje del electrón al ión, éste debe perderlas. Luego tienen que ocurrir dos hechos:

- 1) tiene que haberse distorsionado el complejo formado por el ión metálico y el agua y por lo tanto, tiene que haber un cambio de energía mínimo correspondiente a esta distorsión.
- 2) antes que el electrón pase al ión por efecto túnel, los enlaces ión moléculas de agua deben encontrarse en forma activada, siendo el estiramiento y distorsión las causas determinantes de la energía para la activación.

$$R = (2Dc \frac{M}{\rho})^{\frac{1}{2}} * (t-u)^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

$$I = zF \frac{\rho}{M} * 2\pi n^2 * \frac{dR}{dt} = zFc\pi Fc\pi (\frac{3}{2}) * (\frac{M}{\rho})^{\frac{1}{2}} * (t-u)^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

$$j(t) = zFc\pi Fc\pi (\frac{3}{2}) * (\frac{Mc}{\rho})^{\frac{1}{2}} * \int_0^t (t-u)^{\frac{1}{2}} \frac{dN}{du} du \quad (41)$$

$$j(t) = zFc\pi Fc\pi (\frac{3}{2}) * (\frac{Mc}{\rho})^{\frac{1}{2}} * \frac{2}{3} * A * N_0 * (t)^{\frac{3}{2}} \text{ progresiva} \quad (42)$$

$$j(t) = zFc\pi Fc\pi (\frac{3}{2}) * (\frac{Mc}{\rho})^{\frac{1}{2}} * N_0 * (t)^{\frac{1}{2}} \text{ instantánea} \quad (43)$$

El proceso de depósito está relacionado con dos aspectos:

- 1) El primero está vinculado al proceso de depósito, es decir el camino que sigue un ión en solución cuando se desplaza y se incorpora a las redes cristalinas de los metales que constituyen el electrodo.
- 2) El segundo está asociado a la "cristalización", que se produce durante el depósito, los iones se enlazan para hacer crecer los cristales primitivos u "originar nuevos cristales".
- 3) El ión rodeado de moléculas de agua en solución, sufriendo un proceso de deshidratación, pasa a estar en medio de una nube de electrones, en la superficie del metal (53). El ión pasa de una interacción en medio de moléculas de agua, a una interacción de tipo unión metálica con el material del electrodo (46).

La superficie metálica está constituida por planos, escalones, ángulos, huecos, esquinas, agujeros, etc. El campo eléctrico normal a la superficie del electrodo no afecta al adión superficial, por lo que éste difunde al azar hasta alcanzar su punto de inserción (53).

Una vez que el ión llega a la superficie, se convierte en adión superficial y todavía poseería su carga pudiendo o no mantener moléculas de agua asociadas.

El ión se mueve sobre la superficie, y cuando pierde toda el agua, se incorpora a la red metálica, quedando terminado el proceso de depósito.

Durante la electrodeposición, un ión sigue los siguientes pasos:

- a) Transferencia del ión hidratado hacia la interfase electrificada.
- b) Difusión superficial de los adiones total ó parcialmente hidratados hasta los escalones.
- c) Difusión superficial a lo largo de los escalones hasta los ángulos, etc.
- d) Incorporación final a la red con deshidratación total.

En electrodeposición suelen estudiarse la nucleación mediante transientes de potencial ó de corriente. Las técnicas transientes de deposición suelen ser (galvanostáticas, en la mayoría de los casos prácticos, potencioestáticas ó voltamétricas, en las deposiciones en laboratorio) al volverse el potencial aplicado más negativo la fase que se forma se vuelve termodinámicamente más estable(46). Aparecen como consecuencia, fluctuaciones de concentración superficial generando primero formación de embriones de núcleos y después de núcleos, estos crecerán y coalescerán. Pueden mencionarse pocos trabajos donde se estudian esas fluctuaciones, como ejemplo pueden citarse los trabajos de Tadano (50) (1995), y de Tadano y Aogaki (1997) (50).

La deposición a subpotenciales es una deposición capa por capa donde la interacción ión sustrato es más fuerte que la interacción adión -adión (13). Cuando en cambio la interacción adión - adión es más importante, se forman núcleos tridimensionales y por lo tanto el depósito tenderá a crecer tridimensionalmente (13,32).

Milchev indica "las propiedades dinámicas de la superficie pueden hacer que desaparezcan centros donde la formación de una nueva fase sería posible"(53, 54). Fletcher, analiza "la colisión dura y de la colisión blanda entre los núcleos" (55). La primera "la colisión dura" se refiere al choque entre los núcleos de la nueva fase, y la segunda "la colisión blanda" es el choque entre capas difusionales (que se generan alrededor de los núcleos) y que dan lugar a depósitos porosos.

En un proceso de electrodeposición (27, 37), la colisión entre los núcleos debe ser dura, con lo cual el depósito será continuo y el crecimiento

perpendicular a la superficie del sustrato, dando lugar a una deposición masiva que recubra totalmente el sustrato.

Con referencia a la discusión de las teorías cuantitativas sobre nucleación y crecimiento existe vasta bibliografía en la que se aplican ecuaciones que ajustan bien para la nucleación en los primeros instantes. Para ello, la mayoría de los autores aplican en los cálculos el teorema de Avrami ^(22,23). Los postulados del teorema de Avrami ^(23,24), para nucleación en dos ó tres dimensiones fue una importante contribución a la cinética de cristalización en el año 1939. Algunos autores referentes en estos temas son Budevski E, Staikov G, y Lorentz. W. ⁽²¹⁾; Fleischmann y Thirsk⁽³¹⁾; Gunawardena y colaboradores^(31,32,37); Sharifker y Mostani⁽³³⁾; Bosco y Rangarajan ⁽³⁵⁾; Sluyter y Rehbach⁽³⁵⁾; Schiffrin y colaboradores ^(38,39,43); Dalkaine y colaboradores ⁽⁴⁶⁾; Tokuyama y Enomoto ⁽⁴⁷⁾; Winand ⁽¹⁹⁾; Fletcher y otros ^(24,44); Macheras y Vouros ⁽⁵⁷⁾; Abyaneh Fleischmann^(58,59); Milchev ^(53,54,57); Hills, Schiffrin y colaboradores ⁽⁴⁴⁾; realizando importantes aportes tanto en cinética global de la cristalización como en el caso de los procesos de nucleación y crecimiento.

1.7 Principales aspectos de la electrocristalización

Están ligados a los fenómenos de nucleación y crecimiento de cristales (34) que tratan de las etapas iniciales de la nueva fase, del solapamiento entre los núcleos y el posterior crecimiento masivo relacionada con la deposición en volúmen de la nueva fase. Fleischmann M, y Thirsk (30) mencionan que la nucleación y el crecimiento de cristales, para formar una nueva fase sobre un electrodo, toma lugar en situaciones típicas como las que se enuncian:

- 1) Puede formarse sobre un sustrato inerte, por electrodeposición de iones presentes en solución.
- 2) De la misma manera puede depositarse sobre un sustrato del mismo metal que el ión de la solución, por electrodeposición igual que en el caso anterior.
- 3) Igualmente, en la forma de una aleación, puede depositarse electroquímicamente sobre el sustrato.

4) Asimismo puede formarse por reacción de la solución con el sustrato, y por disolución y pasaje de los iones a través de la nueva fase. Éste proceso puede verse como el de una precipitación por reacción de la superficie con la solución.

1.7.1 Crecimiento de cristales. Modelos planteados para el crecimiento.

Budevski⁽²⁰⁾ explica que según cómo se forman las capas de electrodeposición, existe el crecimiento de monocapas (capa por capa de un sólo núcleo en dos dimensiones), ó la formación y crecimiento de multicapas multinucleares (con capas de muchos núcleos en el espacio).

El mecanismo de movimiento de las capas puede ser lateral (en un sentido, ó en ambos sentidos) ó en el sentido perpendicular al sustrato.

En el caso de crecimiento capa por capa, el mecanismo de electrodeposición para nucleación instantánea y progresiva se da así:

- 1) En el caso del mecanismo de nucleación instantánea, la monocapa está constituida por los núcleos formados a tiempo inicial $t = 0$.
- 2) En cambio si el mecanismo es de nucleación progresiva los núcleos se distribuyen, monocapa por monocapa en el espacio y en el tiempo.

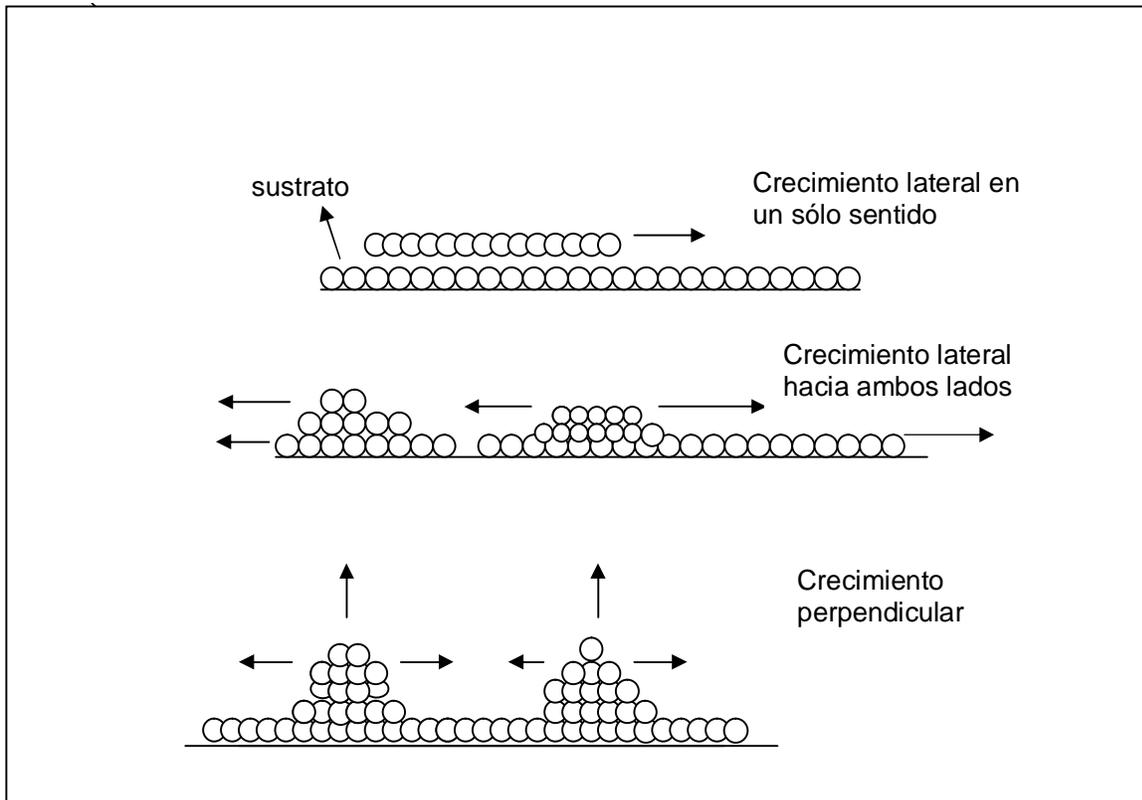
En ambos casos el mecanismo ocurre al azar.

En el caso de crecimiento de multicapas multinucleares, los modelos que han sido reportados en la literatura muestran dos mecanismos básicos sobre cristal perfecto ó cuasi perfecto.

Existe un mecanismo de crecimiento capa por capa y un mecanismo de crecimiento en tres dimensiones como se explica en el siguiente párrafo y se esquematiza en la figura 10:

“Mecanismo de crecimiento por capas” en el que el movimiento de los núcleos ó cristales puede ser lateral capa por capa como en las figuras a) ó b)

“Mecanismo de crecimiento tanto lateral como perpendicular a la superficie donde la nucleación y crecimiento se manifiesta con coalescencia en 3D como en la figura c).



Las formas habituales en que se encuentran los cristales en un depósito son en:

Capas con escalones monoatómicos, en el plano superficial,

Capas con escalones poliatómicos "microsteps", la altura de los escalones es tan pequeña que no se distinguen en un microscopio óptico y por último,

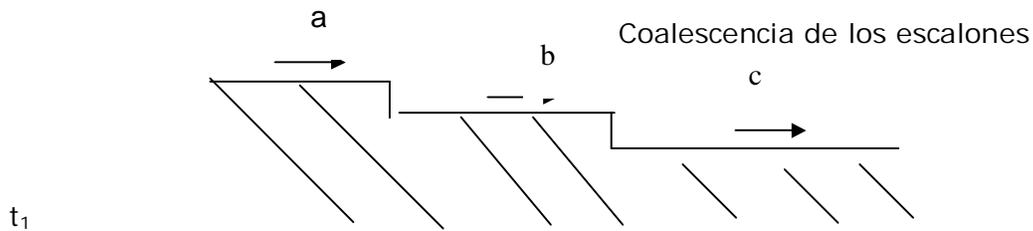
Capas con escalones poliatómicos ("macrosteps"), que provienen de dislocaciones en hélice ó tornillo "screw dislocation" ó de nucleación 3D, en este último caso depende del tipo de nucleación. La altura de los escalones es aproximadamente de 1000 Å (coalescencia de 1000 ó más microescalones ó "microsteps"), ó sea que la altura de los escalones es tal que se distinguen bien en un microscopio óptico.

El esquema que sigue muestra cómo ocurre la interacción entre escalones durante el proceso de crecimiento. Este mecanismo se denomina coalescencia de escalones ó "bunching".

1.7.2 Coalescencia de escalones "bunching":

En este caso varios escalones monoatómicos pequeños coalescen y se forma un escalón sólo en el tiempo (ver figura N° 5).

La superficie en el estadio inicial a tiempo t_1 tiene el aspecto de la figura:



La superficie en el estadio final a tiempo t_2 después que coalescen los escalones tiene el aspecto que se muestra a t_2 .

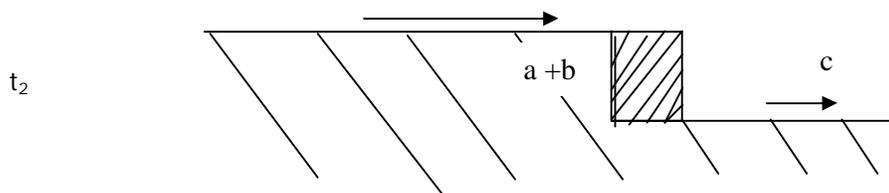


Figura 11. Coalescencia en la formación de capas de crecimiento de los depósitos

Es decir a y b se están moviendo y, el escalón suma donde a y b ya coalescieron, se forma después en espacio y tiempo (ver la figura anterior a tiempo t_1 y a tiempo t_2).

La textura es otra propiedad de los electrodepositos, y está relacionada al modo en que se forman los núcleos, su crecimiento considerando la orientación que adoptan, y otros temas que la determinan se desarrollan en el ítem siguiente.

1.8 Desarrollo de textura

Se dice que un material metálico (policristal) desarrolla orientación preferencial ó textura, cuando sus granos tienen la misma orientación que un sistema de referencia. En sustratos policristalinos con granos orientados

al azar, los granos individuales tendrán diferentes orientaciones entre sí, y distinta orientación de la que puede tener el sistema de referencia.

En electrodeposición puede desarrollarse orientación preferencial, que se puede generar en la nucleación y crecimiento por aplicación de variables electroquímicas determinadas.

Esta propiedad depende fundamentalmente de los parámetros electroquímicos que se utilizan en un depósito, como por ejemplo a) el sustrato, b) la solución de electrodeposición (su composición, temperatura, pH, agitación, aditivos presentes, impurezas), c) la reacción de sustancias activas con la superficie, d) el sobrepotencial, e) la densidad de corriente aplicada, f) el transporte de materia.

El recubrimiento tiene textura cuya dirección es 111 en el caso del sustrato con estructura bcc (estructura cúbica centrada en el cuerpo), ó 110 para el caso en que el sustrato tiene estructura cristalina fcc (estructura cúbica centrada en las caras). Cuando el recubrimiento tiene estructura hexagonal hcp (hexagonal compacta), en general, el sustrato también tiene microestructura hexagonal. Según el material que se utiliza como sustrato, y cuáles son sus propiedades (diferencias en su estructura cristalina), aparecen los siguientes casos ver Tabla 1, extraída del libro "Electrodeposition" ⁽²⁸⁾:

Tabla. 1. Relación entre la textura del metal del recubrimiento y la del sustrato.

Estructura cristalina	Textura del sustrato	Textura del electrodepósito
BCC	Cu 110, Cu 111+110, Au 111	Fe 111 111 111
FCC	Ni 110 Au 111 Fe 111	Cu 110 110 110

Hexagonal	Fe 110	Zn 1012
Tetragonal	Cu 111 + 100 Au 111	Beta Sn 231 231

En la textura inciden los defectos del borde de grano del sustrato, así como también otros defectos como ser las heterogeneidades debido a la presencia de granos de distintas orientaciones. La microestructura columnar es un caso particular de textura, que se presenta en el caso en que la "nucleación y crecimiento" es perpendicular a la superficie del sustrato.

En la figura 12, se aprecia la "estructura columnar" en corte transversal de la superficie.

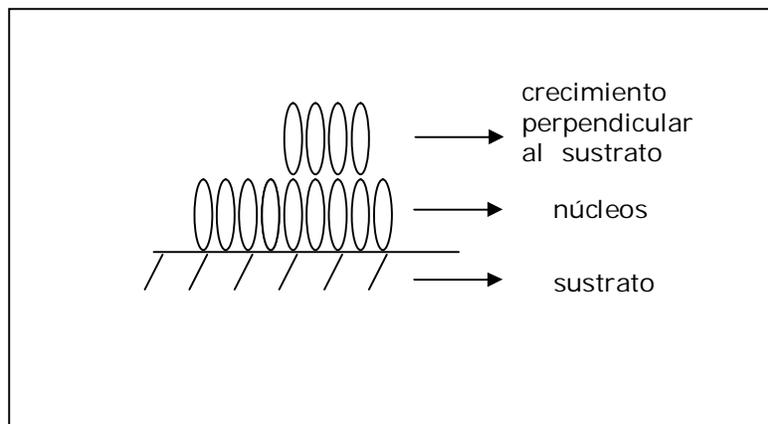


Figura 12. Crecimiento perpendicular de los núcleos al sustrato, caso particular de textura.

La textura puede ser analizada por TEM (microscopio electrónico de transmisión ó por difracción de rayos X, DRX). Los electrones inciden sobre la muestra y por difracción de electrones se genera una imagen que depende de la estructura cristalina del metal del sustrato y que se observa en "la pantalla de visualización".

La "nucleación y crecimiento" determina del mismo modo, una propiedad de los materiales policristalinos que se designa como "epitaxis", y se expone brevemente en el párrafo subsiguiente.

1.9 Epitaxis y morfología de los depósitos

Se denomina epitaxis al fenómeno físico de orientación mutua que ejercen varias especies cristalinas unas sobre otras, que se forman ó se depositan⁽²⁰⁾. En cuanto a "Cinética de electrocristalización y su relación con la estructura y morfología de los depósitos" existe cuantiosa bibliografía ^(20, 28, 30, 35, 37).

Según Fleischman ⁽³⁰⁾, el problema de la "epitaxis" puede ser examinado según el modelo del cristal ideal ó "modelo de Kossel y Stranski" en el que se plantean fuerzas de unión muy fuertes entre los átomos ó núcleos en el cristal "strong binding forces".

Fleischmann mencionaba los postulados de la teoría de Volmer ⁽³¹⁾:

1º) "se forman embriones de núcleos que se adsorben y difunden asistidos por la superficie

2º) "los pasos de difusión son distintos según la geometría de la superficie, ya que la difusión es distinta, según la epitaxis u orientación cristalina mutua".

El proceso de nucleación y crecimiento (se puede controlar a través de la dependencia entre energía libre, el sobrepotencial, y las sustancias presentes en solución que pueden modificar la cinética de electrodeposición.

La teoría de Volmer explica que en función de las variables anteriormente mencionadas se puede generar "fuerte disminución del trabajo de formación de núcleos y se forma una capa monomolecular en orientación paralela al sustrato"⁽³⁰⁾.

1.10 Técnicas electroquímicas:

Tanto las potencioestáticas como las galvanostáticas, se utilizan para el estudio de la nucleación y crecimiento ^(38,39,40, 46, 61,62).

1.10.1 Potencioestática ó cronoamperometría: se muestra en la figura N° 7, el transiente corriente en función del tiempo.

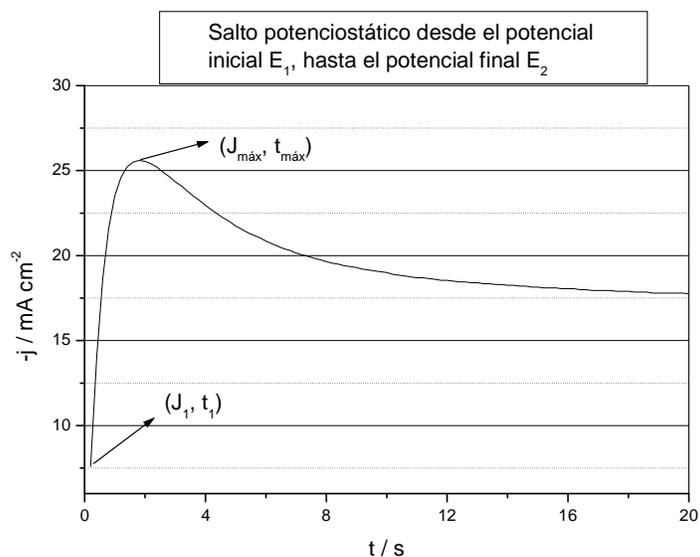


Figura 13. Cronoamperometría. Registro de la densidad de corriente $j = i / \text{mA cm}^{-2}$ en función del tiempo t / s .

La curva de la figura 13, se obtiene a potenciales catódicos respecto del potencial del electrodo a circuito abierto, (potencial inicial que adopta el electrodo respecto del electrodo de referencia sin pasaje de corriente). El salto de potencial a potenciales mas catódicos da lugar al proceso de electrodeposición. Sobre el eje y, la corriente aumenta, en primer lugar debido a la carga de la doble capa, hasta un valor donde la carga es de un orden de magnitud mayor a la carga de una monocapa ($200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) (que a veces es difícil de observar). Posteriormente la corriente baja a un valor i_1 a tiempo t_1 . Luego la corriente i_1 comienza a aumentar lo que corresponde al crecimiento de los núcleos en los estadíos iniciales. En i_1 ocurre un pico que a veces es difícil de detectar.

A partir de i_1 la corriente aumenta hasta un valor i igual a $i_{\text{máx}}$ a tiempo t igual a $t_{\text{máx}}$ debido a la llegada de masa a cada uno de los núcleos. La carga calculada denominada Q_m desde tiempo t_1 hasta $t_{\text{máx}}$, es la carga de 10 a 150 monocapas. Sanchez Cruz y colaboradores ⁽⁵⁶⁾, señalaron que el proceso de la carga de la doble capa se solapa con el proceso de electrodeposición por 1 milisegundo.

Después la corriente i máxima decae desde $i_{\text{máx}}$ y tiende a un valor constante, para tiempos largos. Para saltos potencioestáticos la carga total

decrece desde tiempo t_0 hasta tiempo t_m en el pico a potenciales más catódicos. Schiffrin discutió la cinética de deposición de estaño ^(38,39) y explicó el fenómeno de nucleación y crecimiento mediante saltos potencioestáticos, "El número de centros que crecen dependen del sobrepotencial y cuando hay un número por unidad de área, tal que los campos difusionales en solución se superponen entre sí, la simetría difusional cambia de esférica a lineal y a medida que el proceso transcurre a tiempos largos ó a altos sobrepotenciales, ocurre una dependencia de la corriente con el tiempo que varía según la expresión" (44):

$$I \propto t^{-1/2} \quad (44)$$

Schiffrin ^(61,62) demostró con saltos potencioestáticos que la nucleación y crecimiento de plata en sales fundidas es instantánea, y es seguida por crecimiento hemiesférico. E. Michailova y colaboradores han estudiado la cinética de nucleación y crecimiento (i_0 y α) en los estados iniciales del proceso de deposición de cobre mediante la técnica potencioestática ⁽⁵⁷⁾.

1.10.2 Galvanostáticas para el estudio de cinética electroquímica

En este caso se aplica una corriente constante, a partir de la situación inicial (potencial E inicial y corriente I inicial). Se registra potencial (volt) en función de tiempo (segundos).

En un diagrama de potencial - tiempo a corriente constante, el potencial sube en el instante inicial debido a la carga de la doble capa y posteriormente, baja debido a que se necesita menor sobrepotencial para sostener la corriente de la reacción de deposición que está ocurriendo

^(38, 39, 41, 42). M. Peykova, E. Michailova, D. Stoychev y Milchev ⁽⁵⁶⁾

analizaron la cinética de nucleación y crecimiento de cobre en medio ácido mediante la técnica galvanostática.

A. Bard ⁽²⁷⁾ explica la técnica GDP (técnica galvanostática de doble pulso) donde aplica una corriente i_1 durante un tiempo t_1 (primer pulso hasta $1\mu s$), donde se carga la doble capa, y posteriormente, aplica una corriente i_2 durante un tiempo t_2 , donde el sobrepotencial tiende a un cierto valor constante. Bard obtiene una expresión general del sobrepotencial en el

comienzo de i_2 , que está dada por una función de t_1 que se puede escribir para t_1 bajos por:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{i_0} + \frac{4N}{3\pi^{1/2}} t_1^{1/2} \right] \quad (45)$$

De la expresión (45) puede deducirse i_0 , la densidad de corriente de intercambio. Un alto valor del mismo implica altas corrientes sobre los núcleos, durante la electrodeposición (etapa de nucleación). Por lo tanto, chocarán las capas difusionales alrededor de los núcleos dificultando la llegada de catión del metal en las zonas entre núcleos. Como resultado, se produce un depósito poroso para altos valores de i_0 . Bajos valores de i_0 , dan como resultado bajas corrientes sobre los núcleos y consiguientemente buenos depósitos ya que se obtiene el choque ó colisión dura entre los núcleos.

Debido a que para la nucleación es necesaria una cierta sobresaturación, y las condiciones de sobresaturación son variables, éstas no pueden ser fácilmente relacionadas con las ecuaciones de cinética electroquímica^(38,39). Milchev y Montenegro⁽⁶⁰⁾ estudiaron nucleación electroquímica mediante la técnica galvanostática y mostraron que, para un cierto sobrepotencial máximo a tiempo t máximo, hay diferencia entre el potencial teórico calculado y el obtenido experimentalmente. Expusieron que la diferencia ocurre, porque en el sobrepotencial total, cuando ocurre la nucleación, inciden también el sobrepotencial de caída óhmica y el sobrepotencial debido a difusión.

1.11 Relaciones de corriente, corriente máxima y tiempo para el diagnóstico de nucleación instantánea y progresiva⁽¹¹⁾.

Scharifker y Mostany⁽³³⁾ publicaron las ecuaciones para nucleación 3D, para crecimiento controlado por difusión. Las ecuaciones siguientes contienen las variables corriente i / (mA), y tiempo t / (seg): $i_{m\acute{a}x}$ es la corriente máxima, y $t_{m\acute{a}x}$ es el tiempo máximo (segundos) correspondiente a la corriente máxima denominada $i_{m\acute{a}x}$.

Scharifker y colaboradores ⁽⁵⁸⁾ dedujeron las ecuaciones (22, 23) que describen la cinética de electrodeposición de plata en medio de hidróxido de amonio.

(26) nucleación instantánea

$$\left(\frac{i}{im}\right)^2 = \frac{3,8181}{\frac{t}{tm}} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{tm}\right)\right] \right\}^2 \quad (27) \quad \text{nucleación progresiva}$$

$$\left(\frac{i}{im}\right)^2 = \frac{1,2254}{\frac{t}{tm}} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{tm}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (47) \quad \text{nucleación progresiva}$$

Trejo, Gil e Ignacio González ⁽²⁵⁾ y Trejo G. y Ortega ⁽²⁶⁾, estudiaron la nucleación y crecimiento de cinc en soluciones concentradas de cloruro de potasio, y para oro en medio amoniacal. Las ecuaciones de nucleación instantánea y progresiva son para ambos casos:

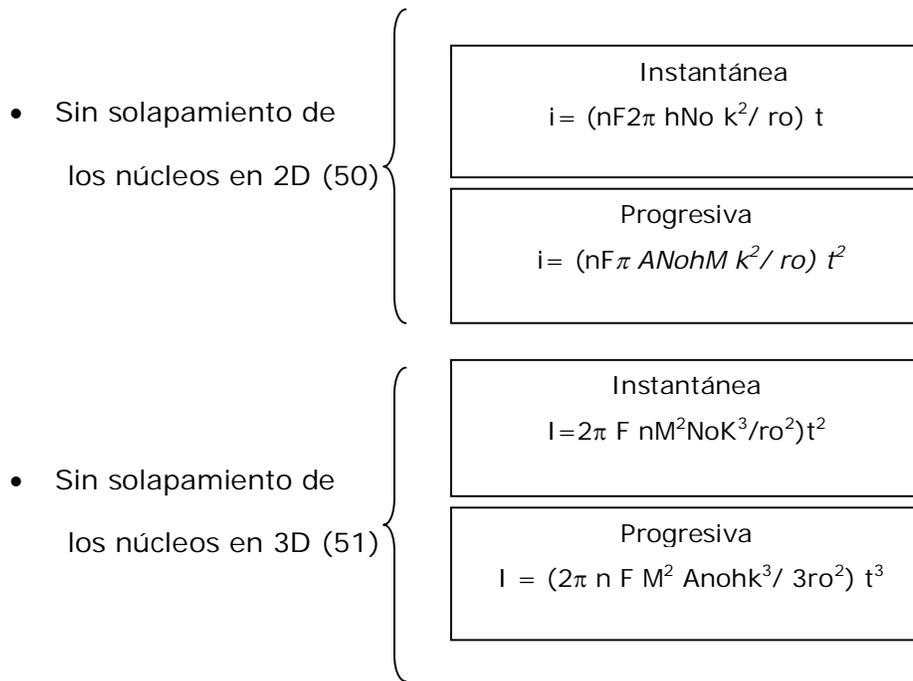
$$\left(\frac{i}{im}\right)^2 = \frac{1,9542}{\frac{t}{tm}} \left\{ 1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{tm}\right)\right] \right\}^2 \quad (48) \quad \text{nucleación instantánea}$$

$$\left(\frac{i}{im}\right)^2 = \frac{1,2254}{\frac{t}{tm}} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{tm}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (49) \quad \text{nucleación progresiva}$$

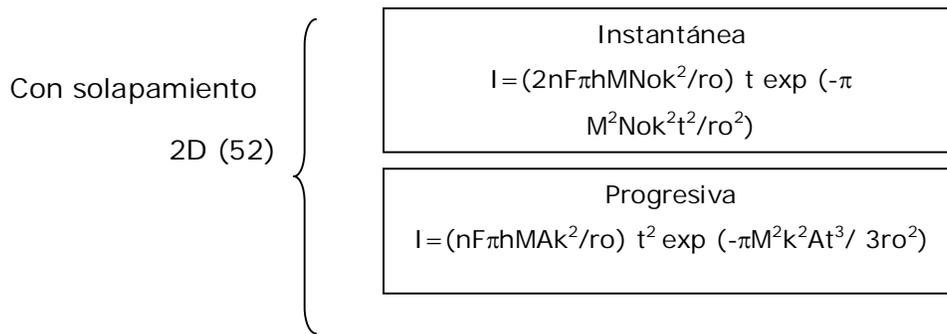
En el caso de un salto potencioestático desde el potencial inicial hasta un potencial catódico, en la zona de electrodeposición masiva, controlada por transferencia de carga), si las mediciones de corriente en el tiempo dan un cronoamperograma cuyos valores concuerdan con los valores calculados del adimensional $(i/im)^2$ para nucleación instantánea ó progresiva, podemos concluir si el proceso tiene una cinética ú otra.

La relación de corriente-tiempo para la nucleación y crecimiento simultáneos es de la forma $i = f(t^\beta)$ donde β depende de la forma de

los núcleos en dos ó tres dimensiones (2D, 3D) y del tipo de nucleación, si es instantánea ó progresiva.



Es interesante señalar que la ecuación para la nucleación progresiva en 2D i vs t^2 , es similar a la instantánea en 3D. Para distinguir si se trata de una o de otra hay que usar otras técnicas ópticas Microscopio óptico, SEM, ó AFM, En las ecuaciones anteriores i vs t^β , donde β va de 1 a 3, es decir que siempre aumenta la corriente con el tiempo, esto no se observa experimentalmente. A continuación, se presenta un nuevo modelo que tiene en cuenta el solapamiento de los campos difusionales alrededor de los núcleos.



“El decaimiento exponencial representa el efecto del solapamiento de los núcleos”, es el caso de por ejemplo un salto potencioestático desde el potencial inicial al potencial de electrodeposición. La corriente aumenta hasta un valor máximo y finalmente cae según la ecuación de Cottrell) .

Las ecuaciones se han deducido para cada sistema (depósito - electrolito-sustrato), y según si la nucleación es instantánea (antes de la interacción entre núcleos) ó progresiva.

1.12 Las técnicas ópticas utilizadas para investigar electrodepósitos: son el microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido SEM, el microscopio de transmisión TEM, la microsonda para análisis cuantitativo de muestras con espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS) ó la microsonda con espectrómetro dispersivo en energías (EDS), y el microscopio de fuerza atómica AFM ^(59, 60).

En general, los electrodepósitos, ya sean recubrimientos de pocos micrones, ó recubrimientos electroformados (de espesores mayores), pueden caracterizarse mediante las técnicas antes mencionadas.

Se utilizan técnicas ópticas (microscopio óptico), SEM (microscopio electrónico de barrido) y el AFM (microscopio de Fuerza Atómica) para observar los primeros estadios de la nucleación y además el Microscopio TEM que da información sobre la estructura cristalina de los depósitos.

Mediante la microsonda con espectrómetro dispersivo en longitudes de onda WDS, y la microsonda con espectrómetro EDS dispersivo en energías se analizan los rayos X, emitidos por los depósitos en muestras.

Conclusiones

En cuanto a la primera parte, referente al ECA, y el potencial de acondicionamiento se puede decir que no se encontraron antecedentes bibliográficos sobre el tratamiento para el acondicionamiento del electrodo, al inicio de la electrodeposición. Más aún, en el caso de la utilización de acero, porque presenta dificultades en cuanto a la reproducibilidad de la interfase electrodo - solución.

En el proceso global de electrocristalización influyen variables que se mencionan en los ítems que siguen:

1.1 El primero está vinculado al proceso de depósito, es decir el camino que sigue un ión en solución cuando se desplaza y se incorpora a la red cristalina del metal que constituye el electrodo. También influye la solución de electrodeposición, en presencia de aniones (cloruros ó sulfatos) ó de cationes (sodio o amonio), la fuerza iónica de la solución. El ión que se está depositando, la concentración del ión, su tamaño, si forma o no complejos, la constante de estabilidad de los complejos en solución, y las otras especies presentes en solución ya sea aditivos inorgánicos u orgánicos, impurezas, sustancias reguladoras de pH, tensioactivos.

1.2 El proceso asociado a la "cristalización" que se produce durante el depósito, los iones se enlazan para hacer crecer los cristales primitivos ú originar nuevos cristales. Características del metal de base utilizado, tipo de sustrato, composición, defectos en el sustrato, microestructura, si es amorfo, cristal único ó policristalino. La energía libre superficial del electrodo sobre el que se deposita el metal desde la solución.

1.3 Las condiciones del proceso: la solución, el mantenimiento de la solución durante el proceso, la densidad de corriente utilizada ó sobrepotencial aplicado, la temperatura, la agitación, el material de los electrodos, los ánodos, la relación de áreas ánodo- cátodo, las pantallas para obtener mejor distribución de la corriente además de otras variables.

Referencias

-
- ¹ K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, N.York, 1967.
 - ² V. Brusic, *The Anodic behaviour of metals and semiconductors Series*: Edited by John W. Diggle. *Oxide and Oxide films*. Volume 1. 1972. p39.
 - ³ Joo- Yul Lee, Jae- Woo Kim, Min-Kyn Lee, Hyun Joon Shin, Hyun-Tae Kim, and Su-Moon Park . Effects of organic additives on initial stages of zinc electroplating on iron. *Journal of the electrochemical Society*, 151(2004) C25 - C31.
 - ⁴ F. J. Fabri Miranda, O. E. Barcia O.R. Mattos and R. Wiart. Electrodeposition of ZnNi Alloys in Sulfate Electrolytes I. Experimental Approach. *J. Electrochem. Soc.* vol 144 N° 10 October 1997.
FJF Miranda, OE Barcia, OR Mattos... - ... *Electrochemical Society*, 1997 - jes.ecsdl.org.
 - ⁵ C. Wagner and W. Traud, The interpretation of corrosion phenomena by super-imposition of electrochemical partial reactions and the formation of potentials of mixed electrodes. *Z, Elektrochem.*, 44, 391 (1938).
 - ⁶ K.E. Heusler, *Z. Elektrochem.*, 62,582 (1958)
 - ⁷ K SCHWABE - KINETICS OF CORROSION, PASSIVATION, AND INHIBITION OF IRON METALS. *Corros. Week, Manifestation Cent. Fed. Corr.* 41st (1968). Kiado Budapest, 1970,p. 739.
 - ⁸ J.O.M. Bockris, The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochim. Acta* 4(1961)325
 - ⁹ N. Sato and M. Okamoto. *J. Of Electrochemical Soc* 111(1964) 197.
 - ¹⁰ M. Fontana, N. D. Greene, *Corrosion Engineering* 1978. Chapter 11. 349
 - ¹¹ R. F. Steigerwald, N. D. Greene, The anodic dissolution of binary alloys. *J. Electrochemical Soc* 109(1962) 1026.
 - ¹² V. Brusic, *The Anodic behaviour of metals and semiconductors Series*: Edited by John W. Diggle. *Oxide and Oxide films*. Volume 1. 1972. p39.
 - ¹³ A. R. Despic, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, edited by B. E. Conway and R. E. White (Plenum Press, New York, 1983), Vol. 7, p. 484.
 - ¹⁴ *Handbook of electrochemical constants*. R. Parsons, Butterworths, London, Academic Press, NY 1959.
 - ¹⁵ Zhang. *Corrosion and electrochemistry of zinc*. Chapter 2.1.1996.
 - ¹⁶ JR Lopez, Y Meas, R Ortega, L Salgado, G Trejo Effect of Cl⁻ ions and benzylideneacetone/ethanol on the underpotential deposition of zinc in acidic media: cyclic voltammetry and EQCM studies. *Electrochimica Acta*, 2005 - Elsevier
 - ¹⁷ V. Danciu, Verónica Cosoveanu, Ernest Grunwald. *Galvanotechnik* 3/(2003).
 - ¹⁸ Gamini Sennayake. *Hidrometallurgy*. 81(2006) 75-85.
 - ¹⁹ Rene Winand. *Modern electroplating*. Fourth edition . Chapter 10. Edited by Mordechay Schlesinger 2000. p 430.
 - ²⁰ Fletcher S., Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory. *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 419.

-
- ²¹ Budevski, E, Staikov G. and Lorentz. W. Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena. *J. Electrochimica Acta.* (2000). 2559-2574.
- ²² Stevanovic R, Stevanovic J, Despic A. Electrochemical deposition of Ni–W alloys from ammonia–citrate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, August 2001, vol. 31, no. 8, pp. 855-862 (8).
- ²³ Avrami . 1939. Kinetics of phase change. I General theory. *J. Chem. Phys.*, 7, 1103.
- ²⁴ Avrami. 1940. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. B Scharifker, G Hills - *Electrochimica Acta*, 1983 - Elsevier
- b M. Avrami; *J. chem. Phys.*, 8 (1940), p. 212. *J. Chem. Phys.*, 8, 212.
- ²⁵ S. Fletcher. Extracting nucleation rates from current–time transients. Concluding remarks. *J. Electroanal. Chem.*, 530 (2002) 119 122.
- ²⁶ G Trejo. A. Gil .I. González . Electrodeposition of gold in ammoniacal medium: influence of substrate and temperature. *J. Applied Electrochemistry.* 26 (1996) 1287-1294.
- ²⁷ G. Trejo. and Ortega. Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions. *J. Electrochem. Soc.* Vol 145, N° 12. December 1998.
- ²⁸ Bard A. Faulkner, L. *Electrochemical Methods.* Ed. Wiley and Sons. 1980.
- ²⁹ J. W. Dini et al. High Temperature Ductility Properties of Electrodeposited Sulfamate Nickel. *Plating and Surface Finishing* 65 (1978) 36.
- ³⁰ Pletcher, D. *J. Applied Electrochemistry.* 31 (2001) 395
- ³¹ Fleischmann, M. ; Thirk, H. R. Metal deposition and electrocrystallization, in *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 3 (1963) 193.
- ³² Gunawardena, G. A. ; Hills, G. J.; Montenegro. I. Potentiostatic studies of electrochemical nucleation. *Electrochimica Acta.* 23, (1978) 693.
- ³³ Gunawardena, G. A. Hills, G. J. Montenegro, I., Scharifker, B. R. Electrochemical nucleation: part I. general considerations. *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982), 225.
- ³⁴ Scharifker, B.R., Mostany, J. J. *Electroanal. Chem.*, 13 (1984), 177.
- ³⁵ Bosco y Rangarajan . Electrochemical phase formation (ECPF) and macrogrowth Part I. Hemispherical models. *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982), 213.
- ³⁶ Sluyters Rehbach et al. The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization: Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth. *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987), 1.
- ³⁷ Abd El Rehim S.S. Ibrahim M.A.M. Dankeria M. M. [1]. Electrodeposition of cobalt from gluconate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry.* 32 (2002) 1019.
- ³⁸ Gunawardena, G. A.; Hills, G. J. ; Montenegro, I.; Scharifker, B.R. Electrochemical nucleation: part I. general considerations. *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982), 225.
- ³⁹ Schiffrin, D. *Cinética de Nucleación Electroquímica.* Publicación INTI. 1960.
- ⁴⁰ Schiffrin. *Cinética de Nucleación en el depósito Electrolítico de metales.* Publicación INTI. 1969.

-
- ⁴¹ Mostany, J. Mozota, J. Scharifker, B.R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J. Electroanal. Chem.*, 1984,177, 25.
J Mostany, J Mozota, BR Scharifker. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon. *Journal of electroanalytical chemistry*, 1984 – Elsevier.
- ⁴²Benjamín R Scharifker, Jorge Mostany, Manuel Palomar-Pardave, and Ignacio Gonzalez. On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion Controlled Three Dimensional Electrocrystallization Processes *J. ElectroChem. Soc.*, 146 (1999), 1005.
- ⁴³G. J. Hills, D. J. Schiffrin. and J. Thompson. Electrochemical nucleation from molten salts—II: Time dependent phenomena in electrochemical nucleation. *Electrochim.Acta*, 19 (1974) 671.
- ⁴⁴ Paulo Tulio. Comunicación Privada. Escuela de Invierno UfsCar. Brasil. Año 2000.
- ⁴⁵Deutcher, R.L. Fletcher, S.J. Pletcher, A potentiostatic study of silver centres and their catalytic effect on hydrogen peroxide using carbon microelectrodes. *D.J. Electroanal. Chem.* 77 (1990), 1.
- ⁴⁵Mahmud, Zulema Angela . (2010 03 11). Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf
- ⁴⁶Z. Mahmud. G. Gordillo. C.V. Dalkaine. Electrodeposición de cinc en medio ácido. Influencia de aniones y aditivos. Jornadas INTI 2004.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf
- ⁴⁶ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos. (2009).
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf
- ⁴⁷Tokuyama y Enomoto. Kinetic equations and fluctuations in electrochemical nucleation: Studies of many body effects on diffusion-controlled particle growth on a substrate. *J. Chem. Phys.*94, (1991) 8234.
- ⁴⁸ Heerman e Tarallo. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *J. Electroanal. Chem.* 470, (1999) 70.
- ⁴⁹ Aogaki R., Yamada A. e Tadano A. Instability of nonequilibrium fluctuation in electrochemical nucleation. II. Determination of the critical condition *J. Chem. Phys* 103 (1995) 8616.
- ⁵⁰ Tadano A., Aogaki R. Nonequilibrium fluctuation theory in electrochemical nucleation. I. Derivation of nucleation current equations. *J. Chem. Phys.* 106, (1997) 6126.
- ⁵¹ Luc Heerman, Eddward Matthijs, Steven Langerock. The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion-controlled growth. *Electrochimica Acta* 47(2001) 905-911.
- ⁵² Bockris. J. O. Electrochemical phase formation and growth VCH: E. Budevski, G. Staikov and WJ Lorenz, Cambridge, 1996.
Journal of Electroanalytical Chemistry. 433 (1997) 227.
- ⁵³ Milchev A. *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 35.
- ⁵⁴ Milchev A. *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 47.

55 Fletcher S., Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory. *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 419.

⁵⁶ M. Sanchez Cruz, F. Alonso, J. M. Palacios. Nucleation and growth of zinc electrodeposits on a polycrystalline zinc electrode in the presence of chloride ions. *Journal of applied Electrochemistry* 23, (1993). 364-370.

⁵⁷ E. Michailova, I. Vitanova. D. Stoychev. Milchev. Initial stages of copper electrodeposition in the presence of organic additives. *Electrochimica Acta* 38 (1993) 2455.

⁵⁸ B. R. Scharifker. A. Serruya. I. Gonzalez. M. T. Oropeza. Palomar-Pardavé. Silver electrocrystallization from a nonpolluting aqueous leaching solution containing ammonia and chloride *Electrochim. Acta*, 26 (1996) 451.

⁵⁹ Rolf Well. *Plating and Surface Finishing*. March 1997.

⁶⁰ Rolf Well. *Plating and Surface Finishing*. November 1996.

⁶¹ Mahmud, Zulema Ángela (2016). Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material.. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf