

Aspectos teóricos y prácticos de la tecnología de electrodeposición de cinc

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

Es importante señalar que en los países desarrollados cada vez más se utiliza la tecnología de producción de electrocincado en medio ácido en las que se utilizan aditivos que son bajo licencia. Se utilizan fundamentalmente para lograr recubrimientos de calidad adecuada y las características de brillo, adherencia y desempeño contra la corrosión. De ahí la importancia de conocer cómo funcionan los aditivos para entender cómo modifican en cada caso en el proceso de electrodeposición.

Electrodeposición-baños: componentes-aditivos- microestructura

Introducción.

Las soluciones de electrodeposición de cinc son alcalinas (cianuradas o no cianuradas) o ácidas (en medio de cloruros o de sulfatos) ^(1,2).

Las soluciones ácidas que se utilizan para electrodeposición contienen los iones metálicos, sales y sustancias agregadas. Estas últimas se utilizan para regular el pH "buffer", como agentes complejantes o como aditivos para conseguir propiedades determinadas en el depósito.

En general las etapas para el electrocincado⁽²⁾ son: desengrase, doble enjuague, decapado en medio ácido, doble enjuague, electrocincado y finalmente el cromatizado ó algún recubrimiento de protección.

La ventaja principal de las soluciones ácidas es que se obtienen mayores eficiencias de corriente en todo el rango de densidades de corriente (figura 14), respecto de otros baños que son soluciones alcalinas cianuradas y sin cianuros.

La disposición final de las soluciones ó baños ácidos es relativamente sencilla, porque se neutralizan llevando la solución a valores de pH 8 ó 9, con hidróxido de amonio ó sodio y se precipita el cinc luego se realiza la disposición de la solución.

Las soluciones alcalinas cianuradas son fáciles de operar con densidades de corriente de intercambio muy bajas lo que hace que los depósitos sean muy buenos aunque las etapas previas a la electrodeposición no sean tan cuidadosas. El inconveniente principal que tienen los baños cianurados es la operación además de la disposición final por ser tóxicos y nocivos para el medio ambiente.

1 Algunas características favorables de los baños de zinc en medio ácido ^(1,2).

- ❖ Poseen depósitos de alto nivelado y buen brillo. De cualquier modo esto depende de la composición del baño de cinc y de las condiciones de operación del proceso.
- ❖ Permiten recubrir piezas de hierro forjado, piezas de hierro maleable y piezas carbonitruradas que son difíciles de recubrir con baños alcalinos
- ❖ La alta conductividad de los mismos respecto de los baños alcalinos permite ahorrar energía.
- ❖ Las eficiencias de corriente obtenidas son más altas para baños ácidos que en otros baños (figura 14).
- ❖ Producen una mínima fragilización por hidrógeno debido a la alta eficiencia de corriente obtenida.

En los baños ácidos, los rangos de densidades de corriente que se utilizan en la industria varían entre 0,5 y 5 A dm⁻². Estos valores dependerán en cada caso, de la solución de electrodeposición y de las condiciones de operación del proceso. En estas condiciones de trabajo, normalmente las eficiencias en estos baños superan un 25 a un 30 % a los otros baños.

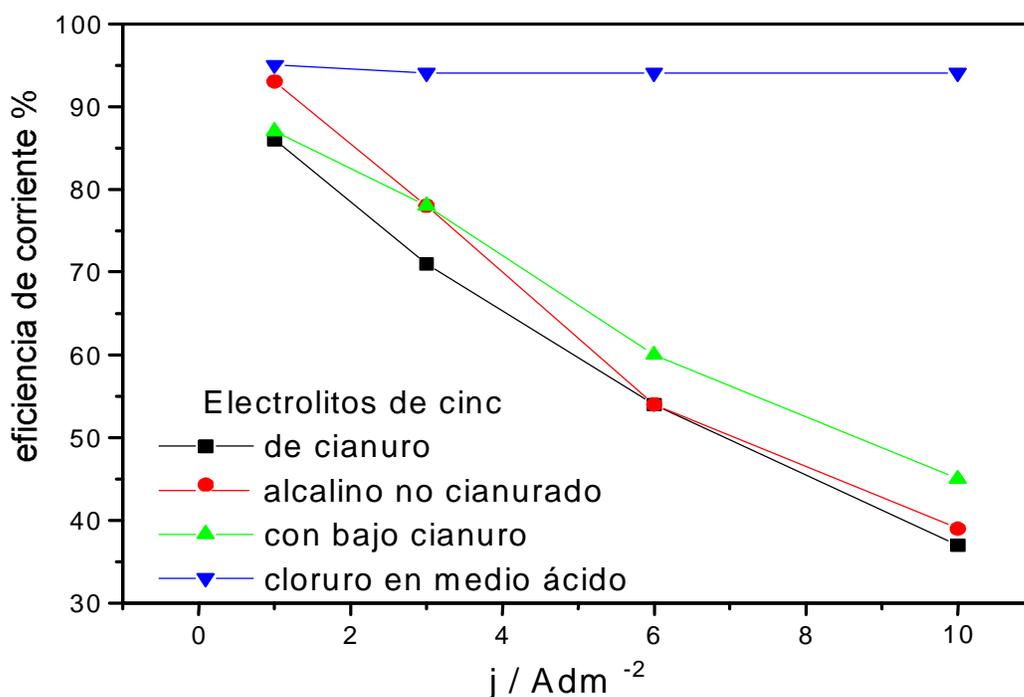


Figura 1. Eficiencia de corriente vs densidad de corriente para soluciones de electrodeposición de cinc. ⁽²⁾

En bibliografía se reportan⁽¹⁾ ejemplos de soluciones que se han utilizado en el proceso de deposición de cinc, los mismos figuran en la tabla 1.

2. Ejemplos de soluciones y condiciones de operación para la electrodeposición de cinc en medio ácido se presentan en las tablas 1, 2, 3, 4, 5.

Tabla 1^(1,2,6)

Soluciones de sulfato de cinc más otras sales en medio ácido					
Fórmula 1	g/l	Fórmula 2	g/l	Fórmula 3	g/l
Zn SO ₄ . 7 H ₂ O	240	Zn SO ₄ . 7 H ₂ O	360	Zn SO ₄ . 7 H ₂ O	240
NH ₄ Cl	15	NH ₄ Cl	30	NaC ₂ H ₃ O ₂ . 3H ₂ O	15
AL ₂ (SO ₄) ₃ . 18H ₂ O	30	NaC ₂ H ₃ O ₂ . 3H ₂ O	15	AL ₂ (SO ₄) ₃ . 18H ₂ O	30
licorice	1	glucosa	120	licorice	1

Fórmula 4	g/l	Fórmula 5	g/l	Fórmula 6	g/l
Zn SO ₄	90	Zn SO ₄ . 7 H ₂ O	410	Zn SO ₄	270
Na ₂ SO ₄	90	AL Cl ₃ . 6 H ₂ O	20	Na ₂ SO ₄	90
NaCl	30	Na ₂ SO ₄	75	NaCl	30
H ₃ BO ₃	19			H ₃ BO ₃	203

En la tabla 2, se transcribe la información respecto de la solución para la deposición de cinc utilizando corriente pulsante (pulso catódico- anódico y pulso anódico - catódico)⁽¹⁾.

Tabla 2

Solución de sulfato de cinc en medio ácido			
Componente	g/l	Componente	g/l
ZnSO ₄ anhidro	300	Ácido cítrico	30
Na ₂ SO ₄	19	Glicerol	7,5
NH ₄ Cl	19	P-tolueno sulfonamida	3,75
H ₃ BO ₃	19	Agente humectante ("tergitol comercial")	0,5%V
Sacarina	22,5		

Condiciones

PH	2,4 ± 0,05	Ciclo de PR	15 s directo y 9s reverso
Temperatura	45-48° C	Agitación	Aire ó movimiento catódico
densidad de corriente	22 -32 A dm ⁻²	Velocidad de deposición	100 µm/h

Se han logrado buenos resultados en el ejemplo que se muestra en la tabla 3, en el que la solución de electrodeposición son sales inorgánicas de cinc con un buffer.

Tabla 3 (1)

Soluciones mezcla de cloruro + sulfato de cinc en medio ácido	
Zn SO ₄ hidratado	180
Zn Cl ₂	14
H ₃ BO ₃	12
pH electrométrico	4 (2,5-4,5)
Temperatura	30° C (25-40)
densidad de corriente	0,5-7,5 A/dm ²

A continuación se presenta la formulación para baños utilizada para ganchera y barril en medio ácido en la tabla 4.

Tabla 4(1)

Composición y características de operación de los baños de cloruro de cinc + cloruro de amonio				
	ganchera		barril	
	Optimo	Rango	Optimo	Rango
ZnCl ₂	18 g/l	15-25 g/l	30g/l	19-56 g/l
NH ₄ Cl	120g/l	100-150 g/l	180 g/l	120-200 g/l
KCl	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—
H ₃ BO ₃	—	—	—	—
Aditivos	4 %v	3,5	3,5	3,5
Temperatura	24°C	21-27°C	24°C	21-27°C
Densidad de corriente catódica	—	0,3-1Adm ⁻²	—	2-5 Adm ⁻²
Voltaje		4-12 volt		1-5 volt
pH	5,6	5,5-5,8	5,8	5,2-6,2

Tabla 5

Composición y características de operación de los baños de cloruro de cinc, con sales de cloruro utilizando diferentes cationes presentes en la solución además de aditivos de fórmula bajo licencia.				
	Baño de cloruro de potasio		Baño de cloruro de amonio y de sodio	
	Optimo	Rango	Optimo	Rango
ZnCl ₂	71 g/l	62-85	34g/l	31-34
NH ₄ Cl			30	25-35
KCl	207g/l	186-255	-	-
NaCl	—	—	120	100-140
H ₃ BO ₃	34	30-38	—	—
Aditivos	4 %v	4-5	4	3-5
Condiciones de operación				
Temperatura	27° C	21-35° C	27° C	25-35° C
densidad de corriente catódica	—	2-4 A dm ⁻²	—	0,3-1 A dm ⁻²
voltaje		1,5		4-12
pH	5,2	4,8-5,8	5	4,8-5,3

Baños utilizados para la electrodeposición en soluciones alcalinas⁽⁶⁾.

En toda la literatura consultada que figura en las referencias existen formulaciones para cincado en medio básico en presencia y ausencia de cianuros.

Tabla 6

	Cianuro convencional A	Bajo cianuro B	No cianurado C
Zn	35	7,5	7,5
Total de cianuro de sodio	80	7,5	-
Total de hidróxido de sodio	53	75	75
Sulfuro de sodio	1	1	1

Condiciones de operación			
pH	>13	>13	>13
T °C	ambiente	ambiente	ambiente
J / A ft ⁻²			
Rango	10-60	10-60	10-60
Normal	15-20	15-20	15-20
Eficiencia catódica	65-85	65-85	65-85

Aditivos más comunes en el cincado en medio ácido.

Comúnmente se utilizan para lograr depósitos con propiedades mecánicas adecuadas, más nivelados, con brillo, dureza. Permiten que el baño opere en un rango más amplio de densidades de corriente, de temperatura, de pH, pero deben cuidarse determinados parámetros como ser la alcalinidad total ó la acidez, la formación de barro en el proceso y el pH.

Los ejemplos de aditivo que habitualmente se utilizan son la dextrina, el licorice (bajo licencia), la glucosa y la gelatina. Algunos aditivos corrientemente usados en medio ácido son el β naftol, el ácido cresílico, los fenoles, la antraquinona, el glicol, la gelatina, el bisulfito de sodio, el ácido salicílico, la cafeína, la glicerina además de infinidad de otros productos orgánicos. Se han recopilado artículos y patentes en los que se mencionan aditivos, ver la tabla 4, que son utilizados también en baños de electrodeposición alcalinos.

Tabla 7

Aditivos que se han utilizado para el cincado en procesos alcalinos y ácidos	
Aditivos con los grupos funcionales típicamente utilizados: alcoholes, fenoles, aldehidos, cetonas, sulfónicos, sulfonatos, éteres:	Concentración en g/l
Alquilfenol –éter- sulfato de sodio	0,01 - 10
B-naftol etoxilato	2,0 - 6,0
Etil- hexanol- etoxilato	2,0 - 6,0
Sulfato – alquilfenol- etoxilato	1 - 10
Etilhexil- sulfato	1 - 10
Alquilfenol- etoxilato	1 - 10
Etoxilato alcohol -	2,0 - 6,0
Éter del Polietilenglicol	1 - 5
Polietilenglicol	1 - 3
Poliglicol ó glicol	1 - 3
Naftalen- sulfonato de sodio	1 - 10
Ácido aminocarbónico	0,01 - 0,2
Benciliden- acetona.	0,1 - 1
Alcohol etoxilado	2-6
Ácidos sulfónicos, sus ésteres, haluros ó amidas.	-
Tiourea	0.001-1

Los aditivos orgánicos utilizados en solución de electrodeposición de cinc en medio de cloruros, modifican la reacción de recombinación de los átomos de hidrógeno durante la evolución de hidrógeno⁽³⁾. Existen investigaciones sobre el proceso, soluciones y aditivos para electrocincado con diferente funcionalidad. Aunque cada caso es particular según sea la composición de cada solución, el aditivo utilizado, su naturaleza química, cambia el mecanismo de reacción durante la electrodeposición. Asimismo se modifica la cinética de la reacción, según sea el grado de complejamiento de los aniones y de los aditivos presentes en la solución^(4,5). Se han patentado mezclas de aditivos como por ejemplo un tensioactivo como el poliéter que mezclado con un

aditivo aromático con el grupo carbonilo y un aditivo sulfonado para lograr lustre (patente 4014761).

Algunas variables del proceso que deben considerarse.

1. Conductividad y polarización.

a. En soluciones de sulfato de cinc se recomienda que debe ser de 18-23 Ωcm a 25°.

b. La polarización de ambos electrodos ánodo y cátodo es baja menor que 0,1 V. Se reportan en literatura la utilización de ioduros de sodio y potasio agregados (reportan agregados del orden de 0.01M). Los ayudan a aumentar la conductividad de los baños además de adsorberse en la superficie del metal de base de acero y aumentar la protección contra la corrosión del mismo (3⁶).

2. Mantenimiento y Control de las soluciones que se utilizan en electrodeposición (1,2,6).

a. El baño debe estar limpio durante la operación. Se deben controlar la concentración de cinc, cloruro total, concentración del ácido bórico y el pH. La temperatura de operación del baño debe ser la apropiada para cada baño. Además se debe controlar la densidad de corriente, y la relación de las áreas entre ánodo / cátodo.

b. Los ánodos deben tener 99,99% de cinc para baños de cloruro de cinc.

3. Fitración de las soluciones de proceso.

En baños de cinc brillante se requiere filtración continua para evitar el precipitado de materia en el fondo de la cuba que puede ser adverso para los depósitos.

4. Purificación: Las impurezas de los baños de cinc, que se depositan sobre los ánodos se pueden eliminar, por remoción de los ánodos sumergiendo los mismos en ácido y raspándolos. A veces las impurezas que se precipitan en los barros no se eliminan, se depositan en los ánodos y se redisuelven anódicamente. Por ejemplo el arsénico se volatiliza de la superficie del cinc y el cinc lo desplaza.

La concentración de hierro suele ser de 2 a 10 g l⁻¹, se incrementa después del tratamiento con ácido. Cuando las concentraciones de hierro son altas y la densidad de corriente también, se codepositan el hierro y el cinc, lo cual resulta en un depósito más gris pero no cambia sensiblemente sus propiedades contra la corrosión.

5. Control del pH: Se debe cuidar especialmente el pH. Los análisis del baño deben ser continuos: el pH que debe permanecer en los valores entre 3,5 a 4,5 para que suceda la disolución de los ánodos. En el caso en que el pH excede el valor 4, se forma hidróxido de hierro, pero parecería que no se afectan los depósitos. Excesivas cantidades de hierro en el baño pueden precipitar en el bombeo por aire, el uso de permanganato ó agua oxigenada pueden acelerar la oxidación y hacer que trazas de arsénico y de otras impurezas se adsorban en el precipitado. Durante la electrólisis la eficiencia catódica puede disminuir pero rápidamente se reestablece durante la electrodeposición. Cuando el pH aumenta a valores muy altos se producen precipitados y se promueve la polarización anódica. En soluciones con valores muy bajos de pH, se obtienen malos recubrimientos y porosos ⁽²⁾.

6. Concentración de cinc en la solución: Se puede producir quemado de los depósitos. si es muy baja la concentración de cinc en el baño de electrodeposición Por el contrario, si el contenido de cinc en el baño es alto, se producen depósitos a bajas densidades de corriente.

7. Contenido de cloruros: Para el caso en que el valor de concentración de Cl^- en los baños es muy alto, se pueden precipitar los abrillantadores u otras sustancias presentes en solución. Si el contenido de cloruros en la solución es bajo la conductividad de la solución disminuye.

8. Las impurezas orgánicas presentes según aconseja la literatura se deberían remover de la solución con carbón activado, aplicando muy bajas densidades de corriente.

9. La temperatura de operación de la solución de electrodeposición debe ser de 35 ó 40 C dependiendo de los componentes de la solución. En el caso de aumentar T, se deben utilizar serpentinas de enfriamiento, o tubos recubiertos de teflón para evitar contaminación metálica de la solución.

10. Otros cuidados específicos en el proceso en medio ácido: Es importante que los ánodos estén limpios con los tratamientos superficiales adecuados: de arenado, desengrase y decapado para que estén libres de óxidos durante el cincado.

- a. Debido a la formación continua de sulfato de cinc, se repone el cinc que se pierde durante las operaciones en el arrastre "drag out".
- b. En el caso en el que el contenido de cinc en solución se vuelve muy alto porque aumenta la velocidad de disolución de los ánodos, se disminuye la velocidad de disolución de los ánodos aumentando el pH ó bajando la temperatura de la solución.
- c. Si hubiera una disminución del contenido de cinc en solución, se agrega ácido para que se forme sulfato de cinc.
- d. La utilización de ánodos de cinc aleados con mercurio (ZAM) permiten trabajar con baños de cloruro más agresivos.

6 Situación actual de los aditivos utilizados en electrodeposición.

El campo de la microelectrónica y la nanotecnología ⁷demandan cada vez más nuevas aplicaciones, para las cuales es esencial el conocimiento de los procesos de electrodeposición y disolución de metales. Los recientes avances exigen la producción de piezas muy pequeñas, con tolerancia en escalas en el rango de los micrones a moléculas. En este sentido, en el área de electrodeposición, es central tener la comprensión del mecanismo de acción del aditivo. Por ejemplo, por el refinamiento de grano para conseguir brillo, la adsorción bloqueante para conseguir el nivelado superficial, el complejamiento del catión que se electrodeposita para lograr mejores depósitos debido a que disminuyen las corrientes de intercambio sobre los núcleos.

Estos procesos están influenciados no sólo por los fenómenos de transporte sino además por las reacciones en la interfase metal-solución, que usualmente dependen de un número de reacciones homogéneas y heterogéneas y del equilibrio entre especies en solución (que a menudo se desconocen en las condiciones fuera del equilibrio de la deposición).

El cinc electrodepositado como objetivo concreto de estudio pues el se sigue utilizando ampliamente como recubrimiento protector contra la corrosión del acero, porque está disponible y es barato. En la bibliografía consultada sobre aditivos en soluciones de electrodeposición de cinc se mencionan abrillantadores, niveladores ⁽²⁻⁷⁾.

En los diagramas de Winand⁽⁸⁻⁹⁾ aparecen zonas de estabilidad con las microestructuras posibles para electrodeósitos policristalinos de metales y aleaciones.

La información que se puede obtener de los diagramas, sirve para conocer el posible tipo de crecimiento del depósito a partir de datos conocidos: (J / C) que es el cociente entre la densidad de corriente aplicada y la concentración del ión en solución vs la intensidad de inhibición del aditivo utilizado. El problema encontrado en este tipo de diagramas es la relativa indefinición del concepto de inhibición, como parámetro, en una forma cuantitativa.

El níquel muy usado en ingeniería, tanto como anticorrosivo, como por sus aspectos decorativos y para electroformado, es otro metal que no puede dejar de ser tratado en esta revisión, si se busca tener una idea general del estado actual de la electrodeposición y del papel de los aditivos en ella. En este sentido, cada vez se hace más importante la utilización de aditivos abrillantadores para su electrodeposición ⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. A pesar de sus efectos nocivos para el medio ambiente, se sigue utilizando el cadmio por sus ventajas como recubrimiento y sus soluciones de electrodeposición contienen agentes de adición bloqueantes a nivel superficial, es decir que actúan por el mecanismo de bloqueo de la electrodeposición en los picos y ayudando a cubrir los valles, para asegurar el nivelado de los electrodepósitos.

Al mismo tiempo, se han estudiado los mecanismos de interacción del aditivo con la superficie, para varios sistemas metal – solución ^(14, 15). En la electrodeposición de oro en soluciones ácidas y alcalinas ⁽¹⁶⁾ se estudió la interacción del aditivo con la superficie y se encontró que la TMTU (tetrametilthiourea) se adsorbe con su esqueleto paralelo a la superficie en los depósitos de oro. En este trabajo los autores ⁽¹⁶⁾ mostraron que los adsorbatos como la “TMTU” modifican la estructura y la dinámica superficial mediante el microscopio de tuneleo, STM.

Por otro lado, se ha investigado la electrocristalización de oro en medio de cianuro de amonio ⁽¹⁷⁾ y otros baños alternativos a los baños cianurados, como por ejemplo, los baños ácidos con aditivo tiourea para electrodepositar plata y oro con muy buenos resultados. Se han encontrado pocos estudios sobre el comportamiento electroquímico y termodinámico para la reducción de oro en estos medios (medios ácidos no contaminantes) en presencia de aditivos.

La deposición de aleaciones de cinc con otros metales como por ejemplo: Zn-Fe, Zn-Ni; Zn-Co, ó Zn-Mn, que se depositan sobre metales requieren el agregado de aditivos según las propiedades buscadas en el recubrimiento. Se ha examinado la morfología y la microestructura para composiciones crecientes de Fe en la aleación Zn-Fe desde soluciones con aditivos para obtener refinamiento de grano ⁽¹⁷⁾. N. V. Parthasaradhy ⁽¹⁹⁾ menciona cuatro diferentes

soluciones con aditivos para deposición de aleaciones de Zn-Ni y cada una se utiliza para diferentes requerimientos (por ejemplo, alta resistencia contra la corrosión, ó para fines decorativos, con alta dureza, etc).

7. Aspectos fundamentales de los aditivos adicionados a la solución de electrodeposición de metales.

En electrodeposición interesa tener buenos depósitos, uniformes, y con las características buscadas según la función que se requiere. Por ello todos los baños contienen aditivos orgánicos que actúan de acuerdo al caso, algunos funcionan como inhibidores de la reacción de deposición del metal. Por medio de estos compuestos, los cuáles en general son adsorbidos en la interfase electrodo - solución, se incrementa el sobrepotencial de la reacción⁽²⁰⁾, en general, la electrodeposición masiva toma lugar bajo control activado, y lo que se consigue es una distribución de corriente mas uniforme, debido a la alta resistencia de polarización en esa zona de potenciales.

Para un depósito bueno, libre de dendritas, nivelado, compacto, y adherente, se requieren valores de sobrepotenciales de deposición altos, tales que aseguren una velocidad de nucleación suficientemente alta, una moderada velocidad de transferencia de carga, y un sobrepotencial de electrocristalización suficientemente alto⁽²¹⁾. Las condiciones mencionadas pueden darse si se eligen correctamente los parámetros de operación del sistema electroquímico, además de seleccionar los aditivos niveladores y abrillantadores⁽²¹⁾. En ausencia de aditivos agregados a la solución de electrodeposición, el depósito catódico tendrá características pobres (generalmente será pulverulento ó dendrítico)⁽²⁰⁾. Los aditivos en general son moléculas orgánicas e inorgánicas, iónicas, no iónicas utilizadas en concentraciones muy bajas, entre $1 \cdot 10^{-5}$ M a $1 \cdot 10^{-2}$ M, para obtener el acabado superficial requerido. Según la bibliografía analizada existe una gran diversidad de aditivos para electrodeposición y se han clasificado⁽²¹⁾ por su naturaleza química en orgánicos e inorgánicos, por su actividad interfacial en:

a) detergentes aniónicos, catiónicos y no iónicos, b) por la dimensión de sus partículas en moleculares o coloidales, c) según el mecanismo de adsorción sobre el cátodo, por su rápida adsorción-desorción en: c1) abrillantadores, c2) niveladores "levellers" , por último c3) los "polarizadores" y por su efecto sobre el depósito los han clasificado como: d1) los abrillantadores "brightening agents", y d2) niveladores "levelling agents".

Según su función para modificar la superficie del electrodo, los aditivos se pueden clasificar en abrillantadores, niveladores, refinadores de grano, aliviadores de tensiones (de compresión y de tracción), modificadores superficiales, y agentes humectantes. Se discutirán en los párrafos que siguen estos diferentes tipos de aditivos.

- **Abrillantadores:** Se puede definir como el poder que tiene una solución de electrodeposición para producir un depósito de grano fino (el cual consiste en cristales de tamaño menor que la longitud de onda visible (los granos ó cristales deben ser menores que $0,4 \mu\text{m}$). Causan un depósito de grano fino, y actúan por modificación del proceso de nucleación. La reducción del tamaño de grano no es condición suficiente para el abrillantado⁽²¹⁾, sino que depende del grado de orientación de los granos en el electrodeósito y que los mismos estén en el mismo plano. En general, se trata de compuestos aromáticos ó alifáticos (sulfonas y sulfonatos, que dan brillo y también disminuyen las tensiones). Los abrillantadores son utilizados en relativamente altas concentraciones en relación a otros aditivos (algunos g/l), y la materia orgánica en general se incorpora al depósito ^(10, 16, 21). Éstos aditivos, contienen grupos funcionales en su molécula que son los responsables de producir brillo, por ejemplo triples ligaduras en el caso del butino 1-4 diol. Se ha estudiado el mecanismo de abrillantado del aditivo 4,5 ditiooctano- 1,8 ácido disulfónico, en baños de electrodeposición de cobre.

- **Niveladores:** Son agentes de adición agregados a la solución de electrodeposición, que atenúan las microirregularidades en los depósitos, produciendo el nivelado del recubrimiento. El nivelado de la superficie, si se imagina un microperfil de la misma, con picos y valles, ocurre

preferentemente en los picos y en zonas de defectos superficiales (dislocaciones) porque hay en ellos una alta energía libre (estado de no equilibrio). En esos puntos de defecto en la red superficial es más fácil la llegada de las líneas de corriente, allí se concentran las mismas. Los agentes niveladores reducen la velocidad de transferencia de electrones en esos puntos de la superficie y aumentan la llegada de materia a los valles. En la práctica, muchos agentes de adición, como la tiourea, actúan como abrillantadores y niveladores simultáneamente.

Según Oniciu y Muresan⁽²¹⁾ hay que distinguir entre el nivelado geométrico, que se produce por una distribución de corriente uniforme, que se puede regular mediante las condiciones de operación (densidad de corriente, pantallas enfrentadas al electrodo) y el verdadero nivelado "true levelling", que producen los aditivos en el microperfil superficial (tanto en los picos como en los valles ó recesos).

- Aliviadores de tensiones: Son sustancias que disminuyen las tensiones que podrían producirse en los depósitos en ausencia del agregado de los mismos a la solución (por ejemplo tensiones de compresión ó de tracción).
- Agentes humectantes: Estos aditivos disminuyen la tensión superficial en la interfase electrodo- solución, y evitan que queden en el cátodo burbujas producidas debido a la reacción de evolución de hidrógeno. Además aceleran el despegue de burbujas de hidrógeno de la superficie. En su ausencia, las burbujas quedan ocluidas en el depósito compitiendo ambas reacciones: la de electrodeposición y la de evolución de hidrógeno (a veces ocurre, por este motivo la fragilización por hidrógeno). Estos aditivos⁽²¹⁾ actúan y su efecto está dado más por su configuración electrónica que por el tamaño de su molécula.
- Aditivos complejantes del catión tanto aniónicos como catiónicos: Estas sustancias inciden en la electrocristalización ya que actuarían como "donantes de iones durante la electrodeposición". En este caso, podrían tratarse de algunos aditivos orgánicos ó aniones como por ejemplo, los cloruros que complejan al catión que se deposita. La constante de estabilidad del complejo en la reacción catión-ligando es muy diferente en cada caso. Si el complejo es

muy estable, se dificulta la llegada del catión a la superficie y aumenta el sobrepotencial necesario para que la reacción ocurra. Luego, para una misma corriente el sobrepotencial aumenta en presencia del complejante y disminuirá el valor de la densidad de corriente de intercambio j_0 (que es proporcional al cociente $\Delta i/\Delta \eta$).

8 Mecanismos por los cuáles actúan los aditivos.

En el proceso de electrodeposición, en el estado inicial en la solución hay un agrupamiento de moléculas del solvente ("de solvatación") alrededor del catión central ⁽²³⁾. Este sistema se puede describir como un ligando y las moléculas de solvente como agentes ligantes. Como consecuencia la transferencia de carga no ocurre directamente. En la primera etapa puede ocurrir una transformación química con la formación de especies electroactivas en la solución ⁽²³⁾. Luego las especies difunden hacia la superficie del electrodo. A continuación toma lugar la difusión de los iones en la superficie del electrodo. En este proceso, a veces se produce la adsorción de las especies en la doble capa. Después comienza la transferencia de carga en la capa interna de Helmholtz. Finalmente, el adión se incorpora a la superficie metálica.

Los mecanismos por los cuáles actúan los aditivos se han determinado bien, por ejemplo, en baños para electrodeposición de níquel "baños de Watts" con la técnica de trazas radioactivas, y se han postulado para este caso: "difusión, adsorción y por último reducción catódica" ⁽²³⁾.

Existen infinidad de artículos que mencionan posibles "mecanismos por los que actúan los aditivos", donde se indican las etapas que ocurren durante la electrodeposición de diferentes metales con aditivos. Cada una de las etapas de estos mecanismos se caracterizan por un sobrepotencial definido (sobrepotencial de transporte, sobrepotencial de activación, ó de electrocristalización) ⁽²²⁾.

En una reseña sobre los aspectos fundamentales del nivelado y abrillantado en electrodeposición de metales, se han clasificado los mecanismos de nivelado y abrillantado ⁽²¹⁾ en: 1) mecanismos controlados por difusión, donde la etapa controlante es la difusión de los aditivos a la superficie del electrodo, y 2) mecanismos no difusionales donde las etapas controlantes pueden ser la transferencia de carga ó la incorporación del adátomo a la superficie de la red cristalina.

En la electroadsorción, de niveladores y abrillantadores se han clasificado los mecanismos⁽²¹⁾ en, "sensibles a la estructura", donde se supone que la adsorción del abrillantador es selectiva y depende del tamaño, forma y estructura cristalina de la moléculas orgánicas, y "sensibles a la forma" electrocristalina de la superficie y al perfil superficial.

Otros mecanismos que también se señalan en bibliografía ^(20, 24): a) bloqueo de la superficie, b) cambio en el potencial de Helmholtz, c) formación de complejos induciendo adsorción y de puentes de unión entre la superficie y el ión metálico, d) cambios en la tensión interfacial, e) formación de películas sobre el electrodo, f) absorción de hidrógeno, g) inhibición de la reacción catódica, h) efectos en codeposición anómala, i) efectos sobre intermediarios, además de otros efectos ⁽²¹⁾ que se mencionan a continuación: j) refinamiento de grano de los depósitos, k) polarización del cátodo, l) incorporación del aditivo al electrodepósito, por último m) sinergismo.

9 Incidencia del potencial aplicado en la adsorción. La adsorción y la interacción de los aditivos con la superficie.

Se conoce con referencia a los aditivos orgánicos ^(20, 26, 27) y la adsorción que pueden: afectar la energía de activación y la velocidad de la reacción de transferencia de carga a través de modificar el potencial de ϕ_1 "potencial interno de Helmholtz". Pues al cambiar el potencial del metal, se modifica la carga superficial y por lo tanto, los iones específicamente adsorbidos en el plano interno de Helmholtz. Además se sabe que la adsorción de moléculas orgánicas sobre hierro ó platino puede ir acompañada de una fuerte interacción

química con el electrodo metálico. Se menciona también con referencia a la adsorción de moléculas orgánicas sobre platino que un fenómeno cualitativo que ocurre siempre es que la desorción de las moléculas orgánicas siempre va acompañada de un aumento de la carga⁽²⁸⁾. El fenómeno de adsorción de agentes de adición frecuentemente ocurre por electroadsorción, es decir que las sustancias insaturadas están unidas a los átomos de la superficie a través de sus electrones π . Por ejemplo, un caso que ha sido muy estudiado, es la orientación del adsorbato con referencia a un sustrato de platino (1, 1, 1), David Schiffrin⁽¹⁶⁾ y colaboradores han investigado la interacción de TMTU (tetrametiltiourea) con un electrodo de oro y encontraron que el esqueleto de la molécula de aditivo se adsorbe en una configuración planar paralela a la superficie de cristal único de Au (1,1,1), mediante estudios de FTIR Transformada de Fourier aplicada a infrarrojo, y STM Microscopía por efecto túnel. En la electroadsorción existen factores: 1) del adsorbato y 2) del sustrato, por ejemplo, la electronegatividad del adsorbato y la forma de sus orbitales. En el caso del sustrato inciden la densidad de electrones y la localización de bandas.

Cuando los aditivos se adsorben sobre la superficie del electrodo ocurre que: la adsorción de sustancias orgánicas depende del potencial del electrodo y del potencial de carga cero (pzc), en el que la molécula orgánica se adsorbe fuertemente. En el potencial en el que la carga es cero la adsorción es máxima, y las moléculas quedan específicamente adsorbidas en la superficie del electrodo⁽²⁸⁾.

Este fenómeno se explica por la fuerte competitividad entre las moléculas de agua y las moléculas orgánicas^(26, 28).

Cuando el electrodo está negativamente cargado, los dipolos de agua, se orientan con el hidrógeno hacia el electrodo, en este caso la adsorción de la molécula orgánica es débil. A medida que varía la carga hacia valores más positivos, empieza a cambiar la orientación de los dipolos, con el oxígeno hacia la superficie del electrodo, y la molécula orgánica, en ese caso también tiene una adsorción débil.

Según el potencial del electrodo es distinta la orientación de las moléculas orgánicas respecto de la superficie ⁽²⁹⁾. Los cambios en la concentración de aditivo modifican la orientación de las moléculas respecto de la superficie del metal durante la electrodeposición ⁽²⁹⁾.

En la bibliografía se mencionan dos tipos de adsorción ^(21, 29): la quimisorción y la fisisorción. Ambas se refieren a la unión entre el adsorbato y la superficie, pero difieren en la energía de unión. En la quimisorción la energía involucrada es del orden de 20 a 100 Kcal / mol y en la adsorción física es de 5 Kcal / mol. Los aditivos adsorbidos afectan el proceso de construcción del cristal sobre la superficie ⁽²⁰⁾, una explicación sobre este tema se presenta en el próximo párrafo.

9.1 Efectos que producen los aditivos sobre los depósitos catódicos.

Los aditivos adsorbidos sobre la superficie afectan la cinética de electrodeposición, y el mecanismo de crecimiento sobre la superficie, porque cambian: 1. la concentración de sitios de crecimiento sobre la superficie, 2. la concentración de adiones sobre la superficie, 3. el coeficiente de difusión y 4. la energía de activación de difusión superficial de adiones. En presencia de aditivos ⁽²⁰⁾ el camino libre medio para la difusión lateral de adiones disminuye y por lo tanto decrece el coeficiente de difusión de adiones. Este decrecimiento en D puede resultar en un incremento en la concentración de adiones en estado estacionario, por lo tanto en un incremento en la frecuencia de nucleación en dos dimensiones entre adiones que difunden. Los aditivos pueden influenciar la propagación de microescalones "microsteps" ⁽²⁰⁾ y causar coalescencia "bunching" y la consiguiente formación de macroescalones "macrosteps" (por la agrupación de varios microescalones) se discutieron capítulo 2.2. El tipo de depósitos obtenidos depende cómo funcionan en la electrocristalización.

Existen varios interrogantes como por ejemplo ¿donde actúa el aditivo orgánico?, ¿sobre toda la superficie?, ó en determinadas caras cristalinas, y en las demás no?. En este caso, sería distinto el crecimiento si no se utiliza aditivo. Quizá el hecho de actuar sobre distintas caras hace que se tienda a uniformar el depósito, y que el mismo sea plano. ¿Actúa selectivamente sobre los planos?, quizá este hecho implicaría la detención del crecimiento en los escalones, ó la nucleación de nuevos cristales (depósitos de grano fino). ¿Los aditivos actúan sobre los micropicos, a consecuencia de la difusión del aditivo orgánico hacia los mismos?. Según Kardos ⁽³⁶⁾, lo que ocurre es que los aditivos actúan en los micropicos y por ello resultan en depósitos más suaves. En el fenómeno de la deposición con aditivo puede ocurrir que el depósito crezca donde no se adsorbe el aditivo ó que actúe bloqueando los picos y a la vez favoreciendo la deposición en los valles. Todos estos fenómenos se observan cuando hay solutos orgánicos añadidos a soluciones de electrodeposición.

S. Rajendran, V.N. Loganathan, S. Bharathi, C. Krishna & K.R. Anandakumaran-Nair ⁽³⁷⁾ mostraron las diferencias de microestructura y morfología de tres depósitos de cinc desde baños de cianuro y de zincatos y de cloruros.

En los párrafos siguientes se explicarán la inhibición, el bloqueo, el nivelado, el refinamiento de grano, y el sinergismo, ya que quizá completarían las ideas sobre la acción de los aditivos y su influencia en el fenómeno de electrodeposición. La morfología superficial de los depósitos obtenidos por reducción electroquímica pueden tener gran variación en su aspecto exterior, pueden ser lisos y brillantes, ser rugosos, ó granulares, posiblemente dendríticos ó aún polvos. La apariencia de las diferentes morfologías, ya sea la a) la amplificación de rugosidad superficial b) la apariencia de dendritas se tratará en 2.2.14.1, c) la formación de polvos d) el efecto de cambios periódicos en las condiciones de deposición e) por el electropulido f) el crecimiento de "whiskers" se tratará en 2.4.4.1, g) ó el nivelado "leveling". En

los casos (d, e, f, y g) juega un rol fundamental la competencia entre el fenómeno de transporte y la adsorción.

9.2 Inhibición.

Los aditivos se adsorben e inhiben el proceso de electrodeposición ^(8, 20, 28, 29), reduciendo el área disponible para la transferencia de electrones. Como consecuencia se incrementa la verdadera densidad de corriente respecto de la densidad de corriente aparente y consecuentemente se produce un incremento en la polarización. Por lo tanto, se incrementa la entrada de iones a la superficie que todavía no han encontrado sitios de crecimiento en la red. Esto hace que al aumentar el potencial, disminuya el área efectiva, se concentren los iones en la superficie y como consecuencia disminuya el valor de j_0 , quedando inhibido el crecimiento de los cristales que ya están sobre la superficie, comenzando así un nuevo evento que es la formación de nuevos y finos cristales sobre toda la superficie, en forma aleatoria.

Rene Winand ⁽⁸⁾ aludiendo a la teoría de Fischer sobre la "inhibición" expresa que la misma se produce debido a la presencia en la superficie del electrodo: moléculas, átomos ó iones diferentes de M^{Z+} , ya sea en la doble capa ó en la capa límite difusional⁽⁸⁾. Estas sustancias, los "inhibidores" no cubren completamente el cátodo. Según los diagramas reportados por Winand para cada metal, la forma de los depósitos y el crecimiento de cristales en una dimensión, ó en dos dimensiones depende de la densidad de corriente utilizada y la intensidad de inhibición (éste es un parámetro difícil de determinar cuantitativamente).

Según Winand hay diferentes tipos de inhibidores, sustancias orgánicas en solución se considera que tienen distintos efectos sobre los cátodos según su afinidad ó no con el agua.

- Si se adsorben en el metal pero no tienen afinidad con el agua, producen una fuerte inhibición.

- Si se adsorben en el metal pero tienen afinidad con el agua, entonces producen una pequeña inhibición, son eventualmente agentes activantes.
- Si no se adsorben en el metal pero tienen afinidad con el agua, entonces son agentes levemente activantes.
- Si no se adsorben en el metal y no tienen afinidad con el agua, entonces no afectan.

Las sustancias orgánicas en suspensión coloidal: Son a menudo, fuertemente adsorbidas en el metal, produciendo una inhibición secundaria. La intensidad de inhibición es un complicado parámetro, difícil de evaluar. La misma está ligada a la concentración de una dada especie en solución, ó adsorbida en la superficie del metal.

Beacom and Riley⁽²⁵⁾ han mostrado por el método de trazas radioactivas que los aditivos actúan inhibiendo la deposición en los picos, y consiguientemente la corriente total de electrodeposición se utiliza en los valles ó recesos superficiales.

Cambian la cinética de nucleación. H. Tarallo and L. Heerman⁽³⁰⁾ señalaban que la tiourea puede promover ó inhibir el proceso de nucleación. Éste proceso ocurre después de un período de inducción el cual depende de la concentración del aditivo. Durante la inhibición pueden existir consecuencias indeseables que se enumeran seguidamente:

1. Envenenamiento superficial, el cual puede inducir un sobrepotencial de reacción.
2. Reducción catódica del metal simultánea con la reducción de la sustancia orgánica utilizada como aditivo. Lo que trae aparejada la disminución de la densidad de corriente parcial para la reducción del metal y por consiguiente la disminución de la eficiencia de reducción. Además ocurre a veces la contaminación del cátodo con restos de molécula orgánica.
3. Modificaciones de la estructura metalográfica, además de cambios en la textura cristalográfica de los depósitos (pueden cambiar propiedades buscadas en el material, por ejemplo dureza o resistencia a la corrosión).

4. Cambios en todos los sobrepotenciales correspondientes al proceso de electrodeposición: a- transferencia de carga, b- de cristalización y c- de caída óhmica.

9.3 Bloqueo

Cuando ocurre la adsorción irreversible de moléculas orgánicas⁽²¹⁾ se produce adsorción bloqueante ó no bloqueante sobre sitios activos de los planos cristalográficos de la superficie. El bloqueo se produce siempre por quimisorción ó adsorción de alta energía según Oniciu y Muresan⁽²¹⁾.

Franklin y Narayanan^(14,15) estudiaron el efecto bloqueante en la electrodeposición de cadmio donde señalaban " se cataliza la electrorreducción del metal, y se incrementa la corriente límite de reducción, compiten la electrodeposición de cadmio con la evolución de hidrógeno y ocurre la reacción de reducción de agua u otras reacciones de las moléculas orgánicas ".

Con referencia al "Bloqueo" E. Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev y Milchev⁽³¹⁾ estudiaron los estadios iniciales de la electrodeposición industrial de cobre, en presencia de un aditivo comercial. Encontraron que los cristales de cobre crecen sobre platino, y sobre tungsteno y que la etapa determinante es la transferencia del electrón a través de la doble capa. No han detectado contribuciones difusionales ó de caída óhmica importantes. Se ha reportado que la acción más importante de éste aditivo consistió en disminuir el j_0 de la reacción, respecto del que existía en ausencia de aditivo, debido a los cambios en la doble capa⁽³¹⁾. Los autores mostraron que la misma cinética de nucleación ocurre en la electrodeposición de mercurio y plata.

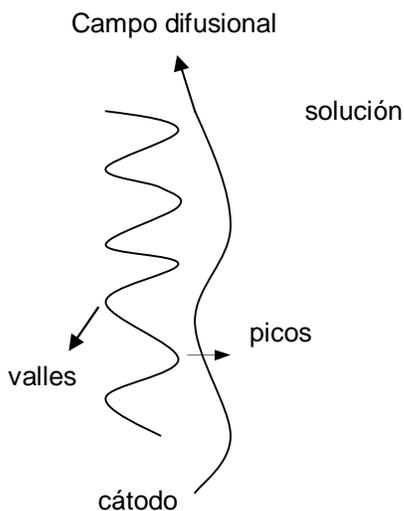
"El aditivo orgánico bloquea los sitios activos sobre la superficie y decrece la velocidad de nucleación en estado estacionario aunque el tamaño crítico de los núcleos de cobre permanece inalterable en presencia de aditivo. La termodinámica de formación de fase no cambia en forma significativa en presencia de aditivo" ⁽³¹⁾.

Roha y Landau⁽³²⁾ relacionaron el transporte de masa de aditivos nivelantes y postularon un modelo de bloqueo.

9.4 Nivelado.

Se define como la reducción progresiva de la rugosidad durante la deposición. Si se considera una superficie con irregularidades, constituida por picos y valles. Este es un fenómeno que ocurre cuando sustancias específicas actúan y se adsorben más en los picos, lugares donde llegan más líneas de corriente y como consecuencia podría quemarse el depósito. A la vez, va ocurriendo la electrodeposición más en los valles que en los picos, y las irregularidades en el perfil superficial van gradualmente desapareciendo, lo cual resulta en superficies más lisas y niveladas.

El fenómeno involucra irregularidades que son en amplitud del orden de los 100 nM. Según Despica⁽²³⁾ existen detallados reviews relacionados con este fenómeno, también denominado "microthrowing power", está relacionado con el electrolito y su poder de penetración. Sobre este tema se han encontrado otras referencias^(20, 21, 25,27,28).



Perfil de la superficie

Sección transversal esquemática que muestra las microrrugosidades del cátodo, con agente nivelante acumulado en los picos, debido a la pequeña distancia que hay dentro de la campo difusional. En cambio la difusión es lenta hacia los valles para mantener el balance de materia teniendo en cuenta el consumo en los picos. Debido a la inhibición en los picos por agregado de aditivo nivelante, allí se ve dificultada la electrodeposición. En cambio al mismo tiempo se produce electrodeposición en los valles.

Según T. C. Franklin ⁽²⁹⁾, los agentes niveladores se adsorben preferencialmente en los picos y actúan inhibiendo la deposición en los mismos. Se establece un gradiente de concentración del inhibidor desde el pico al valle, lo cual favorece la electrodeposición en los valles y la dificulta en los picos. Un ejemplo de aditivo nivelador y abrillantador es la cumarina para la electrodeposición del níquel. Se adsorbe por la formación de dos uniones C-N, e inhibe la deposición del níquel probablemente por una acción de bloqueo. Se remueve de la superficie y se destruye por reducción dando lugar a productos de reacción.

J.J. Kelly, Ch. Tian, and A. West ⁽²²⁾ postularon que la electrodeposición de cobre ocurre mediante el mecanismo de nivelado y mostraron que a bajos potenciales el aditivo polietilenglicol (PEG) y el ión cloruro, se adsorben mediante una interacción aditivo-aditivo. David Schiffrin y colaboradores, indican que los aditivos producen nivelación verdadera ⁽¹⁶⁾ cuando llegan a los picos y producen inhibición de la deposición mejorando la nivelación aunque no completan totalmente la nivelación. Se suele dar como definición de nivelado ó

"micropenetración" a la capacidad de un baño para dar un recubrimiento uniforme con referencia a una escala de rugosidad.

9.5 Refinamiento de grano. En el refinamiento del grano inciden el sobrepotencial y la densidad de corriente aplicada, las sustancias contenidas en la solución como son los aditivos, o las impurezas porque pueden modificar la forma de incorporación de los átomos a la superficie. Existen aditivos que refinan los granos ó cristales de los adiones que se depositan. En todos los casos de abrillantado y/o nivelado existe en la superficie refinamiento de grano^(20, 21). Para el abrillantado es necesario además del refinamiento de cristales, que los mismos estén orientados todos en un determinado plano⁽²¹⁾. Cuando mayor es la densidad de granos precursores, los depósitos tendrán una estructura de grano más fino. En el refinamiento, dos granos originan dos fuentes de cambio que al chocar terminan en una sola línea que conforma el borde de grano. Los factores que promueven la nucleación o la formación de dislocaciones podrían contribuir a la disminución del tamaño de grano. El refinamiento de grano, está determinado básicamente por el número de granos que producen dislocaciones en el depósito. En general, en el refinamiento de grano, no incide el sustrato utilizado en el proceso de electrodeposición. En el caso del "crecimiento en espiral", en el cual los cambios pueden provenir del sustrato no hay incidencia en el refinamiento de grano.

Se citan como sustancias refinadoras de grano para plomo el ligninosulfonato de sodio.

9.6 Corrimiento del potencial catódico^(21, 22) :

Algunos aditivos aumentan y otros disminuyen la polarización catódica. En el caso de los depósitos níquel se utilizan la cumarina, la tiourea y la sacarina. En el caso de la tiourea como el de la cumarina fue demostrado que corren el potencial en el sentido catódico hasta 0.1 V, mientras que la sacarina no tendría efecto apreciable. Se ha mostrado también que la tiourea tiene en algunos casos un efecto depolarizante, por ejemplo en medio de cianuros a

concentraciones de 0,001M y aumenta la polarización catódica a concentraciones mayores.

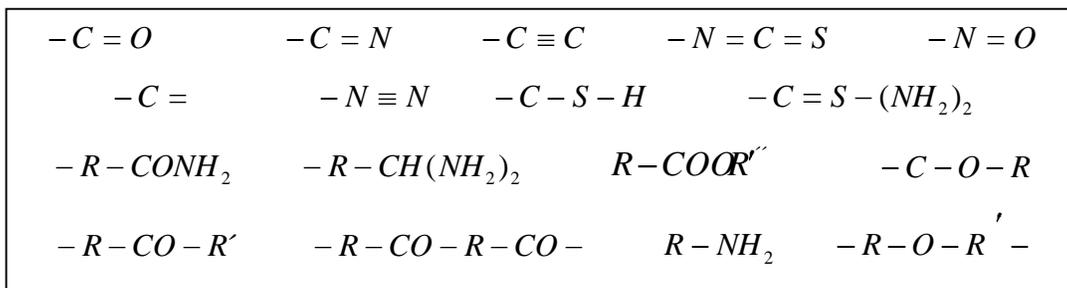
9.7 Sinergismo: Es la acción por la cual dos ó mas aditivos se potencian en un efecto, como podría ser la polarización catódica ⁽²¹⁾. F. J. Barry y Cunnane⁽²²⁾ mostraron el efecto sinérgico de los aditivos y su incidencia en la descarga y los mecanismos de nucleación y crecimiento de estaño sobre electrodos de cobre policristalinos.

10 Estructura de las moléculas de aditivos 1) grupos funcionales 2) fórmulas ^(33,34).

La estructura de las moléculas de aditivos y los grupos funcionales inciden afectando la electrodeposición como se mencionó en los párrafos antepuestos. En el funcionamiento de una molécula de aditivo, tienen influencia variables relacionadas con su constitución y su entorno. Roth, Emil ^(34, 35) publicó dos reviews sin referencias respecto de la "química de los aditivos, su estructura e incidencia en la electrodeposición". Analizó la relación entre la electrodeposición y temas como: la estructura molecular, la hibridización de compuestos orgánicos incluyendo hibridización de orbitales, uniones π , múltiples uniones, energías de unión, longitud, ángulos; tautomería y, resonancia. Éste autor ha discutido los efectos de la naturaleza de las uniones químicas de aditivos orgánicos sobre la electrodeposición incluyendo datos de uniones covalentes y polares.

11 grupos funcionales.

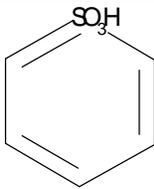
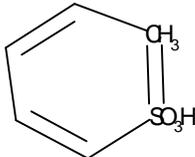
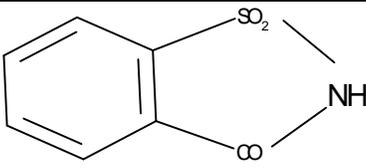
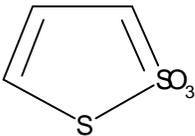
Las moléculas contienen grupos funcionales que aparecen en las fórmulas de los aditivos y se presentan a continuación:

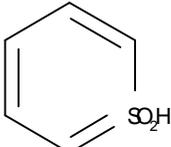


.12 algunas fórmulas típicas

En la tabla 1, se muestran fórmulas de algunos agentes de adición frecuentemente utilizados en las soluciones de electrodeposición.

Tabla 1

Tipos de compuestos	Algunas fórmulas que se mencionan en la bibliografía
Acidos sulfónicos aromáticos Por ej: Acido benceno sulfónico	
Acido Sulfamidas Por ej: ácido toluensulfónico	
Sulfonimidas aromáticas Por ej: sacarina	
Ácidos sulfónicos heterocíclicos Por ej: Ácido tiofeno-2-sulfónico	

<p>Ácido sulfínico aromático Por ej: Ácido benceno sulfínico</p>	
--	--

13 La textura: una característica que puede modificar la calidad de los depósitos⁽¹³⁾.

Éste es un concepto relacionado a las características del depósito (que puede cambiar en presencia ó ausencia de aditivo).

Los depósitos pueden estar libres de la influencia de la estructura del sustrato y adquieren una estructura de grano azarosa. A menudo los cristales desarrollan una orientación preferencial con una definida textura a lo largo de una sección transversal. La textura puede ser expresada en términos de grados de orientación de los granos que constituyen el depósito. La orientación de cada cristal puede ser definido en términos de los ángulos entre sus ejes cristalográficos y las coordenadas de referencia del sistema, (por ejemplo basados en el sustrato). Los factores dominantes en la determinación de la textura son a) el metal de base b) el electrolito (su composición, temperatura, pH) y c) la presencia de sustancias activas - superficie, y d) los aditivos. La textura puede verse por difracción de rayos X, DRX.

14 Ejemplos de crecimientos anormales de bigote de gato ó "whiskers" .

A.R. Despic⁽²³⁾, menciona respecto del fenómeno de crecimiento metálico de whiskers que difiere de las dendritas porque crecen mucho más longitudinalmente que lateralmente, no tienen tendencia a los crecimientos laterales, exhiben un aumento de dos ó tres veces la resistividad eléctrica respecto del metal puro, y una resistencia a la tracción un orden de magnitud mayor que en cristales del metal puro y son a menudo cristales únicos. Un caso típico: es el crecimiento de whiskers de plata, por reducción catódica de soluciones de NO_3Ag 0,3M conteniendo aditivos orgánicos (ácido oleico,

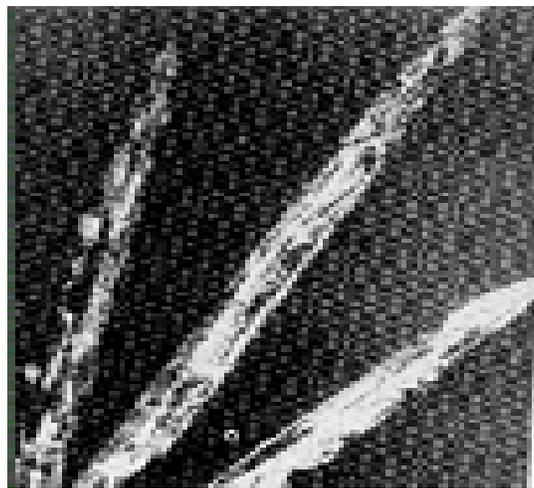
gelatina, albúmina, n- heptil, n-octil y n-nonil alcoholes), ó soluciones envejecidas de NO_3Ag .

Los whiskers de cobre pueden ser crecidos de soluciones que contengan una variedad de aditivos ó iones hidroxilamina en presencia de solución de cloruros.

En el fenómeno de formación de whiskers, existe competitividad entre la aglomeración de moléculas de aditivo que se adsorben y los átomos de metal que se están depositando.

Price, Vermilea y Webb⁽³⁸⁾, dicen que la adsorción ocurre en todos los planos del cristal excepto en uno, allí la deposición de los átomos de metal se ve favorecida y las moléculas de aditivo quedan dentro de la fase metálica.

Éstos autores citan un modelo matemático que relaciona la densidad de corriente j_c con la concentración del aditivo C , la altura del bigote h y el radio r de cada bigote, el área del depósito donde $j_c = f(C, r, h, A)$



El tiempo necesario para la cesación de crecimiento está relacionado con la concentración de aditivo.

14.1 Dendritas: Es otro tipo de crecimiento anormal que tiene la forma de planta petrificada que se forman a altos sobrepotenciales ó altas densidades de corriente.



14.2 Crecimiento en espiral", "tipo tornillo" , "screw dislocation" ⁽⁸⁾.

Los aditivos bloquean el sitio de crecimiento de cristales actuando como agentes que pasivan ó inhiben el sitio lo cual resultará en cualquier caso en depósitos más policristalinos por la formación de las llamadas dislocaciones.

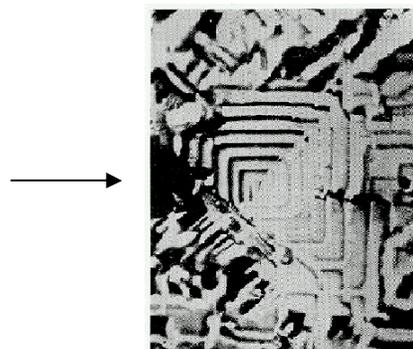
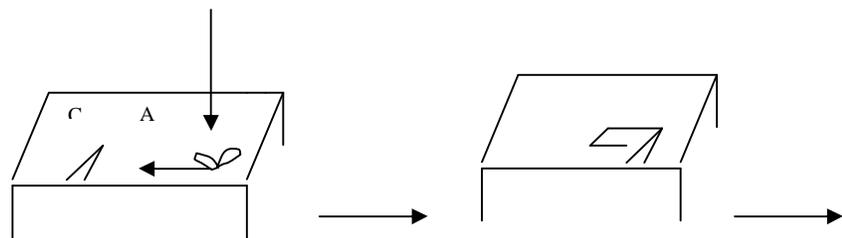


Figura 15. Ejemplo de la denominada dislocación tipo tornillo "screw dislocation".

15. Los aditivos y las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

J. Dini⁽³⁹⁾ da un listado de referencias sobre propiedades mecánicas de recubrimientos, que se refieren a los aditivos y las propiedades mecánicas de los depósitos.

16 Ejemplos de las técnicas utilizadas para analizar soluciones de deposición y las referencias en las que se cuantifican los aditivos, tabla 3. Se incluye el proceso electroless que es

Las técnicas que se mencionan son:

C: Cromatografía P: Polarografía V: Voltametría S: Espectrofotometría

I: Impedancia

Tabla 3

Proceso de deposición	Aditivo	Técnica de análisis
Cobre sulfato ácido	fórmula bajo licencia	V
	fórmula bajo licencia	C
	Tiocarbamol tioalcano sulfonatos	V
	Acido Mercapto propanosulfónico	C
	Tiourea	P
	Tiourea	I
	Polietilenglicol	I
	Sulfuros de poliéter	V
	Sulfonatos de polialcanos	V
	N,N dimetilanilina	I
Pirofosfato de Cobre	Fórmula bajo licencia	V
	Dimercaptotiadiazoles	V
Electroless	Adenina, guanina, sacarina, cumarina	V
	Mercaptobenzotiazoles	V
		P
Oro (Cianuro ácido)	endurecedores con Co y Ni	P
Plomo(Fluoborato)	Sulfonato de Lignina	V
Plomo(Perclorato)	Rodamina B	V

Niquel	Fórmula bajo licencia	C
	Fórmula bajo licencia	P
	Derivados de la piridina	V, S
	Derivados de la piridina	P
	Sacarina	V, S
	Sacarina	C
	Sacarina	P
	Alcoholes acetilénicos	C
	Sulfonamidas aromáticas	
	Agentes humectantes	C
	O-benzaldehido	P
	Acido Sulfónico	
	2 Butino 1, 4 diol	C
	2 Butino 1, 4 diol	I
	Rodamina B, sodio	V
	Sacarina	
	Benceno sulfonato de sodio	I
	Lauril sulfato de sodio	C
Paladio	Hidroquinona	P
Cianuro de plata	Propargil alcohol 2,5- hexano diol	I
Estaño	Fórmula bajo licencia	C
	Fórmula bajo licencia	P
Estaño-Plomo	Fórmula bajo licencia	V, P
Fluoborato	Resorcinol	C
Zinc	Acido benzoico, anisaldehido, vainillina, y otros	C P

Más detalles sobre las técnicas de análisis figuran en el libro sobre electrodeposición "Electrodeposition" de J. Dini⁽³⁹⁾. Capítulo 7. p. 222.

Para analizar los posibles mecanismos de reacción en la electrodeposición⁽³⁾ se emplea la técnica de impedancia. En otras publicaciones se determina la concentración de aditivo mediante la utilización de voltametría cíclica de barrido⁽⁴⁰⁾.

17. Reacciones de la tiourea⁽⁸⁾:

Por sus características con pequeña molécula, la presencia de S y los grupos amino, la tiourea en medio ácido produce efectos significativos que se enumeran:

1-inhibidor en la doble capa

2-incrementa la corriente límite difusional

4-modifica la morfología y la textura de los depósitos

Z. Grubac y S. Brinic et al⁽⁴¹⁾, destacaban el efecto inhibidor de la tiourea hasta cierta concentración y luego decrece. Las moléculas se adsorben verticalmente al hierro vía el átomo de azufre.

Ki-Deok Song, Kwang – Bum Kim et al⁽⁴²⁾, refiriéndose a la acción de la tiourea estudiada con técnica de microbalanza de cristal de cuarzo EQCM decían “actúa como un inhibidor de la evolución de hidrógeno pero a la vez promueve la adsorción de hidrógeno sobre los depósitos de cinc”.

Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch et al⁽⁴³⁾, estudiaron la morfología y el tamaño de grano (de 50nm) de depósitos con corriente pulsante, nanocristalinos de cinc con tiourea y encontraron una concentración óptima de 0,05 g/l a 0,7 g/l, obteniendo depósitos que variaban la orientación cristalina con el sobrepotencial.

M. Metikos et al⁽⁴⁴⁾, sugirieron que la tiourea actúa como un inhibidor hasta una cierta concentración crítica. La misma reduce la disolución de hierro y disminuye la evolución de hidrógeno por bloqueo de la superficie del electrodo.

Conclusiones

1. Es muy importante tratar correctamente la superficie antes de iniciar la electrodeposición. La superficie debe estar limpia y libre de óxidos.

2. Durante el proceso es necesario contar con un laboratorio para analizar y controlar periódicamente los componentes del baño (contenido de metal, pH, buffer, aditivos).

3. La principal característica de la tecnología de producción de cinc en medio ácido es que es más amigable con el medio ambiente. Se produce menor cesión de contaminantes al medio y es una tecnología que no presenta

toxicidad si se realiza correctamente la operación y la disposición final que suele ser sencilla, porque se neutraliza la solución ácida y precipita el cinc.

4. Las soluciones de cloruro tienen alta conductividad y por lo tanto es mayor el ahorro de energía respecto de otras tecnologías.

5. Los depósitos de cinc sin la utilización de aditivos en solución pueden ser oscuros, no adherentes, quemados, por lo tanto no sirven.

6. Se utilizan aditivos en los baños para mejorar los depósitos y conseguir las propiedades buscadas (apariencia, brillo nivelado, dureza). Además aumentan el rango de operación (temperatura utilizada, densidad de corriente, pH ó la posibilidad de utilizar un voltaje mayor).

Los aditivos que se utilizan con fórmula bajo licencia no se conoce cómo funcionan. De ahí la importancia de analizar por qué mecanismo actúan si es por adsorción ó complejación en el proceso de electrodeposición. La acción del aditivo en el proceso de electrodeposición se evalúa cualitativamente mediante las técnicas electroquímicas (voltametría, la voltametría de redisolución, y la EQCM) y técnicas no electroquímicas (SEM, TEM (microscopio electrónico de transmisión), XPS, Difracción de rayos X, que se utilizan a lo largo de los trabajos. Según se sabe de la bibliografía, la tiourea se utiliza como refinador de grano, nivelador y abrillantador.

Referencias

¹ René Winand. Modern Electroplating. Fourth Edition. M. Schlesinger. Chapter 10. 2000.

² Zinc Plating. Revised by A. Sato. ASM Handbook. Vol 5. Surface Finishing. 1996.

³ Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives. Mirkova, L.; Maurin G.; Krastev I.; Tsvetkova C. Journal of Applied Electrochemistry 31, nº. 6, (2001) 647-654.

⁴ Hydrogen absorption during zinc plating on steel. Casanova, T.; Soto, F.; Crousier, J. Corrosion science 39, no. 3 (1997) 529.

⁵ N. V. Parthasaradhy. Practical Electroplating Handbook. 1989.

⁶ Effect of Halides on Zinc Electrodeposits from a Sulfate- based Electrolyte. Y. J. Kwak. Y. G. Kim. Plating and Surface Finishing, 88 no. 8, (2001) 50-53.

-
- ⁷R. Alkire. Symposium on Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling. The Electrochemical Society Meeting, Paris, France (1997).
- ⁸ Schneider. Steve. Plating and Surface Finishing. 89(2001) 58.
- ³F. Ganne. C. Cachet. R. Wiart. E. Chauveau and J. Petitjean. J. Electrochem. Soc, 30 (2000). 665.
- ⁹Jingxian Yu, Yongyan Chen, Hanxi Yang, and Qing'an Huang. J. Electrochem. Soc. 146(1999) 1789.
- ¹⁰C.A. Loto and I. Olejford. Corrosion prevention & control. Dec 1992.
- ¹¹D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis. Trans IMF. 79 (2001).107.
- ¹²M. Sanchez Cruz, F. Alonso, J. M. Palacios. Journal of Applied Electrochemistry 23, (1993) 364.
- ¹³René Winand. Electrocrystallization. "Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition", Process Metallurgy . Ed. Elsevier. 1984.
- ¹⁴René Winand. Electrochimica Acta. 39 (1994)1091.
- ¹⁵N.V. Mandich. H. Geduld. Metal Finishing.100. 2002.
- ¹⁶T.Rogers, M.J. Ware and Fellows. J. Electrochem. Soc.107 (1960)677.
- ¹⁷C. Madore, P. Agarwal, and D. Landolt. J. Electrochem. Soc., 145(1998)1561.
- ¹⁸J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia and N. Spyrellis Trans. I. M. F. 74(1996)55.
- ¹⁹Franklin and Narayanan. J. Electrochem. Soc.143(1996)2759.
- ²⁰Franklin and Narayanan. J. Electrochem. Soc.144(1997)3064.
- ²¹Simon N. Port, Sarah L. Horswell, Rasmita Raval, and David Schiffrin. Langmuir, 12 (1996). 5934.
- ²²Trejo Gil e Ignacio Gonzalez. J. Electrochem. Soc, 142.(1995)3404.
- ²³D. Llao, D. R. Gabe and G. D. Wilcox. Plating and Surface Finishing. August 1998.
- ²⁴N. V. Parthasaradhy. Practical Electroplating Handbook. Prentice Hall. 1988.
- ²⁵"Modern Electroplating". Fourth Edition. Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic. John Wiley and Sons, Inc. 2000.
- ²⁶L. Oniciu and L. Muresan, Journal of Applied Electrochemistry 21, (1991)565.
- ²⁷James J. Kelly. Chunyan Tian , and Alan West. Journal of Electrochemical Society. 146(1999)2540.
- ²⁸Despic, Aleksandar. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol 7, Plenum. New York. (1983), Ch. Electrodeposition, pag. 500.
- ²⁹J. Barry, V. J. Cunnane. J. Journal of Electroanalytical Chemistry. 537 (2002)151-163.
- ³⁰S. E.Beacom and B.J.Riley, "Tracer Follows Lever in Electroplating Bath ", Nucleonics, 18, N° 5, 82 (May 1960).
- ³¹Liana Muresan, Liviu Oniciu, Michel Froment and Georges Maurin. Electrochimica Acta 37 (1992) 2249.
- ³²J. Korita. Principles of electrochemistry. JohnWiley and Sons, 2nd ed. 1993.
- ³³"A. C. Fischer. Electrode Dynamics". Oxford Science Publications. 1996
- ³⁴T. C. Franklin. Surface and Coatings Technology. 30 (1987) 415.
- ³⁵Tarallo and L. Heerman. Influence of tiourea on the nucleation of copper on polycrystalline platinum. J. Electrochem. Soc, 29, 585-591 (1999).
- ³⁶Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev and Milchev. Electrochimica Acta. (1993) 2455.

³⁷Roha, D. Landau, U. Mass transport of Leveling agents in Plating: Steady- State Model for blocking additives. Journal of the Electrochemical Society. Mar 01-1990-Vol. 137-N°3-824.

³⁸Roth, Emil. Galvanotechnik 1991, 82 (2) 454- 463.

³⁹Roth, Emil. Galvanotechnik 1990, 81 (11), 3860- 72.

⁴⁰O.Kardos y D.G.Foulke: "Aplications of Mass transfer Theory: Electrodeposition on small scale Profiles", en P.Delahay y C Tobias,eds., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol 2, 1962, p. 145.

⁴¹Jingxian Yu, Yongyan Chen, Hanxi Yang, and Qing´ an Huang. J. Electrochem. Soc, 146 (1999) 1789.

⁴² S. Rajendran, V.N. Loganathan, S. Bharathi, C. Krishna & K.R. Anandakumaran-Nair, Lucas-TVS, Madras, India . AESF SURF / FIN "96" Symposium.

⁴³ P.B.Price, D.A. Vermilyea, and M. B. Webb, Acta Metal. 6, 524 (1958).

⁴⁴ Jack W. Dini. "Electrodeposition" . Chap 5th. P. 136. 1993.

⁴⁵ C. Ogden . J. Electrochem.Soc.,125, (1978)194.

⁴⁶Z. Grubac y S. Brinic, Journal of Applied Electrochemistry Volume 26, Number 4 / April, 1996.

⁴⁷Ki-Deok Song, Kwang-Bum Kim, Seong-Ho Han and Hongkee Lee.

Electrochem. Solid-State Lett., Volume 7, Issue 2, pp. C20-C24 (2004).

⁴⁸K.H.Yousef. C. C. Koch et al, J. Electrochem. Soc., Volume 151, Issue 2, pp. C103-C111 (2004).

⁴⁹M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Gruba and S. Brinic, Journal of Applied Electrochemistry Volume 26, Number 4 / April, 1996

Referencias que aluden a las técnicas para el análisis de baños o soluciones de deposición⁽³⁹⁾

⁵⁰ G. L Fisher and P. J. Pellegrino, "The use of Cyclic Pulse Voltametric Stripping for acid Coper Plating bath Analysis", Plating & Surface Finishing, 75, 88 (jun 1988)

⁵¹ G. L Fisher, " CPVS Analysis of Acid Copper Plating bath used for Printed Wiring Boards", Proceedings SUR/FIN 88, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1989)

⁵² W. O. Freitag and M.R. Manning, " Analysis of additives in Acid Copper bath by Cyclic voltametry" Proceedings SUR/FIN 88, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1989)

⁵³ D.Engelhaupt and Canright, "Additives analysis in PWB Acid Copper and Solder by Solder Plating Processes" Proceedings SUR/FIN 84, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1984)

⁵⁴ J. Van Puymbroeck and j. VanHumbecck, " Voltametric method for the Control of hr activity of additives in Acid Copper Electrolytes Proceedings SUR/FIN 88, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1988)

⁵⁵ R, Gluzman, "Control of Production Copper Electroplating bath Using Cyclic Voltametric Stripping Analysis" Trans. Inst. Metal Finishing, 63,134 (1985)

⁵⁶ S. Heberling, D. Campbell and S. Carson, "On Line Measurement and Control of Organic Additives in Acid Copper Bath Using Liquid Chromatography", Proceedings SUR/FIN 89 American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1989)

⁵⁷ J. Reid, "An HPLC Study of Acid Copper Brightener Properties", PC Fab 10, 65 (Nov 1987)

-
- ⁵⁸ P. Jandik W. R. Jones B.J.Wildman, J. Krol and A. L Heckenberg, " Liquid Cromatographic method for Monitoring of Plating Bath Used in Manufacturing of PC Boards", Proceedings SUR/FIN 88, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1989)
- ⁵⁹ S.S. Heberling, D. Campbell and S. Carson, "Monitoring Acid Copper Plating Bath", PC Fab 12, 72 (August 1989)
- ⁶⁰ W. O. Freitag, C.Ogden, D. Tench and J. White "Determination of the individual Additive Components Acid Copper Plating Bath", Plating & Surface Finishing, 70, 55 (Oct 1983)
- ⁶¹ D.A. Zalko and) W. O. Freitag " Analysis of Organic Components in Copper Plating Bath", Proceedings SUR/FIN 83, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1983).
- ⁶² J. C. Farmer and W. D. Bonivert, "Impedance probe for Measuring Organic Additives in Electroplating Bath", Plating & Surface Finishing, 76, 56 (Aug 1989)
- ⁶³ M.Grall, G. Durand and J.M.Couret, "Cyclic Voltametric determinations of brighteners Concentration in Acid Copper Brighteners" Proceedings SUR/FIN 89, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1989)
- ⁶⁴ S. A. Edwards and J Reid, "Chromatographics Studies and Monitoring of Acid Copper Brighteners" " Proceedings SUR/FIN 89, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1989)
- ⁶⁵ M. L. Rothstein, W. M. Peterson and H. Siegeman, "Polarographic Methods of Analyzing Plating Bath", Plating & Surface Finishing, 68, 78 (June 1981)
- ⁶⁶ Y. Okinaka, "Electroanalytical Methods for Research and Development in Electroplating", Plating & Surface Finishing, 72, 34 (Oct 1985)
- ⁶⁷ J. C. Farmer, "Underpotential Deposition of Copper on Gold and the Effects of Tiourea Studied by AC Impedance", J.Electrochem. Soc., 132, 2640 (1985)
- ⁶⁸ J. D. Reid and A.P. David, "Effects of Polyethylene Glicol on the Electrochemical Characteristics of Copper Cathodes in an Acid Copper Medium" Plating & Surface Finishing, 74, 66 (Jan 1987).
- ⁶⁹ G. Bush, "The Use of "Cyclic Voltametric Stripping for determinations of Additive Concentration in Copper Plating Bath", Proceedings SUR/FIN 83, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (1983).
- ⁷⁰ Ogden, D. Tench" On the Mechanism of Electrodeposition in the Dimercaptothiazole Cobre Pyrophosphate System" ", J. Electrochem. Soc., 128, 539 (1981)
- ⁷¹ B. Lowry, C. Ogden, D. Tench and J. White," Production Implementation of Controls for Copper Pyrophosphate Circuit Board Plating bath, "Plating & Surface Finishing, 70, 70 (Set 1983).
- ⁷² M. Jawitz, C Ogden D. Tench and R. Thompson, "Optimization of Copper Pyrophosphate Circuit Board Plating Bath at High Additive Concentations", Plating & Surface Finishing, 71, 58 (Jan 1984).
- ⁷³ C. Ogden, D. Tench and R. Thompson, " Cyclic Voltammetric Stripping Analysis of Copper Plating Bath", Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, Y. H. Warren, Editor, Elsevier (1984).
- ⁷⁴ M. Paunovic and R. Arndt, "The Effect of Some Additives on Electroless Copper Deposition", J. Electrochem. Soc., 130, 794 (1983).
- ⁷⁵ M. L. Rothstein, "Control of Plating Chemistry by Voltammetric Techniques", Plating & Surface Finishing, 71, 36 (Nov 1984).
- ⁷⁶ L.E. Fosdick. "Electroless Plating Bath Analysis Using Voltammetric Techniques",Proceedings Second AES, American Electroplaters and Surface Finishers Soc, Orlando (Feb 1984).

-
- ⁷⁷ R. Haak and D. Tench, "Polarographic Analysis of Hard Gold Plating Bath",
⁷⁸ *Plating & Surface Finishing*, 73, 72 (June 1986).
- ⁷⁹ D.M. Hembree, Jr "Linear Sweep Voltammetry to Determine Lignin Sulfonate in Lead
Plating Bath", *Plating & Surface Finishing*, 73, 54 (Nov 1986).
- ⁸⁰ J. C. Farmer and R. H. Muller "Effect of Rhodamine B on the Electrodeposition of
Lead on Copper" , *J. Electrochem. Soc.*, 132, 313 (1985).
- ⁸¹ J. J. Reiss. L. Ashley and S. K. Bohra " Analysis of Plating Bath by Differential Pulse
Polarography", *Proceedings SUR/FIN 83, American Electroplaters and Surface
Finishers Soc.* (1983).
- ⁸² D. Crotty and K. Bagnall, "Analysis Methods for Zinc Plating Brighteners", *Plating &
Surface Finishing*, 75, 52 (Nov 1988)
- ⁸³ W. G. Ward, " Analysis of Nickel Plating Solutions" *Proceedings SUR/FIN 89,
American Electroplaters and Surface Finishers Soc.* (1989)
- ⁸⁴ M. Carano and W. Ward "Determination of Pyridine Based Leveling Compounds in
Nickel Electroplating Bath by Diferential Pulse Polarography" *Plating & Surface
Finishing*, 71, 54 (Nov 1984)
- ⁸⁵ C. J. Bocker and Th. Bolch," Nickel Electroforming Some Aspects for Process
Control" *Proceeding AES International Symposium on Electroforming/ Deposition
Forming, Los Angeles, CA.* (March 1983)
- ⁸⁶ P. Jandik, A.Heckenberg, R. L. Lancione, and Kahler,"Applications of a Photodiode
Array UV Detector to Chromatographic Analysis of Organic Additives in Plating
Solutions" *Proceedings AESF, Analytical Methods Symposium, American
Electroplaters and Surface Finishers Soc. Orlando, FL* (Jan 1988)
- ⁸⁷ Palus, The Determination of Plating Bath Additives Using HPLC and Electrochemical
Techniques" *Proceedings SUR/FIN 89, American Electroplaters and Surface Finishers
Soc.* (1989)
- ⁸⁸ K.Haak, "Ion Chromatography in the Electroplating Industry", *Plating & Surface
Finishing*, 70, 34 (Set 1983)
- ⁸⁹ F. Chassaong, M. Joussellin and R. Wiart,"The Kinetics of Nickel Electrodeposition
Inhibition by adsorbed Hydrogen and Anions", *J. Electroanal. Chem.*, 157, 75 (1983)
- ⁹⁰ J. C. Farmer and H. R. Johnson, "Application of Dynamic Impedance Measurements
for Adsorbed Plating Additives", *Plating & Surface Finishing*, 72, 60 (Set 1985)
- ⁹¹ J. P. G. Farr and Ashirv, "Electrode Impedance and the Effect of Additives on the
Electrodeposition of Silver" *Trans. Inst. Metal Finishing*, 64, 137, 1986
- ⁹² W. G. Ward, A.L. Johnson, S. Morse and Winterrowd," HPLC Analysis of Additives in
Bright Acid Tin Plating Solutions", *PC Fab 10, 65* (Nov 1987) *Proceedings AESF,
Analytical Methods Symposium, American Electroplaters and Surface Finishers Soc.
Orlando, FL* (Jan 1988)
- ⁹³ P. Bratin, M. Kerman and R. Gluzman, "Recent Developments in CVS Analysis of
Plating Solution", *Proceedings SUR/FIN 87, American Electroplaters and Surface
Finishers Soc. Orlando.* (1987)
- ⁹⁴ R. L. Summers, "Differential Pulse Polarography of organic Additives in Acid Tin and
Bright Tin- Lead Plating bath", *Proceedings SUR/FIN 83, American Electroplaters
and Surface Finishers Soc. Orlando.* (1983)
- ⁹⁵ H. F. Bell, "Applications of Pulse Polarography", *Proceedings Fourth Plating in the
Electronics Industry Symposium, American Electroplaters and Surface Finishers
Soc. Orlando.* (1973)
- ⁹⁶ Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. ZA Mahmud -
2010 http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf.

-
- ⁹⁷ Mahmud, Z; Gordillo, G.; Gassa, L.; Ventura D'Alkaine, C. Control por EIS del aditivo tiourea contenido en la solución de electrodeposición de cinc de uso industrial. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd1-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00013.
- ⁹⁸ 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