

TEORIA DE LA ELECTRODEPOSICION DE METALES
PARAMETROS QUE CONTROLAN DICHA DEPOSICION Y
CONTROL DE CALIDAD DE LOS ELECTRODEPOSITOS
METALICOS OBTENIDOS

Enrique Julve *

INTRODUCCION

De entre los procesos industriales incluidos dentro de la disciplina electroquímica, uno de los más interesantes, tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista práctico, es el denominado "electrodeposición de metales".

En el conocimiento de la electrodeposición de metales, además de la electroquímica, intervienen de modo directo o indirecto, la metalurgia (para conocer el estado del metal-base a ser tratado mediante esa técnica), la cristalografía (para poder conocer el tipo de monocristal y de policristal que se va formando y la orientación de sus caras), la ingeniería química (para conocer los balances de energía, la transferencia de materia a gran escala, los materiales a usar, etc.), la física (en sus partes mecánicas y electricidad), la química orgánica (pa-

* Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra (ESPAÑA).

Asesor de la Gcstellschaft für Technische Zusammenarbeits (GTZ) en el Proyecto peruano-alemán entre ITINTEC-Pontificia Universidad Católica del Perú-GTZ para la Prevención de la Corrosión.

ra la preparación de los aditivos a usar en los electrolitos durante el proceso de la electrodeposición de los metales), la química analítica (ya que deberemos conocer la concentración de los componentes de los baños galvánicos que va variando con el tiempo), la química inorgánica, etc.

No es de extrañar, pues, que el conocimiento de esta técnica, en que tantas disciplinas inciden a la vez, sea tarea árdua y difícil y exija un duro y constante esfuerzo por parte del estudioso o investigador que quiera estar al día en este campo.

Con objeto de ofrecer una visión lo más completa posible de esta técnica, es preciso comenzar hablando de la electroquímica, ciencia de la que deriva.

A la Electroquímica podemos diferenciarla en dos grandes ramas: la Electroquímica Iónica y la Electroquímica Electródica, ambas perfectamente diferenciadas. Pues bien, cuando nosotros estudiamos la "electrodeposición de un metal", nos vemos obligados a conocer ambas ramas en toda su extensión para poder explicar los fenómenos que en esta técnica intervienen.

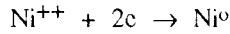
En efecto, debemos conocer la Iónica, para poder explicar la composición de los iones que forman el electrolito, la interacción ion-ion y la interacción ion-disolvente. Por otra parte, debemos conocer la Electroquímica Electródica para poder explicar los fenómenos que tienen lugar en los electrodos cátodo y ánodo, es decir, para poder conocer los procesos catódicos y anódicos, que constituyen la espina dorsal de esta técnica.

Vamos a referirnos seguidamente, para centrar la temática, a cada uno de estos procesos: anódico y catódico.

En la *región anódica* del electrolito donde se realiza la electrólisis se produce una *oxidación*, es decir, una cesión de electrones. Si el proceso es una electrodeposición de níquel, en esta región, el ánodo (constituido por metal níquel) se oxida y se disuelve, dando lugar a iones Ni^{++} y cediendo 2 electrones, según la siguiente reacción:



En la *región catódica* del electrolito, por el contrario, se produce una *reducción*, es decir, una captación de electrones por parte de los iones Ni^{++} que están en esa región, pasando a convertirse en metal níquel, según la reacción:



Una vez sentados estos principios fundamentales, vamos a ver cómo se electrodeposita un metal.

A grandes rasgos, el proceso de la electrodeposición de un metal consiste en que mediante el paso de la corriente eléctrica continua a través de una solución que contiene primordialmente iones de un metal, se produce en uno de los dos electrodos en contacto con la solución, llamado "cátodo", la descarga de dicho metal, al propio tiempo que en el otro electrodo, llamado "ánodo" (constituido por el metal a depositar) se produce la disolución parcial del mismo.

El dispositivo necesario para llevar a término este proceso se expone en la Figura 1.

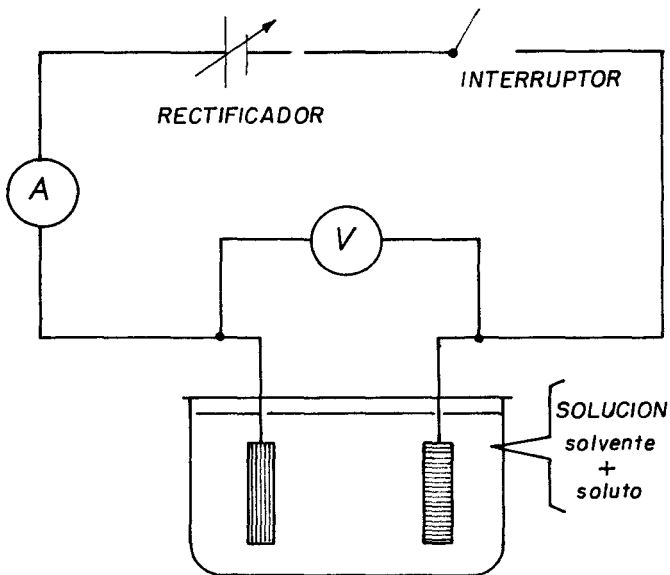


Figura 1

2. ETAPAS EN EL PROCESO DE LA ELECTRODEPOSICION DE UN METAL

¿Cómo se produce la descarga y consiguiente deposición de un metal?

Para responder a esta pregunta deberemos examinar a fondo: el fenómeno de la descarga de iones, las etapas que intervienen en la deposición de un metal, la construcción del edificio cristalino correspondiente y los fenómenos asociados a alguna o algunas de esas etapas, como la polarización, la sobretensión y la existencia de la "doble capa" eléctrica.

2.1 Descarga de iones

Las soluciones-electrólito o baños utilizados en la electrodeposición de metales contienen el metal en forma iónica. Ahora bien, los iones no son necesariamente *iones simples*, como es el caso de los baños de níquelar, en que existe el ion Ni^{++} rodeado de una capa de solvatación (es decir de moléculas de agua), sino que pueden ser *iones complejos*, como ocurre en los baños de cobreado-alcálico-cianurados, o en los baños de cincado o de plateado, en los cuales se hallan presentes los iones metálicos en forma de cupro-cianuro: $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, tetracianuro de cinc: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ y argentocianuro: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, respectivamente.

Sin embargo, fuere cual fuere la forma bajo la cual se hallan presentes los iones metálicos en la solución-electrólito, cuando se aplica un potencial a los dos electrodos sumergidos en la misma y una vez alcanzado el potencial mínimo para que ocurra el proceso electrolítico (denominado "potencial de descarga"), los iones cargados eléctricamente se ponen en marcha hacia uno de los electrodos.

Los iones metálicos cargados positivamente (cationes), con su envoltura de moléculas de agua, se dirigen (emigran) hacia el polo negativo de la corriente (cátodo) y los iones cargados negativamente (aniones) se mueven hacia el polo positivo de la corriente (ánodo), transportando de este modo la corriente eléctrica.

En estos electrodos, positivo y negativo, y por el paso de la corriente eléctrica se producen fenómenos electroquímicos de oxidación (en el ánodo) y de reducción (en el cátodo), ligados ambos fenómenos a una variación de la valencia, es decir, del número de electrones-valencia libres.

2.2 Etapas en el proceso de la deposición metálica y fenómenos asociados

Desde que se produce la descarga del ión metálico hasta que se forma el primer monocristal y éste inicia su crecimiento, se pueden distinguir cinco etapas, algunas de ellas simultáneas. Estas etapas son:

- (a) Migración del ion.
- (b) Adsorción del ion sobre la superficie metálica catódica, como un "ad-ion".
- (c) Difusión o deshidratación del "ad-ion" a través de esa superficie.
- (d) Descarga del ion, y
- (e) Electrocrystalización.

La etapa (d) está ligada, como sub-etapa, a la (b) y la (c).

(a) *Migración*: En esta etapa, parcialmente considerada, el ion, con su envoltura de hidratación y cargado eléctricamente, emigra desde el seno del electrolito (zona central) hasta la región catódica, donde, a través de la "doble capa" irá a la superficie metálica catódica.

En esa marcha, en el sentido del campo eléctrico, los iones sufrirán una serie de interacciones:

- se verán frenados por la presencia inmediata de iones del mismo signo.
- se verán acelerados por la presencia de iones de sentido contrario.
- podrán chocar con los anteriores bajo determinadas circunstancias, y
- por último, serán también frenados consecutivamente por las moléculas de agua, disolvente en gran exceso dentro de la solución -electrolito, y poseyendo estructura de dipolo (tripolo o cuadrupolo) cargado eléctricamente.

Para ilustrar esta etapa y los fenómenos que en ella intervienen, vamos a considerar lo que ocurre con uno de los baños electrolíticos más sencillos: el baño de cobreado ácido. En este baño se hallan presentes los iones: SO_4^{2-} , Cu^{++} e H^+ , procedentes de la disolución parcial o total del CuSO_4 y del H_2SO_4 , componentes iniciales del electrolito.

Al establecer una diferencia de potencial entre los electrodos e iniciarse el proceso electrolítico, los iones se dirigen por migración hacia los respectivos electrodos positivo o negativo. Esta *migración* no se realiza con la misma velocidad para todos los iones, dependiendo principalmente de la "velocidad relativa" de cada ion o "movilidad", velocidad que contribuye a la llamada "conductividad iónica".

En el caso de los iones SO_4^{2-} y Cu^{++} , presentes en el baño considerado, las "velocidades relativas" de ambos iones son diferentes, estando en una relación 5/3. Ello implica que, mientras los iones SO_4^{2-} transportan 5/8 de la corriente, los iones Cu^{++} en el mismo espacio de tiempo solamente transportan 3/8. Por este motivo, de cada 8 g de Cu que debieran depositarse en un momento determinado, sólo lo harán 3 g, ya que los restantes están todavía transportándose.

Al existir este déficit, que se va acumulando, la concentración de la zona que rodea al cátodo se irá empobreciendo cada vez más en iones Cu^{++} , corriéndose el riesgo de que el proceso se detenga. Ahora bien, antes de que ese momento pueda llegar, se produce el fenómeno espontáneo de la *difusión*, en virtud precisamente de esa diferencia de concentración de metales existente entre el seno del electrolito y la zona catódica. Los iones del seno del electrolito, y especialmente los de la capa adyacente a la capa catódica, comienzan a difundir dentro de esa capa, ayudando a esa difusión la agitación mecánica del electrolito, al propio tiempo que la *convección*, movimiento ascendente producido por la disminución de la densidad de la capa catódica.

Ligado al fenómeno de la difusión está la denominada "*polarización de concentración*" (medida por la "sobretensión de concentración"), que la imposibilita bajo ciertas condiciones. Ligada, a su vez, a la descarga iónica está la *polarización química*, producida cuando los productos de la electrólisis tienden a reconstruir su forma química inicial, tanto en el cátodo (polarización catódica) como en el ánodo (polarización anódica), implicando una resistencia al paso de la corriente eléctrica y como consecuencia, un menor rendimiento de corriente.

Otro factor a considerar en el proceso de la electrodeposición, especialmente para ciertos metales, es la llamada "*sobretensión de hidrógeno*" (exceso de tensión eléctrica o potencial que hay que aplicar para depositar H_2 sobre un determinado metal), sobretensión íntimamente relacionada con la superficie metálica sobre la que se depositará y con la densidad de corriente aplicada. Ligada a esta sobretensión de hidrógeno y al proceso de paso de los iones a través de la "doble capa" eléctrica está la llamada "*polarización de activación*" (medida por la "sobretensión de activación").

Para explicar e interpretar los fenómenos que se producen en la interfase metal-disolución, denominada "*doble capa eléctrica*", se han formulado varias hipótesis, la primera de las cuales se debe a *Quincke* y *Helmholtz*.

Para la interpretación de esos fenómenos, *Quincke* y *Helmholtz* se basaron en la idea de que las cargas positivas y negativas presentes en la indicada

interfase, están ordenadas *rígidamente* en capas paralelas opuestas una a otra, como si se tratara de un condensador (Figura 2. a).

Gouy y Chapman estimaron esta explicación excesivamente simple, ya que en ella no se tenía en cuenta el movimiento térmico de los iones. Supusieron que la agitación térmica destruiría el orden rígido de los iones en la "interfase" metal-disolución, por lo que tuvieron que sugerir una doble capa *difusa* en la que las cargas eléctricas no están pegadas a la superficie del metal, sino que formarán una especie de nube iónica (Figura 2. b).

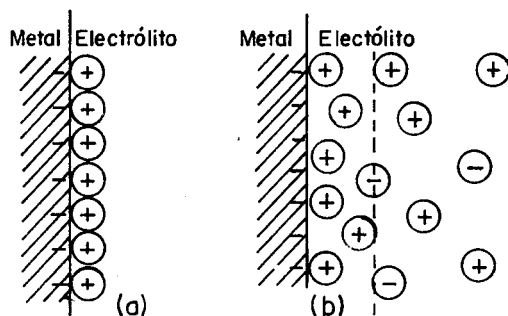


Figura 2. Distribución de las capas eléctricas en la doble capa eléctrica: (a) en la doble capa rígida de Helmholtz; (b) en la doble capa difusa de Gouy-Chapman.

Stern y Graham, posteriormente, introdujeron modificaciones en el modelo de Gouy-Chapman en el sentido de considerar las dimensiones finitas de los iones y la presencia de los iones solvatados y desolvatados que hacen posible la existencia de dos capas, la conocida como "capa interna de Helmholtz" (debida a fuerzas de adsorción) y la conocida como "capa externa de Helmholtz" (debida a fuerzas electrostáticas), capas que juegan un importante papel en las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la vecindad de la "interfase" (Figura 3).

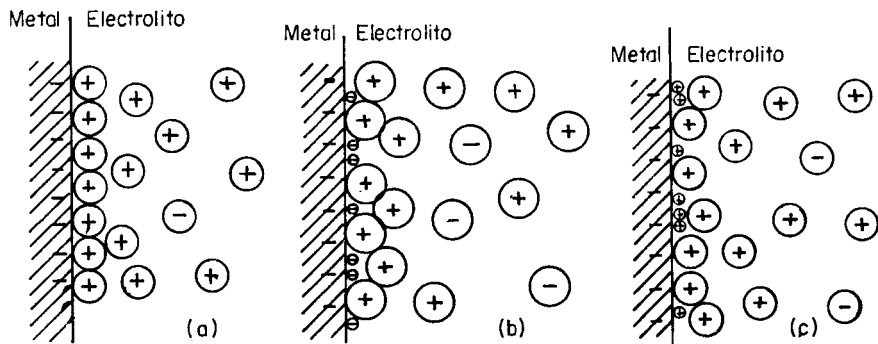


Figura 3. Distribución de las cargas eléctricas en la doble capa eléctrica de Stern: (a) atracción electrostática de los iones colvatados; (b) adsorción de iones del mismo signo que la superficie metálica; (c) adsorción de iones de distinto signo que la superficie metálica.

Una representación esquemática completa de la "doble capa eléctrica" en el electrolito tal como nosotros la consideramos, con indicación del "plano interno" o "capa interna" (A) de Helmholtz y del "plano externo" o "capa externa" (B) de Helmholtz, se da en la Figura 4.

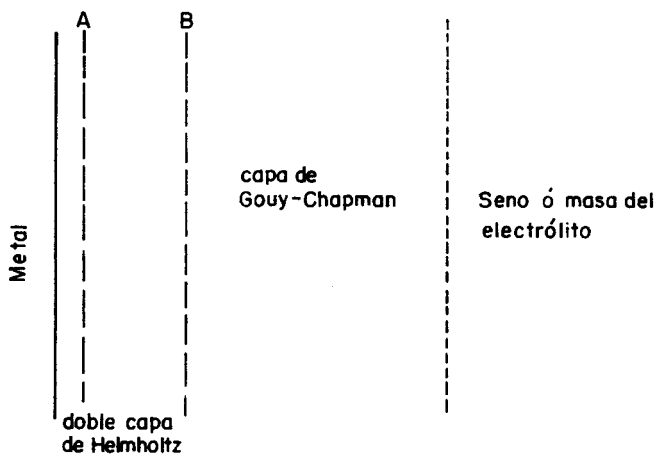


Figura 4. Representación esquemática de la doble capa eléctrica; A: Plano interno de Helmholtz, B: plano externo de Helmholtz.

Prosiguiendo con la descripción de este proceso por etapas, una vez que ha llegado el ion metálico con su capa de solvatación a la zona catódica correspondiente a la "doble capa" eléctrica, tiene lugar la etapa de la *deposición* de ese ion metálico, etapa que, en realidad, comprende dos sub-etapas: la "*adsorción* del ion sobre la superficie y *electronación*", y la "*difusión* o *deshidratación* del ad-ion", que vamos a considerar.

(b) *Adsorción del ion y electronación*: En esta etapa (o sub-etapa de la *deposición*), el catión (con su envoltura de moléculas de agua), recién llegado al plano exterior de la capa de Helmholtz, atraviesa la interfase electrodo-disolución, mediante una reacción de "transferencia de carga", produciéndose la "electronación", es decir el paso de uno o varios electrones, según cual sea la carga del ion, desde el cátodo al catión, mediante "efecto túnel". El ion, neutralizado, y ya en el plano interno de la capa de Helmholtz, se posa o adhiere sobre la superficie del cátodo, pero sólo se incorporará plenamente al retículo cristalino de ese cátodo cuando previamente haya perdido el agua de hidratación que lo rodea, es decir, que haya habido deformación del complejo ion-agua.

(c) *Difusión o deshidratación del ad-ion*: En esta fase, el ad-ion, para poderse incorporar plenamente en la red metálica del cátodo donde se ha absorbido, inicia una *difusión* a través de esa superficie metálica, recorriendo (según haya sido el tránsito de paso del plano externo de la *doble capa* de Helmholtz al plano interno de esa doble capa) distintos puntos de la misma: escalón, borde escalón, vacante de escalón, vacante de red (hoyo) (Figura 5). Durante ese recorrido el "ad-ion" va perdiendo las moléculas de agua de hidratación, llegando a un punto de mínima energía superficial o interfacial, donde se descargará (Figura 6).

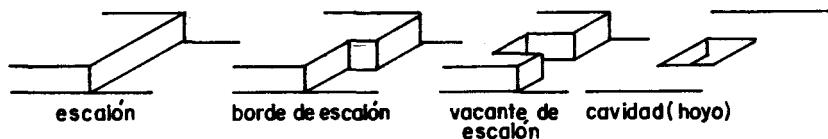


Figura 5. Irregularidades que pueden existir en la superficie catódica.

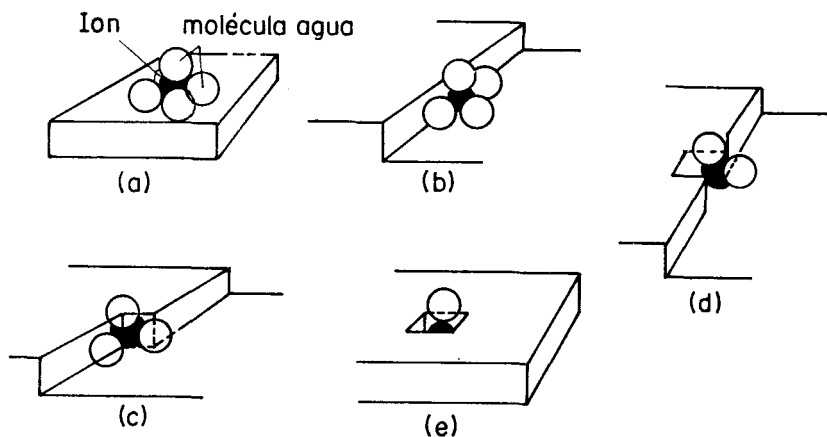


Figura 6. Esquemas de los modos posibles de deshidratación del ad-ion en diferentes lugares de la superficie del cátodo: (a) en superficie plano, (b) en un eslabón de la superficie, (c) en un borde de un eslabón, (d) en una de escalón, (e) en una cavidad (hoyo) de la superficie.

(d) *Descarga del ion:* En esta cuarta etapa, que puede ser simultánea con las dos anteriores, el *ad-ion*, ya sin su envoltura de solvatación, tomará electrones de la superficie del cátodo metálico (electronación), y pasará a átomo metálico mediante "efecto túnel", incorporándose a la red del cátodo.

Un esquema global de estas etapas, desde la llegada del ion solvatado del seno del electrolito a la zona de deshidratación y de allí a la zona de transferencia e incorporación a la red del cátodo metálico, se ofrece en la Figura 7.

De acuerdo con algunas teorías, estos átomos metálicos se descargan en el cátodo de una forma aleatoria (según se encuentren, por azar, en el plazo externo de la doble de Helmholtz enfrente de un escalón, de un borde escalón o de un hoyo o vacante de red).

Por tanto, si se descargan de una manera aleatoria, no existirá orientación; pero luego, según esas teorías, se re-arreglarán esas formas amorfas y se convertirán en cristales. De acuerdo con otras teorías, estos átomos se descargan preferentemente en aquellos puntos del cátodo metálico donde se les necesita para fabricar o formar cristales.

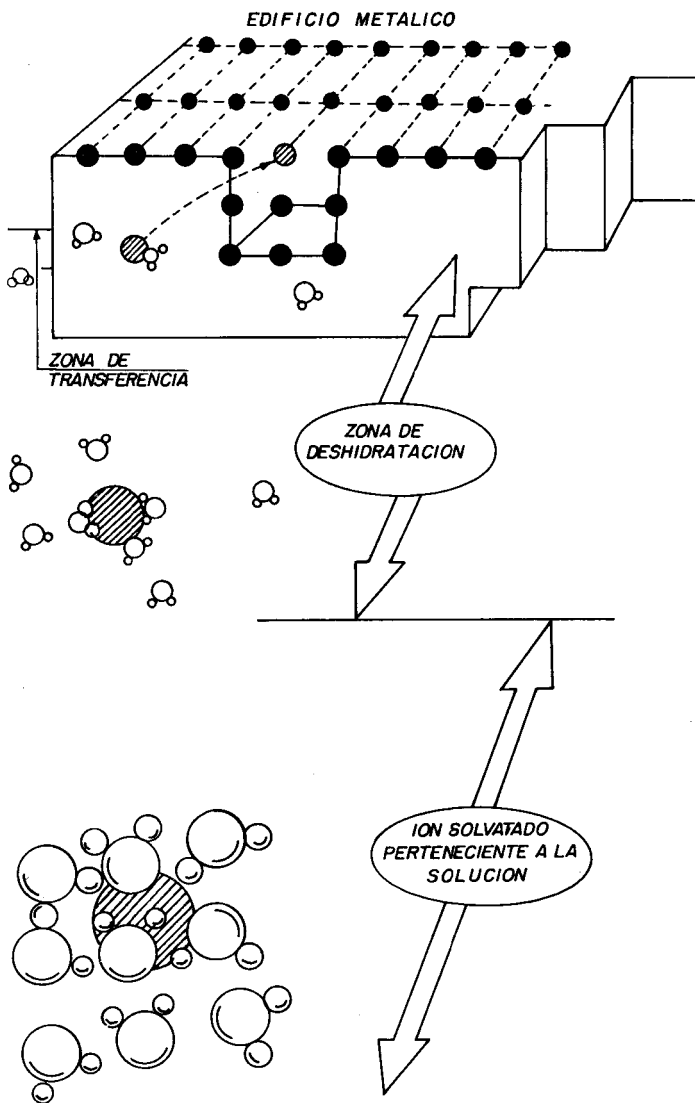


Figura 7

Existe asimismo evidencia de que, en algunos casos, el potencial crece hasta que, de manera brusca, se deposita toda una capa de átomos con una orientación propia que puede o no coincidir con la orientación de los cristales ya existentes.

(e) *Electrocristalización*: Esta es la quinta y última etapa del proceso de la electrodeposición de un metal.

Desde el punto de vista cinético, el proceso que controla la velocidad durante la descarga de un ion metálico para formar parte del depósito en formación, puede incluir a características de la polarización (fenómeno ya considerado) o bien a aspectos del proceso o etapa de crecimiento del electrodepósito, que vamos a considerar a continuación.

Cuando el "ad-ion" difunde sobre la superficie del cátodo metálico lo hace, en realidad, porque va a buscar un punto de mínima energía superficial o interfacial antes de descargarse e incorporarse a la red cristalina del depósito en una vacante.

Como hemos visto ya, sobre la superficie en crecimiento existe una variedad de puntos de la red cristalina con distinto valor de energía libre, según se trate de: una vacante superficial, una vacante en el borde, un borde en un escalón, un borde y un núcleo superficial. Una vacante de la red, evidentemente, posee una energía libre mínima, mientras que la descarga de un ion sobre una superficie plana libre nucleando una nueva capa, posee mayor energía. Los puntos de la red más favorablemente factibles son los puntos en el borde, ya que una vez se haya nucleado una nueva capa, a medida que esta capa vaya creciendo irá creando necesariamente un gran número de puntos en ese borde. Para muchos iones, debido a la energía disponible, esta nucleación de nuevas capas resulta imposible, sustituyendo a este modelo el del mecanismo de la "*dislocación helicoidal*" o "*en espiral*".

De esta manera, al ser el borde en crecimiento un escalón defectuoso de una dislocación helicoidal emergente, la espiral a medida que va creciendo, se va envolviendo a sí misma.

La dislocación helicoidal viene a representar un caso ideal del tiempo que se precisa para que los "ad-iones" difundan hacia el borde, ocurriendo, por tanto, únicamente cuando la velocidad de electrodeposición es lenta.

Cuando la velocidad de electrodeposición es más alta, es decir, cuando la densidad de corriente es más elevada, la velocidad de llegada del ion es mayor

que la velocidad de difusión superficial, y, por tanto, la espiral ya no puede crecer más.

Al ser la sobretensión mayor y cabiendo la posibilidad de que se nucleen nuevos bordes más fácilmente, predominarán ahora los mecanismos en escalón y en bloque, formándose estos tipos de construcción cristalina.

Cuando la densidad de corriente es ya muy alta y rebasa ciertos límites, existirá una gran tendencia al crecimiento hacia el interior, en vez de hacia los laterales, llevando ello a la formación de formas dendríticas o arborescentes, las cuales aumentan con gran rapidez debido a la progresiva disminución de la distancia ánodo-cátodo en los puntos de menor caída de potencial en el electrolito y de densidad de corriente local aún mayor.

De modo que, como se ve en la Figura 8, el crecimiento de los microcristales podrá ser: en forma de capas, en forma de escalones, en forma de bloque, en forma de pirámides y en forma dendrítica o arborescente.

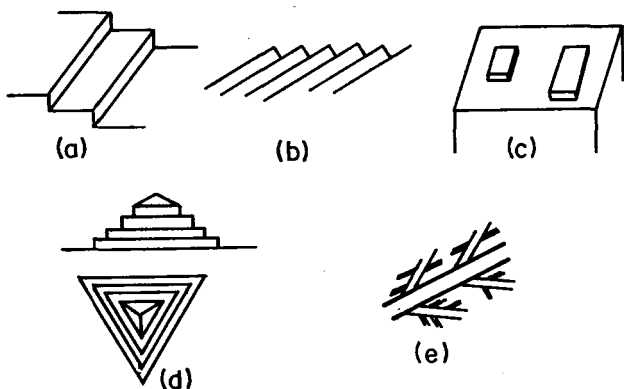


Figura 8. Diferentes formas de crecimiento de los microcristales: (a) en capas, (b) en eslabones, (c) en bloques, (d) en pirámide y (e) dendrítico o arborescente.

Toda la teoría del crecimiento hasta ahora descrita se refería a un cristal simple (monocristal); ahora bien, puede ser extendida al crecimiento de un policristal, tal como es el electrodo, es decir, un conglomerado de cristales simples, denominados muchas veces granos, separados por los límites de grano (superficies extraordinariamente pequeñas).

Cabe ahora preguntarse, ¿cuál será la estructura macroscópica que adoptará el electrodepósito tras haber sido obtenido en este proceso? El tipo de estructura que adoptará, siempre a la luz de los mecanismos microscópicos citados, dependerá de dos circunstancias:

- 1a. que haya formación continua de núcleos, a partir de los cuales proseguirá la formación de nuevos cristales.
- 2a. que haya crecimiento únicamente de los cristales ya existentes.

Cuando estén presentes condiciones que favorezcan la formación de nuevos núcleos, se obtendrán electrodepósitos de grano fino, que contendrán un gran número de cristales pequeños.

Por el contrario, cuando existan condiciones que favorezcan el crecimiento de los cristales primeramente formados, se obtendrán cristales grandes, aunque en pequeño número.

Según el tipo de crecimiento que predomine se podrán distinguir tres grupos diferentes de cristales (Figura 9):

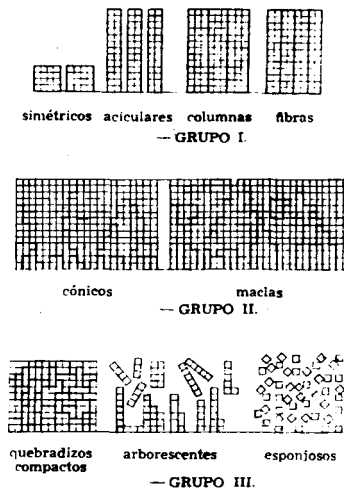


Figura 9. Grupos diferentes de cristales.

- Grupo I, integrado por: cristales simétricos, cristales aciculares, cristales columnares y cristales fibrosos.
- Grupo II, integrado por: cristales cónicos o cristales en maclas.
- Grupo III, integrado por: cristales quebradizos compactos, cristales arborescentes o dendríticos y cristales esponjosos.

Cualquier causa que aumente, en general, la polarización catódica tenderá a disminuir el tamaño de los cristales, pasándolos desde el tipo I al tipo II ó III.

3. PARAMETROS CONTROLANTES DE LA ELECTRODEPOSICION DE UN METAL

Al estudiar el mecanismo general de la electrodeposición de un metal, hemos visto que el carácter cristalino del electrodepósito, es decir, el tipo de estructura que adopta durante la etapa de su crecimiento, depende en gran manera de la cantidad de núcleos formados al comienzo, inmediatamente después del empobrecimiento en iones de la zona o capa líquida catódica. Los factores que influyen en el empobrecimiento de esa capa catódica y en otros fenómenos electroquímicos relacionados con la electrocristalización, son muy diversos. Algunos de ellos están relacionados con la naturaleza y estado superficial del metal-base sobre el que se realiza la electrodeposición, otros están relacionados con las condiciones eléctricas en que se realiza la electrólisis y otros, en fin, están relacionados con la composición del electrolito.

Modificando convenientemente estos factores o parámetros de la electrodeposición, podremos modificar en mayor o menor cuantía la estructura del electrodepósito en la dirección que nos interese, ateniéndonos al cometido técnico que de ese electrodepósito se espera.

Estos factores o parámetros influyentes en la electrodeposición y susceptibles de ser controlados, son los siguientes:

- (a) naturaleza y estado de la superficie del metal-base o cátodo.
- (b) densidad de corriente
- (c) agitación del electrolito
- (d) temperatura
- (e) concentración de iones metálicos en el electrolito
- (f) concentración de iones hidrógeno, y
- (g) agentes de adición.

(a) *Naturaleza y estado de la superficie del metal-base o cátodo*

Este factor es importante, pues de él depende el que el electrodepósito adopte un tipo de estructura u otro, o de que no se produzca crecimiento cristalino, si la superficie no está convenientemente activada.

(b) *Densidad de corriente*

Es otro factor vital, ya que dentro de ciertos límites, un aumento de la densidad de corriente lleva consigo la disminución del tamaño del cristal, pues favorece la polarización catódica, obteniéndose recubrimientos de grano fino. Ahora bien, rebasado un cierto valor límite, un aumento de densidad de corriente se traduce en la producción de recubrimientos rugosos y arborescentes, llegando incluso a dar lugar a recubrimientos esponjosos y pulverulentos, indeseables.

(c) *Agitación del electrólito*

La agitación favorece los cambios entre la capa o zona catódica y el resto del electrólito; es decir, contribuye a una mayor difusión de los iones metálicos y disminuye la polarización de concentración, dando lugar a recubrimientos uniformes. Por otra parte, impide la estratificación de las capas, evitando que las más pesadas vayan al fondo y, al propio tiempo, soslaya el pernicioso efecto del desprendimiento de hidrógeno sobre el cátodo. Como resultado de todo ello, la agitación permite el aplicar densidades de corriente más altas, sin los efectos perjudiciales inherentes al sobrepase de su límite.

(d) *Temperatura*

Un aumento de temperatura se traduce en una facilitación de la difusión y en una disminución o anulación del desprendimiento de hidrógeno sobre el cátodo. Por otra parte, permite la utilización de densidades de corriente mayores. Trae todo ello como consecuencia un aumento de la movilidad de los iones metálicos (es decir, una conductividad más alta del electrólito) y una disminución de la viscosidad de la solución, con un mayor reaprovisionamiento de la capa o zona catódica, dando ello lugar a la formación de electrodepósitos de grano fino y brillantes, no llegando, sin embargo, a alcanzar el tipo de depósito dendrítico o esponjoso, indeseable.

Cuando el aumento de temperatura no va acompañado del aumento de la densidad de corriente, el efecto de ésta se traduce en un aumento del tamaño de los cristales, como consecuencia de la disminución de la polarización.

(e) *Concentración de iones metálicos*

Este parámetro es importante ya que los iones metálicos constituyen el material imprescindible para la construcción del edificio cristalino.

En general, la concentración idónea de iones metálicos será aquella que presente pocos iones a depositar y muchas moléculas no disociadas dispuestas a disociarse rápidamente, liberando de esta manera iones metálicos que sustituirán a los que desaparecen de la película líquida catódica durante la electrólisis para incorporarse al cátodo.

(f) *Concentración de iones hidrógeno*

La influencia de la concentración de iones hidrógeno se pone claramente de manifiesto cuando el metal a electrodepositar es electronegativo, ya que el electrólito debe contener entonces suficientes iones H^+ para evitar la formación de hidratos y sales básicas poco solubles (que darían lugar a depósitos esponjosos) y, al mismo tiempo, no debe contener tantos iones H^+ que hagan posible su descarga en el cátodo, ocluyéndose en el recubrimiento en formación.

Para regular el contenido en iones H^+ se acostumbra a emplear sustancias que actúan como "tampones", constituidos por ácidos muy poco disociados (como por ejemplo, el ácido bórico, utilizado como tampón en electrólitos de níquelar).

(g) *Agentes de adición*

Se llaman así a aquellos compuestos de naturaleza inorgánica u orgánica que, adicionados al electrólito en cantidades generalmente muy pequeñas, modifican la textura cristalina del electrodepósito en cualquiera de las etapas del proceso de su formación.

Estos "*agentes de adición*" pueden cumplir misiones diferentes, influyendo sobre diferentes factores afectantes al proceso.

Estos agentes de adición se denominan "*abrillantadores*" cuando influyen, al ser adsorbidos irreversiblemente en puntos de baja sobretensión, en el crecimiento cristalino, modificando el grano o bien orientando las caras del cristal en una determinada dirección.

Se llaman "*nivelantes*" o "*micronivelantes*" cuando, al ser adsorbidos reversiblemente en puntos de densidad de corriente elevada, inhiben el crecimiento

to en las crestas o puntas, dando más velocidad al crecimiento en los valles del cristal.

Se llaman "*humectantes*", cuando su misión es la de "mojar" la superficie catódica, disminuyendo la tensión superficial en las burbujas de hidrógeno y facilitando su desprendimiento de esa superficie catódica.

Se llaman, por último, "*agentes ductilizantes*" o "*reductores de las tensiones internas*", cuando dichos agentes de adición, al ocluirse o adsorberse selectivamente en el electrodepósito, disminuyen o suprimen las tensiones internas asociadas a ciertos tipos de crecimiento cristalino.

4. CONTROL DE CALIDAD DE LOS ELECTRODEPOSITOS METALICOS

Si controlamos convenientemente los parámetros precedentemente mencionados conseguiremos recubrimientos electrolíticos de buena calidad, acorde con el fin al que destinamos esos recubrimientos.

Ahora bien, para estar seguros de que hemos logrado verdaderamente esa calidad, es preciso constatarla y con ese fin debemos someter a esos recubrimientos a un adecuado *control de calidad*.

El control de calidad a que se somete un recubrimiento metálico incluye la comprobación de una serie de cualidades, sin las cuales ese recubrimiento no cumpliría el fin que de él esperamos.

Esas cualidades son:

- en primer lugar, que tenga una buena *adherencia* al metal-base sobre el que se depositó.
- en segundo lugar, que posea un buen *brillo*, si éste es el efecto visual que de él esperamos.
- en tercer lugar, que posea una superficie lisa, sin asperezas ni *rugosidades*.
- en cuarto lugar, que esté exento de *porosidad*.
- en quinto lugar, que posea el *espesor* adecuado para el fin a que se destina.
- en sexto lugar, que posea la *dureza* apropiada.
- en séptimo lugar, que, en lo posible, esté exento de *tensiones internas*.
- en octavo lugar, que sea suficientemente *dúctil*, y

- en noveno lugar, pero no por ello la menos importante de sus cualidades, que el recubrimiento posea la adecuada *resistencia a la corrosión*.

Si el recubrimiento obtenido posee estas cualidades, cumplirá el objetivo que de él se esperaba y la pieza sobre la que se habrá depositado ese recubrimiento podrá ser utilizada fiablemente en el cometido para el que fue proyectada.

REFERENCIAS

1. Julve, E. (1963). **Recubrimientos Electrolíticos Brillantes**. Editorial Ccdel - Barcelona.
2. Raub, E. y Muller, K. (1967). **Fundamentals of Metal Deposition**. Elsevier Publ. Co. Amsterdam.
3. Mohler, J.B. (1969) **Electroplating and Related Processes**. Chemical Publ. Co. Inc. New York.
4. Bockns, J.O'M. y Reddy, A.K.N. (1980). **Electroquímica Moderna**. Vol. 2 Editorial Reverté S.A., Barcelona.
5. Julve, E. (1982). **Control de calidad en la electrodeposición de metales**, Editorial Ccdel, Barcelona.
6. Julve, E. (1989). **Electrodeposición de metales: Fundamentos, operaciones e instalaciones**. Ediciones Prensa XXI. Barcelona.