

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE COMPETENCIA PROFESIONAL  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA

Descripción del proceso electrolítico de recubrimiento metálico e influencia del ión cloruro en el electrodeposición de níquel en la fabricación de joyas en fantasía fina de alta calidad en la empresa Yobel Suply Chain Management

Presentado por:

Dina Venturo Gamarra

Asesor

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

LIMA – PERU

2014

## **DEDICATORIA**

A mis padres y hermanas, por  
su paciencia y comprensión.

## INDICE GENERAL

<b>PRESENTACION DE LA EMPRESA</b>	<b>V</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>VIII</b>
<b>CAPITULO I. Fundamentos de los Procesos Galvánicos</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Galvanoplastia</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Electrolisis</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Potenciales de los Electrodo</b> s	<b>3</b>
1.3.1.Potencial Galvánico	4
1.3.2.Polarización	5
<b>1.4. Depósito del metal y Distribución de corriente</b>	<b>6</b>
1.4.1.Corriente	6
1.4.2.Eficiencia de la corriente	7
1.4.3.Distribución y densidad de corriente	8
1.4.4.Poder de Penetración	9
1.4.4.1.    Macro	
1.4.4.2.    Micro	
1.4.5.Condiciones de operación	12
1.4.5.1.    Temperatura	
1.4.5.2.    Densidad de corriente	
<b>1.5. Formación de un depósito electrolítico</b>	<b>15</b>
1.5.1.Formación de los gérmenes cristalinos	15
1.5.2.Desarrollo de los gérmenes cristalinos.	16

<b>1.6. Características de un depósito brillante</b>	<b>18</b>
<b>1.7. Estructura y Propiedades de los depósitos</b>	<b>19</b>
1.7.1. Estructura	19
1.7.2. Sustrato	22
1.7.3. Textura	23
1.7.4. Propiedades	24
1.7.5. Impurezas	25
1.7.6. Fragilización	26
1.7.6.1. Hidrógeno	
1.7.6.2. Altas temperaturas	
<b>1.8. Efecto de las condiciones de operación sobre los depósitos</b>	<b>27</b>
1.8.1. Influencia del estado de la superficie base	27
1.8.2. Influencia del espesor del recubrimiento electrolítico	28
1.8.3. Influencia de la densidad de corriente	28
1.8.4. Influencia de la agitación	29
1.8.5. Influencia de la Temperatura	29
1.8.6. Concentración iónica	29
1.8.7. Influencia del pH	30
1.8.8. Influencia de los agentes de adición	31
 <b>CAPITULO II. Proceso Galvánico para la elaboración de Bijouteri</b>	 <b>35</b>
 <b>2.1. Generalidades</b>	 <b>36</b>
<b>2.2. Preparación de la pieza</b>	<b>38</b>
2.2.1. Tratamiento superficial	38
2.2.1.1. Desbaste	
2.2.1.2. Vibrado	
2.2.2. Tratamiento Químico	40

2.2.2.1.	Decapado	
2.2.2.2.	Desengrase electrolítico	
<b>2.3.</b>	<b>Baños galvánicos</b>	<b>43</b>
2.3.1.	Baños de Cobre	44
2.3.1.1.	Baño de Cobre Alcalino	
2.3.1.2.	Baño de Cobre Ácido	
2.3.2.	Baño de Níquel	47
2.3.3.	Baño de Plata	48
2.3.4.	Baño de Oro	49
<b>CAPITULO III.</b>	<b>Control de Parámetros en los depósitos de níquel</b>	<b>51</b>
<b>3.1.</b>	<b>Generalidades</b>	<b>52</b>
<b>3.2.</b>	<b>Mecanismos de formación de los recubrimientos electrolíticos brillantes</b>	<b>53</b>
<b>3.3.</b>	<b>Recubrimiento Brillante de Níquel</b>	<b>54</b>
3.3.1.	Condiciones generales de funcionamiento de los baños de níquel.	54
3.3.2.	Baño de Níquel empleado.	55
<b>3.4.</b>	<b>Análisis del depósito de níquel como acabado final</b>	<b>58</b>
3.4.1.	Influencia del cloruro.	59
3.4.2.	Pruebas de espesor	60
3.4.2.1.	Puesta del equipo y procedimiento	
3.4.3.	Resultados	67
<b>CONCLUSIONES</b>		<b>69</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>		<b>71</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>		<b>73</b>
<b>ANEXOS</b>		<b>75</b>

## PRESENTACIÓN DE LA EMPRESA

YOBEL Supply Chain Management es una empresa especializada en el manejo de cadenas de suministros para terceros, usa sistemas avanzados para integrar y simplificar las operaciones de sus clientes, incluyendo administración de inventarios, gestión de abastecimiento, gestión de fabricación, gestión de transportes y distribución, gestión de almacenes y gestión de la información, es una corporación con más de 40 años de experiencia dedicados al servicio de la optimización de procesos en las cadenas de suministro a través de sus unidades de negocio especializadas.

- Logistics: Servicios logísticos integrados.
- Manufacturing: Servicios de manufactura a terceros.
- Jewelry: Servicios de manufactura a terceros.

### **Jewelry**

Es una Unidad de Negocio especializada en el diseño, y fabricación de joyas de gran valor tanto en plata 925 como en fantasía fina.

Se fabrican distintos productos como: collares, pulseras, aretes pendientes, anillos, prendedores, botones, llaveros, etc.

Los cuales pueden tener diferentes acabados de acuerdo a las necesidades de nuestros clientes. Se puede escoger entre:

- Oro brillante o mate.
- Plata brillante mate o envejecida.

## INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos años se aplica un tratamiento electrolítico a los metales, llamado galvanoplastia, esto con el propósito de otorgar al material, condiciones extraordinarias frente a las acciones corrosivas del medio ambiente, así como un aspecto estético apreciable.

Es así, como en un principio se utilizó los recubrimientos de plata sobre piezas de alpaca, hierro, antimonio, aleaciones de plomo y otros objetos de menaje y adornos del hogar; también aplicaciones de oro sobre artículos de fantasía y decoración; o aplicaciones de níquel y cobre-níquel-cromo para protección de artículos de uso doméstico o industrial.

Más adelante esta industria fue incrementando su utilidad en una variedad de artículos, por ejemplo: se podía utilizar para reconstruir piezas que se consideraban obsoletas; en la industria fonográfica, para los moldes de impregnación; también en artículos para la industria electrónica. Actualmente se utiliza mucho en la industria de la fantasía fina, llamada bijouterie.

Para su aplicación en bijouterie existe gran cantidad de formulaciones que se han investigado durante muchos años, con la finalidad de obtener recubrimientos con características adecuadas para el proceso que se esté llevando a cabo. Es debido a esto que se ha puesto en venta numerosos productos que generalmente se encuentran en el mercado como productos patentados, sobre todo en el caso de abrillantadores y aditivos para fines específicos, que los fabricantes han creado para mejorar las condiciones de trabajo de los baños con formulación clásica, y obtener comportamientos especiales del proceso, en beneficio de mejorar la calidad, reducir costos, y proteger el medio ambiente.

Entre los principales proveedores del mercado nacional se encuentran: Química Anders, y Traelsa SA, entre otros.

## RESUMEN

El presente trabajo consiste en explicar el proceso galvánico de elaboración de piezas de joyería en fantasía fina, la cual es comúnmente llamada bijouterie, en donde se describen los procesos químicos, los cuales se divide en dos partes la primera trata sobre los procesos físicos y químicos para preparar la pieza antes del electrodeposición y la segunda parte trata de la descripción de los baños galvánicos utilizados para el acabado final de la pieza.

Se hace énfasis en el análisis de los depósitos de níquel, para utilizarlos como acabado final en bijouterie. Esto debido al alto costo de los metales preciosos tales como el oro y la plata, y para hacerle frente a la competencia fuerte del mercado.

La labor desarrollada dentro de la empresa, fue como analista químico, realizando seguimiento de parámetros físicos y químicos al los baños galvánicos, para su correcto funcionamiento.

## OBJETIVOS

- Describir el proceso de recubrimiento electrolítico de metales para la obtención de productos de joyería en fantasía fina: bijouterie (recubrimientos de oro, plata).
- Explicar la influencia del cloruro en el electrodeposición de níquel, para utilizar dicho recubrimiento como acabado final en bijouterie.

# **CAPÍTULO I**

## **FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS GALVÁNICOS**

### 1.1. GALVANOPLASTIA <sup>[1]</sup>

La Galvanoplastia comprende las aplicaciones de la electroquímica concernientes a la producción de capas metálicas finas, depositadas electrolíticamente sobre objetos metálicos y, en menor proporción, sobre objetos no metálicos.

Consiste en la formación de capas metálicas delgadas sobre objetos metálicos, ya sea con fines decorativos, o en otros casos para dar al metal base mayor resistencia a la corrosión, comúnmente se consiguen ambos fines a la vez.

En la práctica, no solamente se desea recubrir de un modo uniforme los objetos, si no que, además, es preciso obtener depósitos lisos, brillantes, duros o dúctiles, que satisfagan a ciertas necesidades técnicas. El éxito en la preparación de tales depósitos depende, en gran parte, de la aplicación adecuada de los factores electroquímicos correspondientes; en general, se conoce el sentido del efecto experimentado por el cambio de alguna variable, pero suele ser difícil predecir éste para el caso de que varíen simultáneamente dos o más.

### 1.2. ELECTROLISIS <sup>[1,8]</sup>

En electrólisis, como es el caso de la galvanoplastia, y de los depósitos metálicos gracias a la corriente eléctrica, ésta pasa a través de una solución llamada electrolito, entre dos electrodos conductores llamados ánodo y cátodo. Los cambios tienen lugar principalmente en los electrodos. En la electrólisis de soluciones galvánicas acuosas, el metal se disuelve a partir del ánodo, y éste se deposita sobre el cátodo.

La primera de Ley de Faraday nos dice que el peso de una sustancia depositada es proporcional a la intensidad de la corriente (o sea, al número de electrones por segundo) y al tiempo que ésta circula.

La segunda ley nos dice que el peso de una sustancia depositada durante la electrólisis es proporcional al peso equivalente de la sustancia, un enunciado más general de esta ley puede decir que el cambio en la valencia puede sustituirse por la cantidad de un elemento.

---

Esto incluye pues electrólisis en las cuales no se descargan elementos en los electrodos sino que tienen lugar procesos de oxidación y reducción.

$$m \propto It \quad \text{ó} \quad m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{F}$$

En donde m es la masa depositada,  $P_{eq}$  es el peso equivalente del metal depositado, que se da por el paso de corriente I(A) por un tiempo t(s), y F la constante de Faraday (96 500 C).

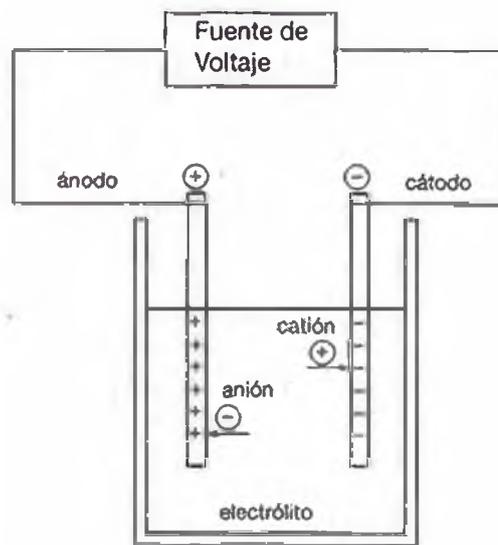


Figura 1-1. Celda Electrolítica

### 1.3. POTENCIALES DE LOS ELECTRODOS<sup>[1]</sup>

En la electrolisis es necesario conocer no solo los efectos de la corriente que atraviesa un baño, tales como la disolución y el depósito del metal, si no también que potencial se requiere para permitir que la corriente pase a través de un baño. De acuerdo a la ley de Ohm, la resistencia de un baño y las reacciones de transferencia electrónica, determinan la corriente que fluye cuando se aplica un cierto potencial. Sin embargo, en todas las electrólisis llevadas a cabo con una densidad apreciable de corriente, los potenciales de los ánodos y de los cátodos cambian, como resultado de la polarización y por ende afectan el paso de la corriente eléctrica, aparte de la ley de Ohm.

**1.3.1.Potencial Galvánico**

Es el potencial que existe entre un metal y la solución adyacente a él cuando no hay corriente. Siempre que un metal se sumerge en una solución, que contiene sales o iones de ese metal, se establece una cierta diferencia de potencial conocido como potencial normal de ese metal en esa solución. Este potencial puede medirse con respecto a un potencial de referencia aceptado, mediante un potenciómetro.

Cuando los potenciales galvánicos de los metales, cumplen ciertas condiciones, se pueden agrupar como en el cuadro 1-1, se obtiene lo que es conocido como series electroquímicas de los metales. En tales arreglos, cada metal desplazará de sus soluciones a igualdad de concentración iónica, cualquier metal que se encuentre por debajo de él en la series.

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E <sup>o</sup> , en volts
Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	- 3,045
K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	- 2,925
Ca	$Ca^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	- 2,870
Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	- 2,714
Mg	$Mg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	- 2,370
Al	$Al^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- 1,660
Zn	$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0,763
Cr	$Cr^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	- 0,740
Fe	$Fe^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0,440
Cd	$Cd^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	- 0,403
Ni	$Ni^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	- 0,250
Sn	$Sn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	- 0,140
Pb	$Pb^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0,126
H <sub>2</sub>	$2 H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,000
Cu	$Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+ 0,337
I <sub>2</sub>	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 I^-$	+ 0,535
Hg	$Hg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+ 0,789
Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+ 0,799
Br <sub>2</sub>	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 Br^-$	+ 1,080
Cl <sub>2</sub>	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+ 1,360
Au	$Au^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+ 1,500
F <sub>2</sub>	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 F^-$	+ 2,870

**Cuadro 1-1.** Potenciales de reducción electrolíticos a 25°C

### 1.3.2. Polarización

Antes de que la electrolisis comience, en una solución como el sulfato de cobre, en un ánodo de cobre y un cátodo de cobre, los potenciales galvánicos de los dos electrodos de cobre son semejantes, teniendo un valor que depende de la concentración de iones cobre del electrolito. A medida que la electrolisis avanza, se observa que el potencial del ánodo se hace más positivo y el del cátodo se hace más negativo que al principio, es decir en el equilibrio de los potenciales. El cambio de potencial de un electrodo, es el resultado de la electrolisis conocida como la polarización de ese electrodo.

En el baño considerado, durante el proceso de transferencia electrónica, el cobre se disuelve a partir del ánodo, y por tanto la solución próxima a él tiende a estar cada vez más concentrada en sales y en iones de cobre que el cuerpo de la solución. Por otra parte, en el cátodo, se deposita el cobre y la solución adyacente tiende a hacerse menos concentrada en iones cobre. Algunos procesos como la difusión, la migración iónica y la convección (natural o por agitación externa), tienden a igualar la concentración de los electrodos y del baño, pero nunca se produce una uniformidad en la concentración en las proximidades del electrodo.

La polarización en cualquiera de los electrodos, y que es causada por cambios en las concentraciones locales de los iones de las sales metálicas, se conoce como polarización por concentración. Tal cambio en el potencial corresponde al cambio en la concentración de la película de solución que se encuentra sobre la superficie del electrodo.

Una forma especial de polarización por concentración tiene lugar cuando se forman productos sobre el ánodo. Estos pueden consistir de compuestos normalmente solubles, pero que en la película anódica saturada se precipitan, o bien de compuestos insolubles.

## 1.4. DEPOSITO DEL METAL Y DISTRIBUCION DE CORRIENTE<sup>[4]</sup>

### 1.4.1. Corriente

Cabe destacar que, fundamentalmente, la electricidad no es una sustancia. En su lugar, un atributo llamado carga eléctrica se puede asignar a ciertos tipos de partículas bajo ciertas circunstancias. Las partículas más pequeñas a las cuales se asigna este atributo frecuentemente se les conocen como portadores de carga. Una corriente de partículas cargadas eléctricamente se le conoce como corriente eléctrica. La región del espacio donde las partículas cargadas están sujetas a una fuerza proporcional a su carga eléctrica se conoce como un campo eléctrico. En tal región, se asigna, un campo eléctrico vectorial en cada punto, tal que su magnitud es la fuerza experimentada por una unidad de carga y los puntos de vector en la dirección en la que una carga positiva se mueven bajo la influencia del campo.

Es conocido que, en condiciones estáticas el vector de campo eléctrico  $E$  es cero dentro de un conductor perfecto. Sin embargo, si un campo eléctrico es mantenido por una fuente externa (por ejemplo, cuando se conecta un alambre de metal conductor entre los terminales de una batería), los portadores de carga se desvían en el campo y hay una corriente eléctrica. Dentro del conductor, la densidad de corriente  $J$  vector apunta en la dirección del flujo de cargas positivas; para los portadores negativos, apunta en la dirección opuesta al flujo. La magnitud de  $J$  se define como la cantidad de carga que fluye a través de una superficie perpendicular infinitesimal a la dirección del flujo, por unidad de área y por unidad de tiempo. Por lo tanto, la densidad de corriente se expresa en coulombios por metro cuadrado por segundo o en amperios por metro cuadrado, de la siguiente manera:

$$J = \sigma E$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad del material. La conductividad se expresa en amperios por voltios o en siemens por metro. Es evidente a partir de esta ecuación que para los conductores ordinarios, la densidad de corriente es proporcional a la intensidad del campo eléctrico. A efectos de la discusión, se distingue entre dos tipos de conductancia eléctrica: metálicas y electrolítica, siendo la primera una corriente de electrones, como en un alambre

de cobre. El segundo es una corriente de iones, como en el caso de una solución de sal en agua. En este caso, los iones positivos se desplazarán en la dirección del cátodo, mientras que los negativos se desplazarán en la dirección del ánodo. La magnitud del vector de velocidad  $v$  de los electrones de conducción se puede calcular con bastante facilidad. Si denotamos el número de electrones de conducción por metro cúbico  $n$  y la carga electrónica como  $e$ , luego

$$J = nev$$

En el cobre hay dos electrones de conducción por átomo y  $n = 8.5 \times 10^{28}$  electrones por metro cúbico. Para un cable con una sección transversal de 1 mm que transporta una corriente de 1 A, se obtiene un valor de  $v = 25 \times 10^{-2}$  m/h. Al comparar, es interesante notar que en una solución de sulfato de cobre 1 molar, la movilidad absoluta (movilidad en un gradiente de 1 V/cm) de iones de cobre es  $2.5 \times 10^{-2}$  m/h.

#### 1.4.2. Eficiencia de la corriente

Se puede definir la eficiencia de corriente (CE) como la relación entre la cantidad real de metal depositado (o disuelto),  $M_a$ , y la calculada teóricamente de las leyes de Faraday,  $M_t$ , en porcentaje:

$$CE = 100 \times \frac{M_a}{M_t}$$

Una vez más, la eficiencia catódica es CE cuando se aplica a la reacción en el cátodo, mientras la eficiencia anódica es CE cuando se aplica la reacción en el ánodo. En otras palabras, la relación entre el peso de metal depositado y el peso que habría resultado si toda la corriente hubiera sido utilizada para depositar se llama rendimiento catódico. A modo de ilustración, en el depósito de níquel, los valores de CE cerca al 100% son frecuentes, y en algunos recubrimientos de cobre, el valor es en realidad 100%. En contraste, con el típico cromado, el CE es de aproximadamente 20%. El valor de CE para otros tipos de galvanoplastia tiende a ser entre estos valores.

Rendimiento catódico, en general, depende de una serie de parámetros clave del electrolito o el baño, tales como las concentraciones de componentes químicos, pH, agitación, y (por

último pero no menos importante) la densidad de corriente. En una situación ideal, las eficiencias de cátodo y el ánodo deberían ser iguales, es decir, la cantidad de metal que debe disolverse desde el ánodo debe estar siendo depositada en el cátodo, dejando el baño en perfecto o constante equilibrio.

#### 1.4.3. Distribución y densidad de corriente

La gran cantidad de material depositado en el cátodo es de importancia menos práctica que la distribución del depósito sobre el cátodo y su grosor. De hecho, debería de entenderse que en la práctica los iones metálicos no depositan como láminas continuas desde un borde del cátodo al otro. Más bien, los iones metálicos tienden a depositarse al cátodo en ciertos sitios favoritos. El resultado de esto es la posible presencia de discontinuidades en forma de poros, grietas u otras irregularidades. Así, en la galvanoplastia, la densidad de corriente y su distribución juegan un rol centralmente importante en la determinación de la calidad del depósito final. La densidad de corriente es la corriente total dividida por el área del electrodo. La densidad de corriente puede, por regla general, ser controlada por el operario industrial. Una definición más precisa y útil, y se da como inmediata

$$j = \frac{di}{ds}$$

donde  $j$  es la magnitud de la densidad de corriente y  $di$  es el elemento de corriente que incide sobre  $ds$ , que es un elemento de área de superficie del cátodo.

En efecto, la densidad de corriente sobre un cátodo puede variar de punto a punto. La corriente tiende a concentrarse en los bordes y los puntos salientes. Tiende a ser baja en los recesos, vías, y las cavidades. Esto es así, al menos parcialmente, porque la corriente tiende a fluir más fácilmente a los puntos más cercanos del electrodo opuesto que a los puntos más distantes. Esto, a su vez, está así pues, por definición, tenemos un tipo escalar (nonvector) de relación: campo eléctrico = voltaje/distancia. En otras palabras, esta relación puede ser entendida en términos del campo eléctrico local, siendo más intensa en el primer caso que en el segundo, dando como resultado una mayor densidad de corriente local. Además, hay efectos geométricos (por ejemplo, los efectos de borde y similares) que lidiar.

Así, el espesor de depósito tenderá a variar sobre la superficie del cátodo y ser más gruesa en los bordes y bultos.

Para ser incluso más específico, se observa que la distribución de metal depositado se encuentra también, marcadamente influenciada por la variación catódica  $CE$  con la densidad de corriente. Esto puede, sin embargo, a veces ser de ayuda en la construcción de depósitos de (uniforme) espesor. Así, en algunos baños de cianuro de metal (por ejemplo, Cu, Zn), especialmente aquellos de elevada relación: cianuro / metal, el valor  $CE$  cae al aumentar la densidad de corriente y, en consecuencia, espesores en zonas de alta densidad de corriente no exceden el promedio. Por otra parte, a veces se da lo contrario. En los baños de cromo, por ejemplo, la  $CE$  catódica se incrementa con la densidad de corriente, resultando en un alto grado de no uniformidad del espesor del metal. En algunos casos, el  $CE$  varía no sólo con la densidad de corriente, sino también con las variaciones locales en el espesor efectivo de la capa de difusión. En baños cianurados estas influencias opuestas tienden a compensarse entre sí.

La distribución del metal depositado depende de la forma y las dimensiones del objeto a recubrir, la geometría de la celda de recubrimiento, la conductividad del baño, las formas de las curvas de polarización, curvas de densidad de corriente  $-CE$ , y el efecto de la agitación.

#### **1.4.4. Poder de Penetración**

Algunas composiciones de baño tienden a tener la propiedad de disminuir la diferencia entre los depósitos más finos y más gruesos. En otras palabras, dan lugar a un recubrimiento catódico uniforme, a pesar de las irregularidades. A tales soluciones se les dicen que tienen buen poder de penetración.

##### **1.4.4.1. Macro**

Una manera más precisa para definir el poder de penetración es la siguiente. La capacidad de un baño para producir depósitos de espesor más o menos uniformes sobre cátodos que tienen irregularidades macroscópicas se denomina poder de penetración macro. El poder de penetración se expresa como:

$$T = \frac{P - M_0}{P + M_0 - 2} \times 100\%$$

donde  $T$  es el poder de penetración macro,  $P$  es la relación de distancia de los cátodos al ánodo,  $P > 1$  (normalmente  $\approx 5$ ), y  $M_0$  es la relación del peso de metal depositado sobre el cátodo.

Las soluciones varían mucho en cuanto a su poder de penetración, cuando se mide de esta manera. Una vez más, para ser específico, los baños galvánicos de cromo, nos muestran  $T < 0$ , mientras que los baños de níquel nos dan  $T \approx 0$ , y los baños con complejos cianurados nos dan  $T \approx 40 - 60\%$ . Tratemos de entender esto. Como se ha indicado, baños de chapado de Ni (así como otros baños ácidos, tales como los de Cu y Zn) muestran un pobre poder de penetración. Esto es así debido a que sus valores de CE son  $\approx 100\%$  a valores altos y bajos de densidad de corriente, así las irregularidades macroscópicas en el cátodo darán lugar a depósitos no uniformes. Baños alcalinos, por otro lado, tienen un mejor poder de penetración macro. Este es el caso, ya que a fin de permanecer en solución en un baño, el ion de metal a depositar debe estar presente en iones complejos. Estos iones, a su vez, encuentran alta polarización por concentración. También, en baños más complejos los potenciales de deposición son susceptibles de desprendimiento de hidrógeno, que "compite" con el metal a depositar, de tal manera que el CE cae cuando la densidad de corriente se incrementa. Ese tipo de comportamiento resulta en un depósito más uniforme sobre las irregularidades catódicas macro. Con muy alta polarización de concentración, sin embargo, poder de penetración micro es bastante pobre.

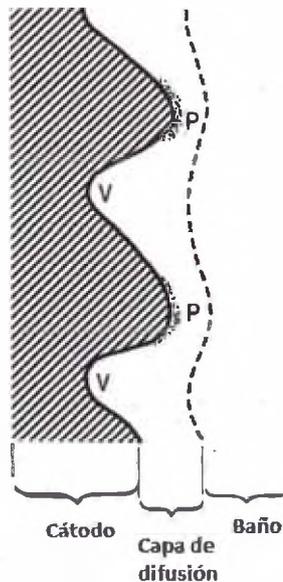
La capacidad de producir un depósito sobre una superficie dada, incluyendo rebajes, se llama poder de depósito. Como un punto de importancia práctica, se puede notar que en algunos casos el potencial requerido para la deposición del metal no puede ser alcanzado en huecos y vías.

#### 1.4.4.2. Micro

Si la profundidad de las grietas, vías, o detalles similares en un cátodo es pequeña (alrededor de  $10\ \mu\text{M}$  a  $1\ \text{cm}$ ), la distribución de la corriente por lo tanto debería ser uniforme. En la mayoría de los casos, sin embargo, se observa que los depósitos son más gruesos sobre los picos micro (bultos) que, por ejemplo, en los valles micro. Para consideraciones geométricas simples se deduce que, dado un hueco en forma de V, incluso en el caso de distribución uniforme de metal, todavía en la parte superior del depósito es de esperar que sea más grueso que en la parte inferior. Sin embargo, la nivelación pronunciada es obtenible mediante el uso de aditivos adecuados, conocidos como niveladores. Se debe entender que incluso para una superficie micro se cuenta con un potencial uniforme y la resistencia óhmica a través del baño a los picos y valles es la misma. Lo que es diferente es que sobre los patrones micro el límite de la capa de difusión no sigue exactamente el contorno del patrón (Figura 1-2). Más bien, siguen a los que se encuentran más lejos de profundidad o vías que de los picos o protuberancia. El espesor efectivo,  $\delta N$ , de la capa de difusión muestra grandes variaciones. Esta variación de  $\delta N$  sobre un perfil micro por lo tanto produce una variación en la cantidad de polarización por concentración localizada. Puesto que el potencial es prácticamente uniforme, las diferencias en la proporción local de deposición de metal resulta estar controlada por la velocidad de difusión de cualquiera de los iones de depósito o por la adición de agentes inhibidores (niveladores).

La prueba más convincente de este tipo de situaciones, es el hecho de que en un cátodo a potencial constante, las variaciones de densidad de corriente efectiva se han observado (Figura 1-2). Aquellos corresponden a variaciones en depósito locales de espesores entre micro huecos y micro picos, donde aumenta la agitación, lo que disminuye  $\delta N$ . Por consiguiente, un aumento de la velocidad de agitación bien puede esperarse que tenga cualquiera de las siguientes consecuencias: (1) que puede aumentar la densidad de corriente si el potencial se mantiene constante; (2) se puede causar lo opuesto, es decir, disminuir la polarización a densidad de corriente constante, resultando un pobre poder micro en cualquiera de los dos eventos, (3) que pudiera tener el efecto opuesto, correspondiente a la nivelación verdadero, o (4) se puede dejar tanto la polarización y la densidad de corriente

prácticamente sin cambios, lo que corresponde un buen poder micro. Cualquiera de los posibles efectos podrían producirse en la práctica, esto dependerá de la naturaleza y el comportamiento de la adición de agentes o de las características del proceso de deposición de metal, o posiblemente ambos.



**Figura 1-2.** Sección transversal esquemática que muestra la microrrugosidad de un cátodo y la capa de difusión con un agente nivelador acumulado en los picos (P). La deposición del metal es por lo tanto inhibida en los picos, pero no en los valles (V). Llenando los valles resulta superficies más lisas.

#### 1.4.5. Condiciones de Operación

##### 1.4.5.1. Temperatura

El control eficaz del proceso de deposición, operando con temperatura, es vital para el desempeño consistente de cualquier baño de deposición. Las desviaciones de más de 5°C de la temperatura óptima específica para cada baño, son suficientes para dañar la calidad del depósito, los índices de depósito y otras propiedades. Los baños generalmente pueden ser formulados, sin embargo, para operar satisfactoriamente a cualquier temperatura dada dentro de un intervalo relativamente amplio (típicamente, hasta 60 ° C). Las ventajas de las temperaturas más altas para, por ejemplo, revestimientos decorativos incluyen tasas más altas de revestimiento, mejoras en la corrosión anódica, y la capacidad para operar los baños más diluidos, sin pérdida de rendimiento. Para recubrimientos protectores, la capacidad de utilizar corrientes de deposición mayores con el aumento de la velocidad de deposición es de mayor importancia en la práctica. En cualquier caso, la relación compleja

(por ejemplo, cianuro) / metal debe ser regulada para producir el poder de penetración requerido y la calidad del depósito en el rango de densidad de corriente utilizada.

#### 1.4.5.2. Densidad de corriente

Los valores de densidad de corriente catódica deben realizarse dentro del intervalo correcto con respecto a la composición del baño y temperatura. Una corriente insuficiente para una tarea dada resultará en un pobre recubrimiento de huecos/vías y una velocidad de deposición baja, mientras que la presencia de una excesiva corriente no necesariamente resulta en una mayor velocidad de deposición y es susceptible de crear otras dificultades. Trazas de impurezas, por ejemplo, puede producir una placa opaca y quemada a densidades de corriente demasiado elevadas. La razón de esto es que en la densidad de corriente límite para la buena deposición, también se produce una descarga de hidrógeno. Eso, a su vez, aumenta el nivel de pH en el cátodo, causando hidróxido de metal que pueden ser incluidos en el depósito. Resumiendo, el rango óptimo de densidad de corriente para un baño de deposición dado depende de su composición, condiciones de operación, y el tipo de revestimiento tratado.

Para ilustrar y aclarar lo anterior, se discute el caso del baño galvánico de cianuro de zinc. Este se opera a menos de 100% de rendimiento catódico. En un sentido cuantitativo, los baños galvánicos típicos muestran un comportamiento funcional como se muestra en las Figuras 1-3 y 1-4, donde se presentan los efectos de la temperatura y la relación de concentración entre el cianuro y la concentración de Zn sobre la eficiencia catódica versus la densidad de corriente catódica. Para ambas figuras, si la velocidad de deposición es más importante, entonces en este caso los baños se pueden formular para altas densidades de corriente y operados en el rango donde la eficiencia sólo comienza a disminuir. Cabe señalar que si es esencial un buen poder de penetración, entonces las curvas de eficiencia muy inclinadas son las deseables.

Por último, las eficiencias catódicas, rara vez se determinan directamente. Cuando surgen preguntas en el taller de galvanoplastia, nuestro trabajo como analistas es realizar pruebas

experimentales, ajustando la corriente y/o la composición del baño y/o temperatura y otros parámetros.

Las densidades de corriente anódicas son también un parámetro importante en el galvanizado, y como tal debe ser controlado adecuadamente. Esto se puede hacer mediante el ajuste del área total del ánodo y la proporción de éste formada por el metal que se deposita. El ánodo desempeña dos papeles importantes en la operación de recubrimiento: (1) por su ubicación física y geometría, que ayuda a regular la distribución de densidades de corriente en el cátodo; y (2) también se pueden hacer para reponer el contenido del metal del baño a medida que este se deposita.

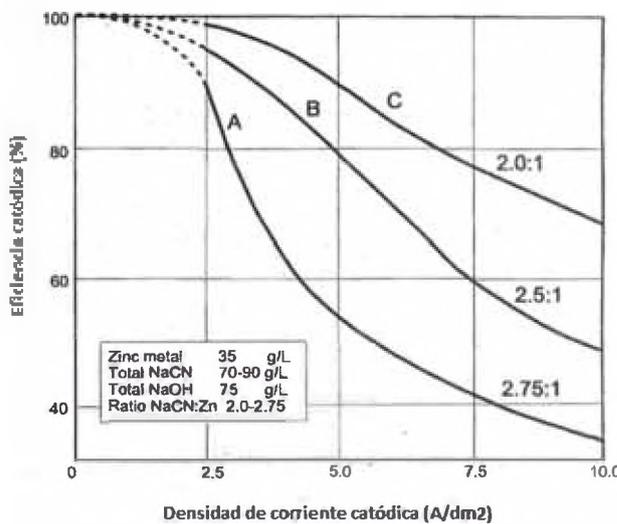


Figura 1-3. Efecto de la relación cianuro/Zinc sobre la eficiencia catódica.

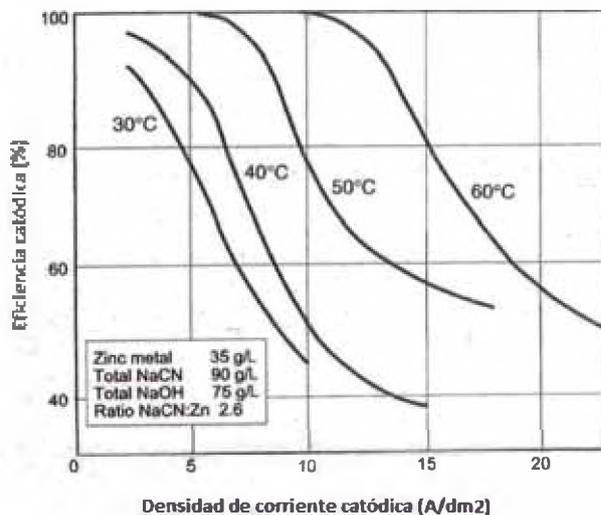


Figura 1-4. Efecto de la temperatura sobre la eficiencia catódica.

## 1.5. FORMACIÓN DE UN DEPÓSITO ELECTROLÍTICO <sup>[9]</sup>

Todos los recubrimientos obtenidos electrolíticamente están constituidos por cristales, ya sean éstos de tipo mediano o bien microscópico, dependiendo de la estructura adquirida por estos depósitos metálicos. En todo proceso de cristalización cabe considerar dos partes fundamentales: formación de los gérmenes cristalinos y desarrollo de los mismos para dar lugar a la estructura cristalina final.

### 1.5.1. Formación de los gérmenes cristalinos

El proceso de formación de los primeros gérmenes cristalinos descansa en tres postulados fundamentales:

1° La descarga de los iones sobre el cátodo y la cristalización del metal a depositar son simultáneas. Es decir, el ion metálico no se transforma en átomo perdiendo su carga hasta que entra en contacto con el cátodo, fijándose entonces definitivamente en el punto del mismo en que se efectuó el contacto.

2° La presión o tensión de disolución depende del grosor del cristal metálico considerado. En cualquier punto del cristal, las fuerzas atractivas que mantienen los átomos del metal en una posición fija y perfectamente determinada deben contrarrestar la tendencia de los mismos a pasar a la disolución, tendencia que mide la presión de disolución.

3° La descarga de los iones se realiza en los puntos del cátodo donde la diferencia de potencial solución-cátodo es mínima, semejante a lo que ocurre con dos metales, ambos con la misma concentración iónica, contenidos en una solución, depositándose en primer lugar el que tenga el potencial de reducción mayor.

Basándose en estas consideraciones, se supone que, los iones del metal, al principio, se descargan en toda la superficie del cátodo, sembrándolo de átomos insolubles, que sirven de primeros gérmenes cristalinos. Si el empobrecimiento de la película catódica no es muy grande, los iones metálicos, en virtud del segundo y tercer postulados, seguirán descargándose únicamente sobre esos gérmenes primeramente formados, lo que da lugar a

un progresivo empobrecimiento de la película líquida catódica en contacto con los gérmenes, pudiendo llegar a ser tal que, en cumplimiento del tercer postulado, se formen nuevos gérmenes cristalinos.

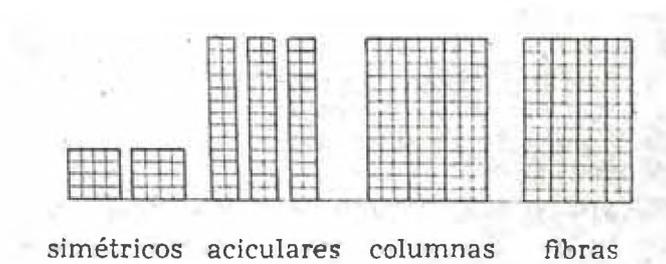
#### **1.5.2.Desarrollo de los gérmenes cristalinos**

Una vez formados estos primeros gérmenes cristalinos, la estructura definitiva del depósito dependerá de las velocidades respectivas de crecimiento y de formación de nuevos gérmenes. Es decir, los iones se descargarán de tal manera que los átomos a que den lugar se encontrarán en una posición y orientación tal que contribuyan al crecimiento de los cristales microscópicos existentes, o bien se descargarán en posiciones completamente independientes al orden cristalino establecido, dando lugar a nuevos cristales.

El que ocurra uno u otro crecimiento, dependerá de la velocidad de empobrecimiento de la película líquida catódica. Si este empobrecimiento es débil, no se formarán nuevos cristales, y el depósito se caracterizará, por el progresivo crecimiento de los cristales inicialmente formados. Por el contrario, si el empobrecimiento de la película líquida catódica es intenso se formarán continuamente nuevos cristales.

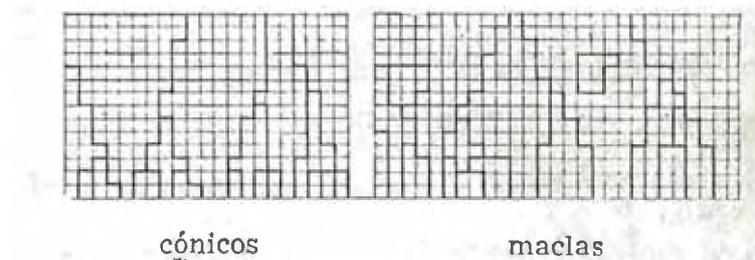
Cualquiera que haya sido el proceso de crecimiento, podemos dividir los recubrimientos metálicos obtenidos por electrólisis en tres grupos:

En el primer grupo (figura 1-5), quedan comprendidos los recubrimientos caracterizados por el crecimiento continuo de todos los gérmenes cristalinos originalmente formados, sin que aparezcan nuevos cristales. En este primer grupo se pueden distinguir dos tipos de depósitos cristalinos, los constituidos por cristales contiguos, que comprenden dos clases: los simétricos y aciculares; y los constituidos por cristales aislados, que pueden distribuirse a su vez, en columnas o en fibras.



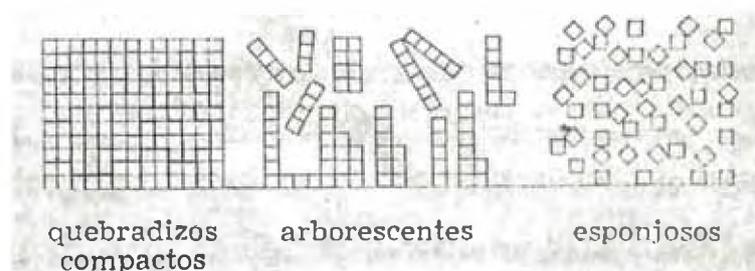
**Figura 1-5. Grupo 1**

En los depósitos comprendidos en segundo grupo solamente una parte de los gérmenes cristalinos primitivamente formados continúa el crecimiento, sin formarse nuevos cristales. Los depósitos cristalinos incluidos en este grupo, pueden adoptar estructura cónica normal o bien agruparse en maclas.



**Figura 1-6. Grupo 2**

En los depósitos comprendidos en el tercer grupo, los gérmenes formados al principio apenas se desarrollan, formándose continuamente nuevos cristales. Estos depósitos cristalinos pueden dividirse en tres tipos: aquellos cuyos cristales poseen una estructura quebradiza compacta, los que poseen estructura arborescente, y los que adoptan estructura esponjosa.

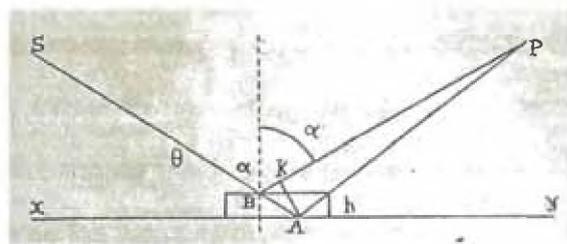


**Figura 1-7. Grupo 3**

**1.6. CARACTERÍSTICAS DE UN DEPÓSITO BRILLANTE<sup>[9]</sup>**

Descrito el mecanismo de la formación de un recubrimiento electrolítico en general, se consideraran las características que distinguen a un recubrimiento brillante. Un depósito brillante está caracterizado por el hecho de que, al incidir sobre su superficie un haz de rayos luminosos, éstos no son difundidos uniformemente en todas direcciones, sino que estos rayos son fuertemente reflejados en una dirección, comportándose en suma, como un espejo.

De acuerdo con las leyes ópticas de la reflexión, la superficie es tanto más brillante cuando menos difunda la luz y cuanto más la refleje, es decir, cuanto más geométrica se haga la reflexión. La diferencia entre la reflexión real de una superficie metálica y la reflexión geométrica depende de la rugosidad de esta superficie. Supongamos que un rayo luminoso procedente de un punto *S* incide sobre una superficie plana *xy*. Si esta superficie es perfectamente lisa, el rayo se reflejara en el punto *A* de la misma superficie, y seguirá el camino *AP*. Pero, si la superficie no es perfectamente lisa y existe alguna rugosidad, el rayo luminoso incide sobre ella, reflejándose en el punto *B* y no sobre el punto *A*, como anteriormente ocurriría.



**Figura 1-8.** Esquema de la reflexión de la luz sobre una superficie rugosa

La diferencia de marcha entre los rayos *SAP* y *SBP* es pequeña comparativamente con la longitud de onda del rayo luminoso incidente, el efecto del rayo luminoso en *P* después de la reflexión sobre la rugosidad, es el mismo que después de la reflexión sobre la superficie lisa. La figura 1-8, muestra que la diferencia de marcha de los rayos *SAP* y *SBP*, está ligada a la altura de la rugosidad de la superficie, por la relación siguiente:

$$SAP - SBP = 2h \cos \theta$$

Siendo:

$h$  = altura de la rugosidad  
 $\theta$  = ángulo de incidencia

Y que la reflexión geométrica de una onda luminosa debe satisfacer la relación siguiente:

$$\lambda \rho = 2h \cos \theta$$

Siendo:

$\lambda$  = Longitud de onda de la luz  
 $\rho$  = Fracción muy pequeña

Para la luz visible podemos considerar como valor de la longitud de onda el siguiente

$$\lambda = 5000\text{A} = 0.5 \mu$$

Si suponemos que  $\rho = 0.1$  y  $\theta = 0$ , la relación última nos da el siguiente valor de  $h=0.025\mu$ .

De todo esto se deduce que, para obtener un brillo característico, es preciso que la altura de la rugosidad sea 20 veces más pequeña que la longitud de onda media de la luz visible, siempre que la incidencia sea normal.

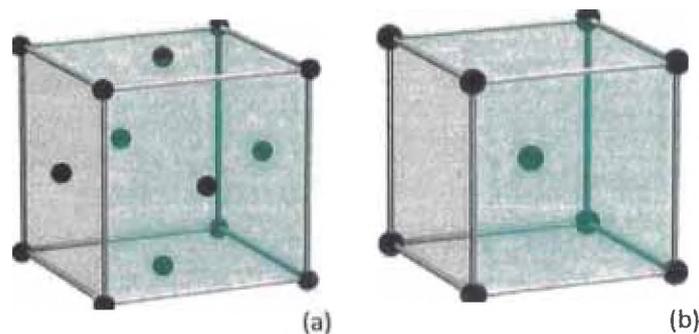
## 1.7. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS DEPOSITOS<sup>[4]</sup>

### 1.7.1. Estructura

Las propiedades de los materiales en general y los depósitos en particular dependen fuertemente de la estructura del material. En el estado sólido, los átomos están ordenados en una forma regular, formando un patrón que puede ser descrito por una repetición tridimensional de ciertos patrones unitarios. Se podría decir que la estructura es periódica. Cuando la periodicidad de los patrones se extiende a lo largo de cierta pieza de material, nos referimos a esta como un único cristal. En materiales policristalinos la periodicidad es interrumpida por los llamados límites de grano. El tamaño de los granos en donde la estructura es periódica, varía marcadamente. Cuando el tamaño de los granos o cristales se vuelve comparable al tamaño de los patrones unitarios, se trata entonces con sustancias amorfas. Todos los depósitos de metal están hechos de granos, cuya naturaleza física-estructural pueden ser dividida en cuatro tipos: (1) de columna, (2) de grano fino, (3) fibrosa y (4) de bandas. En términos de sus propiedades físicas macroscópicas, sus principales características se pueden resumir como sigue:

- (1) Son de baja resistencia y dureza pero poseen alto grado de ductilidad. Como ejemplo están los metales depositados en condiciones de baja densidad de corriente.
- (2) Están caracterizados por un tamaño de grano típico de 10 – 100 nm. Los depósitos son relativamente duros y quebradizos, mientras algunos son algo dúctiles. Como ejemplo están los metales depositados en condiciones de alta densidad de corriente conteniendo óxidos hidratados como una consecuencia.
- (3) Son de naturaleza intermedia entre los tipos (1) y (2).
- (4) Contienen granos de dimensiones extremadamente pequeñas (menos de 10 nm). Típicamente, depósitos brillantes (como resultado de uso de aditivos por ejemplo) se exhiben en su estructura. Estos depósitos se pueden esperar a que sean de alta resistencia y dureza pero pobre ductilidad.

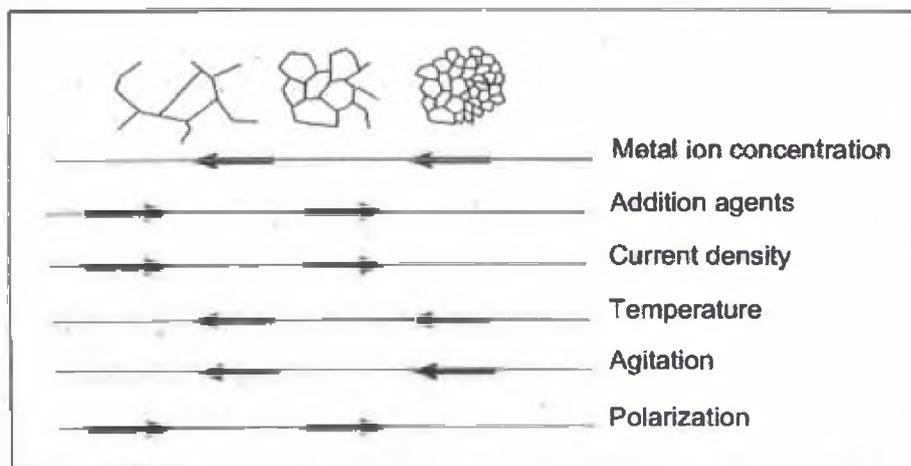
Los materiales cristalinos están constituidos de tal forma que sus átomos y moléculas componentes están dispuestos en un patrón tridimensional regular y repetitivo llamado redes cristalinas. Las más comunes entre los metales están la red cubica centrada en las caras (fcc), que es la estructura de Ag, Al, Au, Cu, Ni, y otros elementos y la red cubica centrada en el cuerpo, que es la estructura de Fe (Figura 1-9).



**Figura 1-9.** Celdas unitarias de las dos tipos más importantes de redes: (a) cubica centrada en las caras, (b) cubica centrada en el cuerpo.

En los últimos análisis exhibidos sobre la estructura cristalina, producto de la electrodeposición, se observa una competencia entre los radios de formación cristalina nueva y el crecimiento de los cristales existentes. Específicamente, el efecto de las condiciones de deposición durante el recubrimiento sobre la estructura de depósito es tal que la deposición cerca a la corriente límite produce un crecimiento dendrítico, cuando el efecto de transporte es más pronunciado en sistemas que presentan baja activación de sobrevoltaje. Muy por debajo de la corriente límite, un incremento de la activación del sobrevoltaje tiende a favor de la formación de depósitos equiaxiales de pequeño grano debido a que se facilita la nucleación.

Debería hacerse hincapié en que, de hecho, un gran número de variables en el proceso de recubrimiento tienen relación con la estructura. Estos incluyen concentración ion – metal, aditivos, densidad de corriente, temperatura, agitación y polarización. Con el fin de visualizar los efectos que tienen estos parámetros sobre el tamaño de grano ver la figura 1-10, las flechas en la figura indican la tendencia que causaría en la determinación del tamaño de grano, un incremento en los parámetros dados.



**Figura 1-10.** Relación de la estructura de los electrodepósitos con las condiciones de operación de la solución.

### 1.7.2.Sustrato

Hasta el momento otro factor que tiene sustancial influencia sobre los electrodepósitos, incluyendo su estructura y propiedades, es la naturaleza del sustrato sobre el cual el recubrimiento ocurre. Dos fenómenos son de importancia en este contexto: epitaxia yseudomorfismo. El primero se refiere a la estructura sistemática entre las redes atómicas del sustrato y el depósito cerca o en la interfase. En otras palabras, epitaxia se refiere a la continuación inducida de la morfología y estructura de un sustrato en un recubrimiento aplicado sobre éste. Un importante parámetro del crecimiento epitaxial es la temperatura del sustrato. Para un material dado que se deposita en un sustrato, estando todas las condiciones fijadas, existe una temperatura epitaxial. Esa es la temperatura por encima de la cual el crecimiento epitaxial es posible, por debajo de esta no. El pseudomorfismo es la continuación de los límites de grano, de similares características geométricas del sustrato en el depósito. Una definición alternativa establece que depósitos que están tensionados para caber en un sustrato se les dice que son pseudomorfoicos. También como una regla de trabajo, el pseudomorfismo persiste más allá de la epitaxia (hasta los 10 nm en el depósito).

La limpieza previa, o el estado de limpieza del sustrato, también tiene una gran influencia sobre la estructura y adhesión de los depósitos. Así por ejemplo, el cobre depositado sobre cobre fundido que fue limpiado pero no decapado (limpieza con ácido, ver capítulo II), previo al recubrimiento, origina depósitos fibrosos mientras que el propio sustrato es de grano grueso. Decapar después de limpiar resulta en una estructura tal que los cristales de cobre son simplemente una continuación de estos en la base del cobre. Decapar es dar un paso de limpieza adicional para la eliminación de óxidos.

En general, ambos métodos de limpieza química o mecánica pueden ser empleados. La reproducción morfológica del metal base, aun en el caso de la electrodeposición de un metal diferente en el sustrato con diferente estructura de red, es posible en el caso de decapar después de limpiar.

1.7.3. Textura

El crecimiento de los cristales en un sustrato pueden estar orientado en todas las direcciones; esto quiere decir que, la dirección de los ejes de los cristales individuales pueden estar distribuidos al azar. En casos, son embargo, en donde un eje en particular está orientado o fijado en casi una dirección, hablamos de una textura única. Cuando dos ejes están fijados y orientados, se habla de textura doble. La orientación monocristalina se refiere al escenario en el que hay tres ejes de este tipo casi orientados. Esto incluye el caso de películas epitaxiales. La orientación aquí es vista con respecto a cualquier marco fijo de referencia. La dirección y planos del cristal son ilustrados en la figura 1-11.

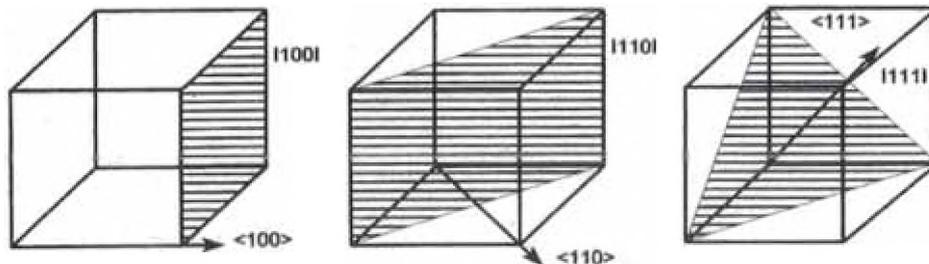


Figura 1-11. Planos cristalinos y direcciones como se indica.

En general, los puntos de la red que forman un espacio tridimensional, deberían ser visualizados como ocupando diversos conjuntos de planos paralelos. Con referencia a los ejes de la celda unitaria (ver figura 1-11), cada conjunto de planos tiene una particular orientación. En la figura 1-11, se evidencia, los diferentes tipos de paréntesis alrededor de los índices de Miller. En general, la convención aceptada es el paréntesis (o | ), tal como (100) (o |100|) que significa un conjunto de planos paralelos. Corchetes como {100} significan planos equivalentes, tales como las caras del cubo. Las direcciones que son perpendiculares y que son equivalentes son vistas como encerradas <>. Así<100> nos indica dirección normal en el conjunto de (100) planos.

#### 1.7.4. Propiedades

La ciencia e ingeniería de los materiales actualmente concierne principalmente en la relación entre la estructura y propiedades de la materia. La relación más precisa entre la estructura y las propiedades de los depósitos está determinada por las diferentes interacciones microscópicas y macroscópicas que toman lugar en el material. Estas incluyen interacciones mecánica cuántica entre los átomos y moléculas constituyentes así como interacciones clásicas entre los granos y grupos de granos. En el caso de la electrodeposición agrega una medida de complicación, ya que es inherentemente no es un proceso de equilibrio. Como tal, los depósitos exhiben una gran cantidad de imperfecciones que varían en número y naturaleza de grano a grano. En esta conexión es importante recordar también que la imperfección más básica de una red cristalina es la propia superficie, donde la periodicidad está siendo cortada.

En general, la fuerza de tensión de la mayoría de metales electrodepositados, varía en un amplio intervalo de valores y es una función de las condiciones del proceso de deposición. El cuadro 1-2, ilustra las comparaciones entre resistencia y ductilidad de los metales electrodepositados versus metales forjados. Sería correcto afirmar que, en último análisis, el tamaño de grano fino es la razón principal para la mayor resistencia del metal electrodepositado en comparación con sus formas forjadas.

En un intento de relacionar cuantitativamente el tamaño de grano en un metal a sus propiedades mecánicas, Petch y Hall, propusieron una expresión que relacione el tamaño de grano  $d$  con dureza  $H$  en un metal. Dureza se define en este caso, como el límite de deformación, que es límite en el cual el material experimenta una deformación permanente.

Así:

$$H = H_0 + K_H \frac{1}{\sqrt{d}}$$

donde  $H_0$  y  $K_H$ , son determinados experimentalmente para un metal específico.

**Cuadro1-2.** Datos de fuerza y ductibilidad para metales electrodepositados y sus contrapartes forjadas

Metal	Baño Galvánico	Fuerza de tensión			Metal forjado	
		Mínimo psi	Máximo psi	Elongacion %	Fuerza de tensión psi	Elongacion %
Aluminio	Cloruro anhidro - hidruro - éter	11000	31000	2-26	13000	35
Cadmio	Cianuro	—	10000	—	10300	50
Cromo	Ácido crómico	14000	80000	<0.1	12000	0
Cobalto	Sulfato - cloruro	76500	172000	<1	37000	—
Cobre	Cianuro, fluoroborato o sulfato	25000	93000	3-35	5000	45
Oro	Cianuro y citrato de cianuro	18000	30000	22-45	19000	45
Plomo	Fluoroborato	2000	2250	50-53	3000	42-50
Níquel	Sulfato	50000	152000	5-35	46000	30
Plata	Cianuro	34000	48000	12-19	27000	50-55
Zinc	Sulfato	7000	16000	1-51	13000	32

### 1.7.5. Impurezas

Las películas electrodepositadas casi siempre contienen varios tipos de inclusiones o impurezas. Aquellas pueden venir de uno o más de los siguientes orígenes:

1. Agregados químicos (tales como niveladores y abrillantadores)
2. Partículas agregadas (por compuestos para recubrimiento)
3. Productos catódicos (iones metálicos complejos)
4. Hidróxidos (de los metales de deposición)
5. Burbujas (gas, por ejemplo hidrogeno)

En general se puede afirmar que la mayoría de los depósitos producidos con bajas densidades de corriente poseen un contenido de impurezas mayor que la de los depositados en condiciones de mayores densidades de corriente. Entonces, también, pequeñas cantidades (del orden de ppm) de impurezas, influirán notablemente en la fuerza. Las impurezas de azufre pueden ser perjudiciales para depósitos de níquel. Específicamente, un aumento en el contenido de azufre es utilizado para reducir la resistencia del níquel electrodepositado. Puesto que el azufre tiene una influencia directa sobre las propiedades de níquel electrodepositado, considerando que no hay otras impurezas presentes en el depósito, la dureza por sí misma puede ser utilizada como un indicador del contenido de impurezas de azufre.

De lo anterior debe quedar claro que en la práctica es casi imposible de obtener y mantener baños de electrodeposición libres de impurezas. Así, en los trabajos de investigación relacionados a la cinética del electrodo, por ejemplo, los procedimientos de purificación deben ser detallados y complejos, para que de este modo se puedan eliminar algunos contaminantes claves. De lo contrario, no se puede obtener resultados reproducibles y confiables. El práctico electrodepósito que realiza un trabajador en un baño, por otro lado, trata con soluciones altamente contaminantes (desde el punto de vista del investigador) soluciones de unvariedad de fuentes desconocidas. Es por esta razón que la técnica práctica, en la mayor parte, debe basarse en observaciones empíricas.

En algunos depósitos, sobre todo los de níquel, la resistencia eléctrica "sigue" a la densidad de corriente a bajas temperaturas en el sentido de que las películas depositadas a baja densidad de corriente (por ejemplo, 10 mA/cm<sup>2</sup>) muestran una menor resistencia que aquellos depositados en una mayor densidad. Aunque esto es así en bajas temperaturas (4 a 40 grados Kelvin), esta diferencia en la resistencia desaparece más cerca de la temperatura ambiente.

### **1.7.6. Fragilización**

#### **1.7.6.1. Hidrógeno**

El hidrógeno es depositado con la mayoría de metales. Debido a su bajo número atómico, se puede esperar que sea fácilmente absorbido por el metal base. La fuente de hidrógeno puede variar desde los procesos preparatorios asociados tales como limpieza electrolítica hasta las reacciones químicas específicas asociadas con el proceso de electrodepósito en sí. Independientemente de su origen, la presencia de hidrógeno puede dar lugar a la fragilización, que implica una reducción sustancial de la ductilidad. Fragilización por hidrógeno (FH) es una expresión utilizada para describir una gran variedad de fenómenos de fractura que tienen en común la presencia de hidrógeno en la aleación como un soluto. Muchos mecanismos han sido sugeridos en un intento de explicar el FH en diversos sistemas, pero no se ha alcanzado un consenso en cuanto a su validez.

### 1.7.6.2. Altas temperaturas

Los electrodepósitos del cobre así como el níquel cambian de dúctil a frágil a temperaturas altas. El níquel se reduce aproximadamente de un 90% de su área a temperatura ambiente a aproximadamente 25% a 500°C. En el caso del cobre electrodepositado, esto se produce a temperaturas más bajas, de 200 a 300 ° C, dependiendo de las condiciones durante la electrodeposición. Níquel forjado no exhibe esta transformación dúctil a frágil. Una posible razón para esta diferencia es que el níquel electrodepositado contiene azufre y que, a su vez, forma películas quebradizas de sulfuro de níquel. El níquel Forjado contiene suficiente manganeso que se combinado con el azufre evitan que se convierta en un factor de fragilización. En efecto, con pequeñas cantidades de manganeso con níquel electrodepositado, el efecto descrito anteriormente puede ser minimizado.

El cobre electrodepositado presenta el mismo tipo de transición, debido a la degradación del límite de grano como resultado de la co-deposición de impurezas. No se sabe que la impureza en particular, sea la culpable. Cualquiera azufre u oxígeno pueden ser la causa de este efecto.

## 1.8. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LOS DEPOSITOS.<sup>[1,2]</sup>

En la formación de un recubrimiento, el carácter cristalino del mismo depende de la cantidad de gérmenes formados al principio de la electrolisis, inmediatamente después del empobrecimiento en iones de la película líquida catódica. De modo que para poder determinar las modificaciones que experimenta dicha estructura cristalina, con tendencia a dar depósitos brillantes, es preciso identificar la influencia que sobre el empobrecimiento de dicha película líquida catódica, ejercen una serie de factores, que describimos a continuación:

### 1.8.1. Influencia del estado de la superficie-base

Del estado de preparación de la superficie catódica base, dependen en gran manera las cualidades de brillo de la misma, sobre todo cuando el depósito a efectuar debe ser delgado. Una buena preparación de dicha superficie (desengrase, desoxidado, pulido, etc.)

antes de su recubrimiento favorece considerablemente su posterior abrillantamiento, debido a que solamente sobre superficies completamente lisas y pulidas, pueden obtenerse recubrimientos altamente brillantes, aunque algunos agentes añadidos al electrolito contribuyen en gran manera durante el proceso electrolítico a igualar las rugosidades y asperezas de dichas superficies.

### **1.8.2. Influencia del espesor del recubrimiento electrolítico**

Cuando el recubrimiento metálico se realiza sobre una superficie pulida y brillante, por sí mismo éste recubrimiento también lo es, siempre y cuando la capa depositada sea relativamente delgada; y, si el coeficiente de reflexión del metal depositado es superior al del metal base, la reflexión de la luz y por lo tanto el brillo, aumenta a medida que se prolonga la electrólisis. Ahora bien, esta influencia del metal base sobre la textura del recubrimiento electrolítico cesa cuando se alcanza un cierto espesor, a partir del cual las cualidades del brillo únicamente dependerán de las condiciones en las que se efectúe el depósito.

Si dichas condiciones no permiten la formación de un depósito brillante, el brillo adquirido hasta ese momento por el depósito disminuirá a medida que aumenta su espesor. Si por el contrario dichas condiciones permiten la formación de un depósito liso y brillante, el brillo no disminuirá cuando aumente el espesor. Esto explica el hecho de que numerosos electrolitos den depósitos relativamente brillantes en capas delgadas, y que únicamente los baños llamados brillantes, den recubrimientos en que el brillo aumenta con el espesor. Ahora bien, incluso en el caso de estos últimos depósitos, el aumento del brillo con el espesor únicamente se realizara hasta un cierto límite, pasado el cual, el brillo disminuirá debido a la conversión de las capas lisas en rugosas por fenómenos secundarios.

### **1.8.3. Influencia de la densidad de corriente**

La densidad de corriente aplicada es un factor esencial en la obtención de depósitos electrolíticos brillantes.

Es evidente que una variación en la densidad de corriente involucrará una variación en el empobrecimiento de la película líquida catódica. Un aumento de dicha densidad de corriente, provoca un mayor empobrecimiento de la película líquida catódica, obteniéndose estructuras finas debido a la continua aparición de gérmenes cristalinos. Así pues, cuanto mayor sea la densidad de corriente, mayor será el brillo del depósito obtenido. Sin embargo, existe un máximo para esta densidad de corriente, que al sobrepasarse produce depósitos quebradizos, debido a la aparición de formas cristalinas esponjosas.

#### **1.8.4. Influencia de la agitación**

La influencia de la agitación sobre la producción de depósitos brillantes se manifiesta en un favorecimiento de los cambios entre la película líquida catódica y el resto de la solución-electrolito, contrarrestando así el empobrecimiento de dicha película. Por otra parte, la agitación expulsa parcialmente las burbujas de hidrógeno que se forman en la superficie del cátodo, y permite además, una elevación de la densidad de corriente.

#### **1.8.5. Influencia de la Temperatura**

La temperatura hace más conductora las soluciones y permite emplear una densidad de corriente superior a la ordinaria, y ésta es la razón de que, en caliente, se originen depósitos de granos más finos, a pesar de que un aumento de temperatura origina cristales grandes; la densidad de corriente, pues, contrarresta el efecto de la temperatura. No obstante con la temperatura aumenta, en general, la disociación de las sales, disminuye la viscosidad de las soluciones y aumenta a la vez la conductividad de la película líquida junto al cátodo. Además, la temperatura permite más fácilmente eliminar los gases en el cátodo, disminuyendo su absorción que produciría depósitos frágiles, con tendencia a rajarse.

#### **1.8.6. Concentración iónica**

Debido a que el depósito de los metales es el resultado de la descarga de los iones metálicos, la concentración de estos últimos es más importante que la de los compuestos metálicos de los que se derivan. En general un descenso en la concentración de los iones metálicos aumenta la polarización catódica, disminuye el tamaño de los cristales y mejora el

poder de penetración. Si se obtienen las concentraciones bajas de iones metálicos simplemente por dilución es una sal metálica, el suministro de metal al cátodo se agotará muy rápidamente y la densidad de corriente límite será tan baja que no será práctica. Esta dificultad puede superarse utilizando soluciones que tengan una alta concentración de compuestos metálicos pero una baja concentración de iones metálicos. El compuesto metálico sirve así como un recipiente que reaprovisiona iones a medida que se van descargando

Las dos formas principales para reducir la concentración de iones metálicos son: primero agregar un compuesto que tenga un ion común, y segundo, formar compuestos de coordinación. La adición de iones comunes a la solución produce solamente un cambio pequeño en la concentración iónica del metal que se trata, sobre todo si aquella es concentrada, ya que lo limita la solubilidad de la sal añadida. Si formamos un compuesto de coordinación del ion considerado conseguiremos un mayor efecto, así por ejemplo, si el ion  $\text{Ag}^+$  lo tenemos como diciano plata (I) de potasio,  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ , la ionización del mismo será:



Ion metal ligando sirve como un proveedor de iones  $\text{Ag}^+$ , que suministra a medida que éstos quedan atrapados en la red cristalina. Los baños formulados a base de cianuro, son útiles para la galvanoplastia del cobre, plata, cadmio, zinc y latón.

#### 1.8.7. Influencia del pH

El pH alcanzado en la película catódica, bajo condiciones uniformes depende del pH del cuerpo de la solución. Un pH bajo en el baño permite utilizar corrientes de densidad más elevada para producir un depósito firme a una eficiencia relativamente alta.

El pH tiene un efecto muy señalado sobre la naturaleza del depósito, así como el rendimiento de corriente. Algunos metales como el níquel, zinc y hierro precisan un pH muy bajo para obtener depósitos finos y por tanto, brillantes; en el caso particular del níquel se trabaja con un pH próximo a 5,5, por lo que existe desprendimiento de gas y cierta cantidad de hidrógeno queda ocluido en el metal, dando al depósito su brillo característico.

### 1.8.8. Influencia de los agentes de adición

En general se aplica el término de agente de adición a todos aquellos compuestos de naturaleza química diversa que, añadidos a la solución-electrolito en cantidades pequeña, son capaces de modificar la textura cristalina del depósito, dejándola más fina y regular.

Aunque en esta amplia definición puede incluirse cualquier producto que se añada a la solución-electrolito, nos referiremos con este nombre, especialmente, a los agentes abrillantadores, sustancias generalmente orgánicas capaces de producir recubrimientos electrolíticos brillantes.

Se ha observado por una serie de hechos que la mayoría de los agentes de adición de tipo orgánico sufren transformaciones químicas en el seno del electrolito, dando origen a nuevos compuestos, que pueden ser más eficaces en su acción que los primitivos. Se ha observado, por ejemplo, que por adición de una pequeña dosis de fenol a un baño ácido de cobre, se produce un recubrimiento de estructura altamente cristalina. Ahora bien, una vez que ha funcionado dicho baño durante varias horas, se obtienen recubrimientos constituidos por una estructura mucho más fina, lo que parece indicar la transformación del fenol en un derivado sulfonado del mismo, de mayor influencia sobre la estructura del recubrimiento.

Se ha intentado establecer una relación entre la estructura química de los distintos aditivos abrillantadores y la influencia que ejercen sobre el brillo de los depósitos. Sin embargo, hasta la fecha esta cuestión no ha sido dilucidada del todo, pues si bien existen sustancias pertenecientes al mismo grupo químico que tienen un comportamiento análogo, en la mayoría de los casos no sucede así. Por otro lado, el cuidado que ponen las distintas firmas comerciales poseedoras de estos productos, en guardar las experiencias realizadas, dificulta todavía más su estudio.

La posible influencia de los productos de adición sobre el brillo de los depósitos, basándose en la estructura química de los mismos, ha sido investigada, entre otros, por Raub y Wittum, especialmente en depósitos de zinc y níquel.

Algunos autores clasifican los agentes de adición atendiendo a su modo de acción sobre el depósito. Por tanto se distingue así varios tipos de abrillantadores:

1° Cationes metálicos susceptibles de descargarse en el cátodo, incorporándose así al depósito. Un ejemplo nos lo proporciona la adición de sales de zinc o de cadmio a un baño electrolítico de níquel, que permite obtener recubrimientos brillantes constituidos por capas alternas de níquel y de metal agregado.

2° Sustancias capaces de reaccionar químicamente con el cátodo evitando, generalmente, la formación de hidratos y sales básicas insolubles, que darían lugar a depósitos esponjosos. Puede incluirse aquí una serie de compuestos químicos de características muy distintas, como por ejemplo, compuestos oxigenados (ácido persulfúrico, permanganato de potasio), reductores orgánicos (fenoles, hidroquinona, aldehídos, etc.), e incluso reguladores de pH (ácido bórico)

3° Sustancias capaces de formar cortinas viscosas delante del cátodo, paralizando las corrientes de convección líquidas e impidiendo así el intercambio entre la solución y la película líquida catódica, y favoreciendo el empobrecimiento en iones de esta última. A este tipo pertenecen una gran cantidad de sustancias orgánicas de tipo coloidal, siendo la gelatina una de las que primero se utilizó.

4° Sustancias capaces de dar productos que se incorporen mecánicamente al depósito, formando verdaderas inclusiones en él. Un ejemplo nos lo ofrece la adición de goma arábiga a los baños de cobre.

5° Sustancias capaces de formar iones metal ligando que se descarguen sobre el cátodo. Estos iones estarían constituidos por el coloide añadido y el metal a depositar. La existencia de estos compuestos, así como su acción sobre el depósito, ha sido establecida por Fuseya y colaboradores. Pueden incluirse en este grupo una serie de aditivos de tipo orgánico tales como: ácido aspártico,  $\alpha$ -alanina, etc., incluso otros como la gelatina, capaces de ejercer también otras acciones.

Glénat, finalmente, clasifica a los compuestos orgánicos utilizados como agentes de adición, según el efecto producido en el baño galvánico. Distingue así tres grandes grupos:

1° Agentes ligantes

2° Productos tensoactivos y sobretensores, y

3° Abrillantadores propiamente dichos y auxiliares.

En el primer grupo, agentes ligantes, incluye los llamados complejones, especialmente el complexón II (ácido etilendiaminotetraacético) y el complexón I (ácido nitrilodiacético). Estos compuestos sobre todo el primero, forman con la mayor parte de los cationes metálicos complejos estables, solubles y muy poco disociados en solución. De esta manera al eliminar las impurezas metálicas capaces de originar depósitos defectuosos (con rugosidades y poca adherencia), se consiguen recubrimientos con grano regular, al mismo tiempo que permiten el empleo de mayores densidades de corriente, y se comportan como productos despolarizantes.

Los productos tensoactivos y sobretensores, incluidos en el segundo grupo, influyen en la obtención de depósitos de buena calidad. Los agentes tensoactivos, capaces de disminuir la tensión superficial del baño hasta límites relativamente altos, previenen y eliminan la aparición del picado, fenómeno provocado muchas veces por la adición de sustancias orgánicas empleadas como abrillantadores. Como agentes tensoactivos de tipo aniónico se han utilizado diversos compuestos alquil-aril-sulfónicos (entre ellos el alcohol láuricosulfonado), y como agentes tensoactivos del tipo catiónico, halogenuros de N-alquil.piridinio o N-alquil-quinolinio, además de algunas betainas, utilizadas asimismo como agentes de brillo. Estos agentes tensoactivos se comportan también muchas veces como agentes de nivelación, sobre todo cuando van acompañados de otras sustancias orgánicas empleadas como abrillantadores de los baños. Los agentes sobretensores, pertenecientes también a este segundo grupo, al elevar la sobretensión de hidrógeno, disminuye su desprendimiento en el cátodo, mejorando en gran manera el aspecto del depósito. Entre los productos sobretensores tenemos el isopropil-naftalen-sulfonado sódico.

El tercer grupo, constituido por los agentes abrillantadores propiamente dichos y sustancias auxiliares de los mismos (las cuales contribuyen a su mejor disolución o a eliminar efectos secundarios perjudiciales) es el más numeroso e importante. Los compuestos de este grupo influyen esencialmente en la textura cristalina, en la estructura laminar del depósito, en la orientación de los cristales constituyentes del mismo.

La mayoría de estas sustancias pertenecen a la clase de coloides orgánicos y a la de agentes nivelantes. Entre los coloides utilizados, Glénat incluye la gelatina, goma arábica, albúmina y dextrina. Sin embargo, en los baños modernos empleados para producir depósitos brillantes el uso de estas sustancias ha sido poco a poco abandonado, siendo sustituidas por otros productos de síntesis. Entre los agentes nivelantes capaces de alisar las protuberancias que presenta el metal base, dando lugar a depósitos lisos y brillantes, el citado autor incluye la cumarina y sus derivados además de algunos alcoholes acetilénicos (dimetil-etinil.carbinol, etc.) y algunos compuestos heterocíclicos (piridinas, quinoleínas, etc.) utilizados especialmente en baños de níquel.

**CAPÍTULO II**

**PROCESO GALVÁNICO PARA**

**LA ELABORACIÓN DE**

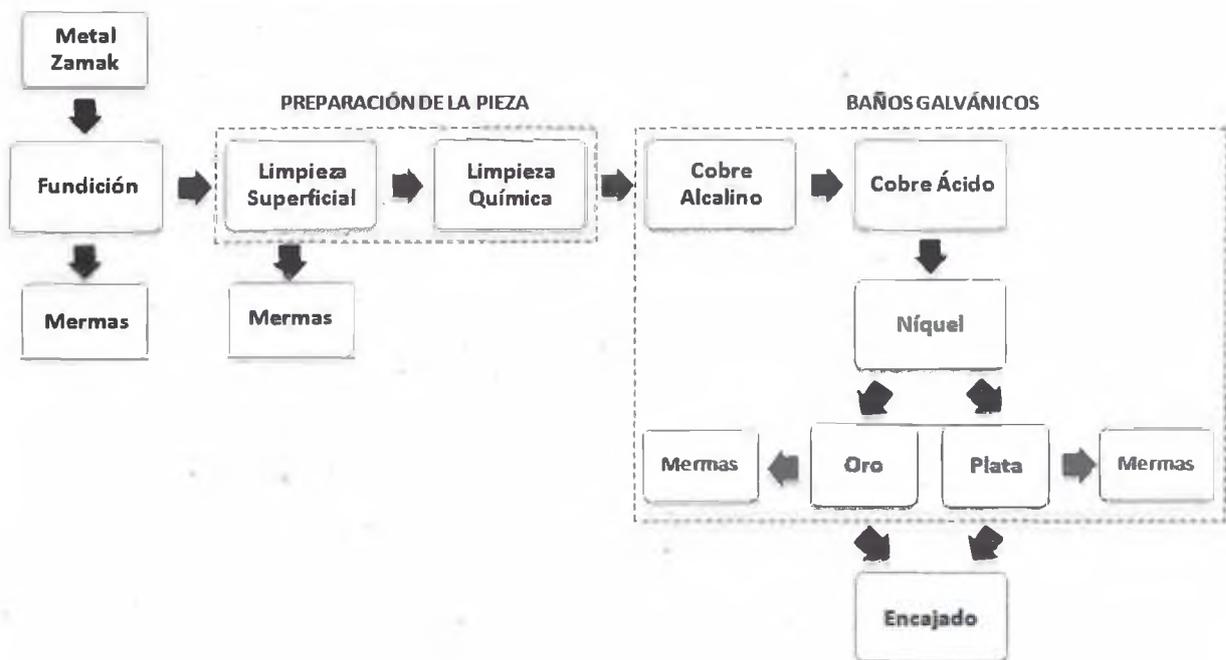
**BIJOUTERI**

**2.1. GENERALIDADES**

El proceso productivo para Bijouteri de alta calidad se desarrolla en diversos procesos que están debidamente implementados en planta desde el diseño de la pieza hasta la entrega al cliente, todos los procesos para dicha elaboración, están estandarizados bajo lineamientos que están orientados a la calidad de los productos, lo que lleva a que la organización tenga satisfechos a sus cliente en cantidad, calidad y tiempo.

Actualmente la empresa produce alrededor de 1 500 000 unidades mensuales entre diversos tipos de Bijouteri, como por ejemplo: anillos, pendientes, aretes, etc., y en diversos acabados como son plata y oro.

En la siguiente diagrama se muestra el proceso completo para la producción de Bijouteri, el proceso galvanico consta de dos procesos que son la preparación de la pieza y Baños galvanicos.



**Figura 2-1.**Proceso Productico para la elaboración de Bijouteri

La aleación utilizada para la elaboración de las piezas de Bijouteri es el Zamak, cuya composición se muestra en el cuadro 2-1.

**Cuadro 2-1.** Composición metálica del Zamak

Metal	Porcentaje
Zinc	92.493%
Aluminio	3.9%
Cobre	3.0%
Magnesio	0.5%
Hierro	0.1%
Plomo	0.004%
Estaño	0.002%
Cadmio	0.001%

Es una aleación de muy bajo costo comparada con la aleación de estaño 96%, que se utilizaba hace varios años atrás. En la figura 2-2 se muestra el molde y la corona metálica que se desprende del molde después de la fundición. Las piezas son sacadas de esta corona y dispuestas para los procesos posteriores.

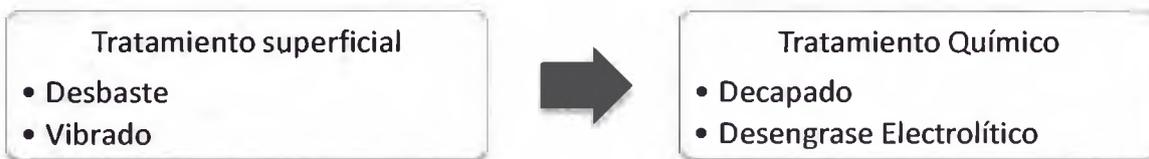


**Figura 2-2.** Molde y corona metálica

**2.2. PREPARACION DE LA PIEZA<sup>[1,5]</sup>**

Generalmente las piezas fundidas no se llevan directamente al proceso electrolítico sin antes efectuar el acondicionamiento previo, el cual consiste en quitarles la rebaba o escoria remanente de la fundición, alisarlo hasta que las piezas queden adecuadamente lisas y quitarle la grasa que arrastran de las operaciones de manipulación. En efecto las piezas recién fundidas presentan una serie de suciedades o defectos sobre las cuales es imposible realizar exitosamente el tratamiento electrolítico.

Los procedimientos de preparación preliminar son numerosos y diversos, siendo seleccionados en función a los diferentes factores que determinan el planeamiento de las operaciones a seguir. En Yobel SCM, los procedimientos a seguir son los siguientes:



**2.2.1. Tratamiento Superficial**

**2.2.1.1. Desbaste**

Es la primera operación a que se somete la superficie de una pieza, en algunos casos, el desbaste no es necesario, pues la superficie del objeto a tratar posee ya las adecuadas características de tersura; pero cuando el objeto es de reciente fabricación, y sobre todo de reciente fundición posee rebabas, escamas y a veces, incluso, costras que es preciso eliminar a fin de que su superficie quede convenientemente preparada para el vibrado posterior. Según el estado de la superficie de la pieza se utilizan para llevar a cabo la operación del desbastado, discos sólidos de distinto grano, hasta discos impregnados de esmeril, granate, tierra de trípoli e incluso piedra pómez, además de distintos productos elaborados con polvo de aleaciones de acero o compuestos de boro y vanadio.

Los discos empleados en el desbastado son sometidos a un movimiento giratorio, oscilando entre 800 a 4500 revoluciones por minuto en un eje, accionado directamente por un motor o

por una correa de transmisión conectada a una pieza común., del cual parten distintas correas, utilizables para diferentes fines.

En el pulido manual, sistema utilizado en la planta, la pieza a desbastar se pone en contacto con el disco en movimiento, produciendo esta fricción, una serie de rayas que nivelan poco a poco a su superficie. De esta manera se consigue una superficie uniforme, apta para ser sometida al proceso siguiente de vibrado. El equipo que se utiliza en las operaciones del desbastado es una máquina de pulido como se muestra en la Figura 2-3, y donde se utilizan discos abrasivos de grata para el pulido de las piezas.



**Figura 2-3.** Máquina de pulido para desbaste

#### **2.2.1.2. Vibrado**

Habiéndose logrado desbastar las piezas de manera aproximada al acabado final, se procede al alisado fino de la superficie hasta lograr el acabado de tersura deseado. Cabe resaltar que cuando una pieza es sometida a un determinado electro recubrimiento, como el níquel por ejemplo, generalmente las rugosidades del material base se conserva a través de la capa de níquel; por lo tanto para lograr mejores acabados en la superficie final es conveniente vibrar la pieza muy bien hasta el grado de lustre.



**Figura 2-4. Maquina de vibrado**

El equipo utilizado en ese procedimiento es la maquina vibradora, como se muestra en la figura 2-4 que es una fina montada sobre resortes y accionada por un motor con polea excéntrica de alta velocidad, de modo que adquiere un movimiento vibratorio muy intenso. En dicha maquina vibradora las piezas son colocadas con gran cantidad de trozos de cerámica, con lo que se mantiene en fricción durante el trabajo, produciéndose por consiguiente, el alisamiento de las superficie de las piezas.

### **2.2.2. Tratamiento Químico**

Los materiales extraños que se encuentran presentes en forma más común sobre las superficies metálicas, pueden dividirse en dos grupos, el primero consiste en aquellos compuestos metálicos como óxidos y productos de la corrosión, que son formados sobre la superficie metálica por exposición y el otro grupo son materias orgánicas, tales como grasas, o aceites u otras materias como polvo, provenientes de los proceso previos o en el colgado de las piezas. En general es esencial quitar toda sustancia extraña de la superficie del metal antes de proceder al tratamiento galvánico.

Las piezas para los procesos siguientes, son colgadas manualmente con alambres de cobre en bastidores de acero inoxidable tal como se muestra en la figura 2-5.



**Figura 2-5.** Colgado de piezas

#### **2.2.2.1. Decapado**

La mayor parte de los metales, especialmente aquellos de base férrea, debido a la acción de los gases que rodean el medio ambiente (oxígeno, anhídrido carbónico, vapor de agua, cloro, etc.), se recubren de una capa mas o menos grande de óxido u otro compuesto químico insoluble (carbonato, cloruro, sulfuro, etc.), difícil de eliminar mediante las operaciones anteriores. Algunas veces estas capas insolubles que rodean al metal se han originado en el proceso de fundición o forjado del mismo, estando fuertemente adheridas a él. La operación mediante la cual se logra eliminar estas capas que recubren a un metal recibe el nombre de decapado.

Para realizar esta operación se han utilizado diversos tipos de ácidos, según la clase de metal de que se trate o la clase de impureza a eliminar. De todos ellos, los mas empleados para fines generales, han sido los ácidos clorhídrico y sulfúrico, en diversas concentraciones.

La operación del decapado se realiza generalmente por inmersión de las piezas a tratar en la solución decapante apropiada, bajo las siguientes condiciones:

**Cuadro 2-2.** Condiciones para el decapado

FORMULACION		CONDICIONES DE OEPRAACION	
Acido clorhídrico	10%	Tiempo de permanencia	5 seg
		Temperatura	Ambiente

**2.2.2.2. Desengrase Electrolítico**

Cuando las piezas llegan al proceso galvánico están recubiertas generalmente, de una película gruesa de grasa procedente de la mecanización de las mismas, del simple contacto manual o del proceso de desbastado y vibrado. En esta etapa se elimina toda la grasa remanente que pudiera existir sobre las superficies de la pieza en tratamiento. Cualquier vestigio de grasa, que aun conserve una pieza cuando se le somete a electrodeposición, va a interferir con la buena adherencia anulando la buena calidad del recubrimiento.

El desengrase electrolítico además de la acción de los productos químicos que constituyen el baño de desengrase, interviene la acción de la corriente eléctrica que se aplica durante el proceso para ayudar a obtener un mejor y más rápido desengrase. La acción del desengrase se debe al arrastre mecánico por parte del hidrogeno desprendido en el cátodo y a la acción química de la solución-electrolito usada. Las soluciones electrolito empleadas en este procedimiento son de tipo alcalino, por ejemplo: hidróxido de sodio, o potasio, carbonato de sodio, fosfato de sodio, etc., así como también agentes tensoactivos como por ejemplo: alcoholes sulfonados, ácidos grasos sulfonados, etc., además de cianuros y compuestos cianurados, utilizados para evitar que las piezas se manchen o se formen barro sobre su superficie.

El proceso consiste en suspender las piezas en la solución electrolito y hacerlos actuar como cátodos el circuito eléctrico de corriente continua. La función de ánodo la ejercen las planchas de acero inoxidable sumergidas en la misma solución. Las piezas que se tratan, actúan como cátodos en el baño de desengrase electrolítico bajo las siguientes condiciones:

**Cuadro 2-3.** Condiciones para el desengrase

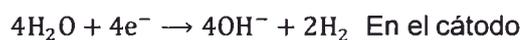
FORMULACION		CONDICIONES DE OEPRAACION	
Hidróxido de sodio	110 g/L	Tiempo de permanencia	10 seg
DCM	55 g/L	Temperatura	50 – 60°C
		Voltaje	8 – 10 voltios
		Ánodos	Acero inoxidable

DCM es un compuesto patentado que es de venta comercial cuya composición aproximada es la siguiente:

**Cuadro 2-4.** Composición DCM

Composición	
Hidróxido de Sodio	50-100%
Metasilicato de sodio	10-25%
Carbonato de sodio	10-25%

Durante la electrolisis se forma álcali libre en el cátodo que favorece en parte al proceso mediante su acción desengrasante. Por otra parte, el proceso electrolítico, propicia la formación abundante de gases en los electrodos, que ayudan al arrastre mecánico de la grasa adherida a la superficie de las piezas.



El desprendimiento de hidrogeno en el cátodo es el doble del desprendimiento de oxigeno en el ánodo, por lo que el desengrase catódico es de mayor rendimiento y el más utilizado.

### 2.3. BAÑOS GALVÁNICOS

Con pocas excepciones, el metal a depositar a partir de un baño galvánico es introducido como una de sus sales y restablecido por su disolución anódica.

Las piezas ya preparadas superficial y químicamente limpias, son recubiertas electrolíticamente por la siguiente serie de baños:



Figura 2-6. Proceso de Baños galvánicos

### 2.3.1. Baños de cobre

Los recubrimientos electrolíticos de cobre son relativamente sencillos de obtener, y son empleados con mucha frecuencia como una etapa preliminar antes de recubrir con cualquier otro metal al sustrato. El cobreado electrolítico es un proceso que permite aplicar un recubrimiento de cobre sobre materiales como el acero, hierro, latón y zamak, con un espesor variable según las necesidades, tiene como objetivo mejorar las propiedades del material base gracias a su elevada maleabilidad, ductilidad y conducción de la electricidad.

Frecuentemente, el cobre forma la primera capa en un sistema decapas de recubrimiento, puesto que es fácil de depositar sobre diversos metales y aleaciones, debido a que presenta una elevada conductividad; además, la capa de cobre es muy resistente, económica de aplicar y forma una buena base adhesiva para otros metales.

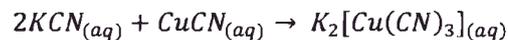
El cobreado puede aplicarse a partir de baños alcalinos cianurados y baños ácidos con ácido sulfúrico. Para el caso de la industria de Bijouteri, utilizamos ambos el primero es el baño cianurado de cobre (cobre alcalino), sin aditivos orgánicos, y luego pasa al siguiente baño que es baño de cobre ácido con aditivos orgánicos, este último utiliza aditivos que son patentados y cuya ficha técnica del baño se encuentra en el anexo 2.

**2.3.1.1. Baño de cobre Alcalino**

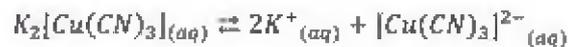
Estos tipos de electrolitos están formulados para obtener depósitos de gran espesor, con un régimen de depósito veloz. Consiste esencialmente en una solución de cianuro cuproso en un cianuro de metal alcalino. Las soluciones de cianuro tienen un excelente poder de penetración, es decir es capaz de cubrir desigualdades del metal base (pequeños huecos).

El baño de cobre alcalino tiene un alto contenido de cobre combinado con un bajo contenido de cianuro libre, formando iones complejos de cobre y potasio(o sodio).

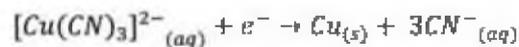
La mezcla de cianuro de cobre y cianuro de potasio, nos da la sal doble de cobre y potasio,



y que al disociarse queda el complejo a electrodepositar:



La reacción electroquímica ocurrida en el cátodo es siguiente:



Este es el primer recubrimiento que se le da a las piezas y cuya finalidad es dar adherencia a los siguientes recubrimientos, la tonalidad de este baño es mateada y de un rojizo intenso.

El proceso en el baño de cobre alcalino ocurre bajo las siguientes condiciones:

**Cuadro 2-5.** Condiciones del baño de cobre Alcalino

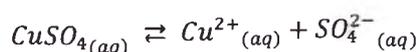
CONDICIONES QUÍMICAS		CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Cianuro de cobre	110 g/L	Temperatura	50°C
Cianuro de potasio	42 g/L	pH	11.5 – 12.5
		Ánodos	cobre electrolítico
		Voltaje	1 – 2 voltios

Ver Anexo 1. Hoja técnica Cobre Alcalino Química Anders.

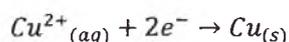
**2.3.1.2. Baño de Cobre Ácido**

El cobreado ácido se efectúa a partir de una solución que consistefundamentalmente en sulfato de cobre y ácido sulfúrico. Este tipo de solucione tiene un bajocostode preparación y los rendimientos anódicos y catódicos llegan alciento por ciento en muchos casos.La presencia del ácido sulfúrico es esencial, pues evita la formación de precipitadosde sales básicas de cobre y también aumenta la ionización y, por consiguenteaumenta la conductibilidad de la solución, reduce la posibilidad de que loselectrodos se polaricen y ahorra el consumo de fuerza. Reduciendo la concentraciónde iones cobre de la solución, el ácido tiene también el efecto de producir depósitoslisos de pequeño tamaño de grano.

La disociación del sulfato de cobre nos da al ion cúprico:



La reacción electroquímica ocurrida en el cátodo es siguiente:



El cobreado ácido es el segundo recubrimiento que se les da a las piezas. Este baño le otorga a la pieza una superficie altamente brillante, tiene la capacidad de nivelar desigualdades provenientes del baño de cobre alcalino y disminuir las depresiones ásperas de la superficie. Cabe resaltar que es un baño cuyos aditivos orgánicos son patentados.

El proceso en el baño de cobre ácido ocurre bajo las siguientes condiciones:

**Cuadro 2-6.** Condiciones del baño de cobre ácido

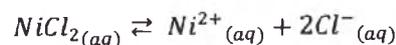
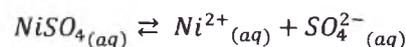
CONDICIONES QUÍMICAS		CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Sulfato de cobre	240 g/L	Temperatura	24 - 28°C
Acido Sulfúrico	63 g/L	pH	< 1
Preparadora 10	g/L	Ánodos	cobre fosforoso
Abrillantador A	0.5 g/L	Voltaje	2 – 4 voltios
Abrillantador B	0.5 g/L		

Ver Anexo 2. Hoja técnica Cobre Ácido. Química Anders.

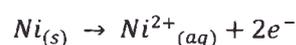
### 2.3.2. Baño de Níquel

El níquel es un metal duro y resistente al desgaste y a la corrosión. Sus características de dureza y duración hacen que se utilice mucho para la protección superficial de las piezas, con fines decorativos y de recubrimiento previo antes del plateado, dorado, cromado o de otros acabados. La propiedad de proteger de la corrosión se debe a la ausencia de porosidad en la estructura cristalográfica de una película de níquel y al aumentar su espesor los poros tienden a cerrarse, con lo que el poder protector es mayor. El baño de níquel es el tercer recubrimiento a las piezas en el proceso galvánico, este baño es el último utilizado antes de darle el acabado final a las piezas (oro o plata). Es un baño de alto rendimiento y poder de nivelación. La capa de níquel depositada por este proceso se caracteriza por tener un alto brillo y darle la dureza necesaria a la pieza. En el baño de níquel es un baño compuesto de sales y aditivos orgánicos patentados, las sales utilizadas son el sulfato de níquel ( $NiSO_4$ ), como la principal fuente de iones, y el cloruro de níquel por su efecto despasivante (que hace activar la superficie de depósito) de los iones de cloro sobre los ánodos de níquel. El ácido bórico tiene la función de sustancia buffer y reduce la formación de defectos a altas densidades de corriente, generados por la acidificación de la solución debida al exceso de iones  $H^+$ .

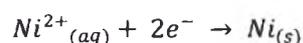
La disociación del sulfato de níquel y del cloruro de níquel en agua:



La reacción de oxidación que se lleva a cabo en el ánodo es la siguiente:



Y la reacción de reducción que se lleva a cabo en el cátodo es la siguiente:



Los iones cloruro facilitan la electrocorrosión del níquel y también actúa como despolarizador y se proporcionan mediante el cloruro de níquel.

El proceso en el baño de Níquel ocurre bajo las siguientes condiciones:

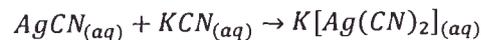
**Cuadro 2-7.** Condiciones del baño de Níquel

CONDICIONES QUÍMICAS		CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Sulfato de Níquel	270g/L	Temperatura	50 - 60°C
Cloruro de Níquel	50 g/L	pH	4.2 – 4.4
Ácido Bórico	40 g/L	Ánodos	Níquel
Solución Correctora	3 g/L	Voltaje	4 – 10 voltios
Humectante	1g/L		
Abrillantador	0.5 g/L		

Ver Anexo 3. Hoja técnica Níquel. Química Anders.

### 2.3.3. Baño de Plata

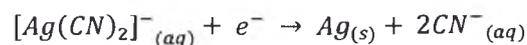
El baño utilizado es un baño cianurado, pues son fáciles de preparar, relativamente estables y tienen un buen poder de penetración junto a un elevado rendimiento anódico y catódico. El componente más importante de los baños cianurados es el cianuro doble de plata y potasio; ambos son el resultado del cianuro de plata y el cianuro alcalino correspondiente:



Este complejo se disocia en dos fases proporcionando el complejo a electrodepositar; así:



Aunque la concentración de los iones plata, que produce la segunda fase, es pequeña, no obstante se dispone de una reserva proveniente del ánodo, capaz de reponer todos los que se separen en el cátodo. El cianuro alcalino en exceso (cianuro libre) contrarresta la ionización del complejo cianurado y la concentración baja del ion plata hace el potencial catódico más negativo; pero todavía es posible separar la plata con muy poco desprendimiento de hidrógeno. El cianuro libre incrementa la conductividad del baño y favorece la corrosión del ánodo, la reacción de electrodeposición que se lleva a cabo en el cátodo es la siguiente:



El proceso de recubrimiento en el baño de Plata, ocurre bajo las siguientes condiciones:

**Cuadro 2-8.** Condiciones del baño de Plata

CONDICIONES QUÍMICAS		CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Sal de plata	37.5g/L	Temperatura	15 - 25°C
Cianuro de potasio	150 g/L	pH	>9.5
Solución Preparadora	40 g/L	Ánodos	Plata
Abrillantador	0.5 g/L	Voltaje	4 – 10 voltios

Ver Anexo 4. Hoja técnica Plata. Química Anders.

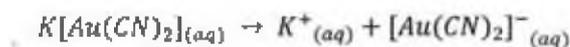
### 2.3.4. Baño de Oro

Al igual que el baño de plata, el oro también es un baño de acabado final para las piezas, el baño de oro utilizado es cianurado y sus componentes más importantes son el cianuro doble de oro y potasio y el cianuro libre. El baño de oro es de bajo contenido en metal debido, en parte, a su elevado precio, con el fin de reducir pérdidas durante el trabajo.

Por su gran estabilidad y hermoso brillo, es uno de los metales por la industria de Bijouteri para el dorado galvánico. A causa de su elevado precio, los recubrimientos galvánicos de oro son muy delgados. Afortunadamente los recubrimientos de oro, aun con espesores relativamente pequeños, están libres de poros, por lo cual cubren por completo el recubrimiento base protegiéndolo de la corrosión. Los baños de oro están compuestos a base de cianuro, la sal utilizada para este proceso es la sal doble de oro y potasio:



Este complejo se disocia proporcionando el complejo a electrodepositar, así:



La reacción de electrodeposición que se lleva a cabo en el cátodo es la siguiente:



El proceso de recubrimiento en el baño de oro, ocurre bajo las siguientes condiciones:

**Cuadro 2-9.** Condiciones del baño de Oro

CONDICIONES QUÍMICAS		CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Sal cianurada de oro	2.4 - 3 g/L	Temperatura	55°C
Abrillantador	0.4g/L	pH	6.8 – 7.5
		Ánodos	Acero inoxidable
		Voltaje	2-6 voltios

**CAPÍTULO III**

**ANALISIS DE LOS DEPOSITOS**

**DE NIQUEL PARA**

**RECUBRIMIENTO COMO**

**ACABADO FINAL**

### 3.1. GENERALIDADES

En el níquel se consigue un brillo adecuado, gracias a los llamados baños de niquelado brillante y como consecuencia de la buena estabilidad química del níquel, el brillo se mantiene inalterable durante largo tiempo.

El níquel es más noble que el Zinc, por lo que los recubrimientos sobre éste, proporcionan una protección suficiente cuando tienen un buen espesor, el níquel protege entonces al metal base que en su mayor porcentaje es Zinc, de un modo perfecto contra la corrosión.

Además el sobrepotencial del hidrógeno sobre el níquel es relativamente elevada (0,20V) por lo que éste, en soluciones neutras, poco alcalinas o débilmente ácidas, es prácticamente estable. También es importante la atmósfera y el ambiente que producen sobre la superficie del níquel una oxidación que forma una película invisible, pero extraordinariamente densa y sólida de gran resistencia química, que proporciona al níquel un estado pasivo a la corrosión. El níquel presenta una buena resistencia frente a los álcalis fuertes en disolución y fundidos en la mayoría de materias orgánicas.

Actualmente el electrolito utilizado es el que se encuentra formulado en el cuadro 2-7. En los baños de niquelado brillante, la electrodeposición de níquel se lleva cabo en una disolución que contiene iones níquel y agua, al paso de una corriente continua entre el ánodo y la pieza a recubrir que hace de cátodo. Normalmente el ánodo es níquel puro que se va disolviendo en tanto en cuanto la corriente va pasando, formando iones níquel que reemplazarán a los que se han reducido en el cátodo sobre la pieza.

A fin de evitar las variaciones continuas del valor del pH en los baños de niquelado brillante, se usa el ácido bórico. Los demás constituyentes de este proceso son el sulfato de níquel hexahidratado.  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y el cloruro de níquel hexahidratado:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2. MECANISMOS DE FORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS ELECROLITICOS BRILLANTES <sup>[9]</sup>.

Como se ha descrito en el capítulo previo, las opiniones respecto a los factores que determinan el brillo de los depósitos electrolíticos y su estructura, son muy variadas. Algunos autores consideran como característica principal de un depósito brillante las dimensiones y finura de los cristales que lo integran; ahora bien, aunque los recubrimientos electrolíticos brillantes obtenidos por adición de abrillantadores participan así mismo de esa cualidad, no es factor esencial, y si lo es según Meyer y Philips, la orientación de los cristales, los cuales deben desarrollarse en planos paralelos entre sí.

Este enunciado, que relaciona el brillo con la orientación cristalina, ha sido adoptado, aunque con algunas modificaciones por numerosos autores, afirmando alguno de ellos, que esta orientación se debe a la adsorción del abrillantador por el depósito.

Esto a lo que se refiere al efecto submicroscópico, que produce el brillo propiamente dicho, ya que el abrillantador puede ejercer además, otro efecto macroscópico, rellenando o nivelando las desigualdades de la superficie base, siendo este último efecto propio tanto de aditivos de tipo orgánico como aditivos inorgánicos, conocidos con el nombre de agentes nivelantes.

K. M. Gounova supone que la formación de los depósitos electrolíticos brillantes está ligada a la presencia sobre la superficie catódica de una fina película, frecuentemente de tipo coloidal que interviene para difundir los iones descargados sobre la superficie del electrodo. En condiciones ordinarias los iones de ciertos metales, como por ejemplo, se descargan sobre el cátodo cuando atraviesan la película superficial del electrodo. Sin embargo, otros metales exigen la intervención de ciertas sustancias tensoactivas o coloidales para que la película citada pueda formarse o estabilizarse sobre el cátodo. Tal es el caso del níquel por ejemplo.

Otros autores, finalmente estiman que existe una cierta relación entre la función ejercida por ciertas sustancias tensoactivas y formadoras de brillo, y la velocidad de su adsorción y desadsorción por la superficie del electrodo. La adición de sustancias tensoactivas que

posean una gran velocidad de adsorción proporcionara, según dichos autores, depósitos brillantes sobre el cátodo.

Podemos afirmar, pues de lo que antecede, que el mecanismo que explique la formación de los depósitos electrolíticos brillantes dista mucho de estar plenamente resuelto, y las hipótesis expuestas únicamente pueden tomarse como explicaciones, algunas muy convincentes y racionales, de algunos hechos experimentales, sin tener todavía ninguna de ellas carácter definitivo; sin embargo para nuestro proceso a desarrollar (baño de níquel), podemos suponer que la hipótesis de Gounova, es la más cercana.

### **3.3. RECUBRIMIENTO BRILLANTE DE NÍQUEL <sup>[9]</sup>.**

La aplicación principal de los recubrimientos de níquel reside en su valor protector, sirviendo como capa intermedia para el plateado o dorado de las piezas, sin embargo, este recubrimiento brillante de níquel, por conservar inalterable su brillo durante un largo tiempo, pueden ser utilizados también como acabado final.

#### **3.3.1. Condiciones generales de funcionamiento de los baños de níquel.**

Las condiciones varían según sea el tipo de baño utilizado. Todos los baños exigen sin embargo, un estricto control, tanto de sus condiciones de trabajo como de la solución-electrolito, realizando este último control mediante análisis químico periódico de sus componentes principales.

Los baños de níquel trabajan generalmente a temperaturas altas, oscilando entre 45-75°C, según sus características. Las densidades de corriente utilizadas son también elevadas variando entre 2-8 A/dm<sup>2</sup>, exigiendo además estos baños una continua agitación y un estado de permanente pureza.

### 3.3.2. Baño de Níquel empleado.

El primer baño empleado para producir depósitos de níquel brillante fue el de Schlotter, el cual utilizo con tal fin un baño Watts, compuesto por sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, al que añadió un compuesto orgánico (naftalen-trisulfonato-sódico). El baño de níquel usado actualmente presenta la composición clásica de un baño tipo Watts. Sus constituyentes son pues, el sulfato de níquel hexa o hepta-hidratado, que proporciona la concentración adecuada de iones metálicos, el cloruro de níquel hexahidratado y al ácido bórico que actúa como regulador de pH.

La concentración de cada uno de estos constituyentes en el baño es la siguiente:

**Cuadro 3-1.** Concentración Baño de Níquel

CONCENTRACION DE COMPONENTES	
Sulfato de Níquel	270 g/L
Cloruro de Níquel	50 g/L
Ácido Bórico	40 g/L

El pH del baño se acostumbra a mantener entre 4 y 4.5, siendo la temperatura de trabajo de 50 – 55°C. Los ánodos son de níquel electrolítico, envueltos en fundas de nylon de malla tupida, para evitar su impurificación durante el funcionamiento del baño. La solución electrolito debe ser pura y transparente, exigiendo una filtración continua o a intervalos regulares muy próximos. Las impurezas más frecuentes de estos baños las constituyen el zinc, hierro, cobre, plomo, aluminio y cromo hexavalente, siendo necesaria su eliminación cuando se hallen presentes en cantidades superiores a 0.01 – 0.05 g/L. Es asimismo, imprescindible la agitación de la solución electrolito, la cual se realiza mediante agitación de la barra catódica.

Respecto a los agentes de adición utilizados en este baño, existe un numero variado de éstos, pero debido a la escasa información que en general proporcionan las distintas firmas comerciales poseedoras de los mismos, es muy difícil poder establecer cuales de ellos dan los mejores resultados.

Suelen usarse como agentes de adición, en la mayoría de los casos tres clases de productos de acción distinta: agentes estabilizantes, agentes abrillantadores y agentes antipicados.

Los **agentes estabilizantes** ejercen dos funciones: por una parte contribuyen a dar depósitos relativamente brillantes sobre el metal base, y por otra aumentan la solubilidad de los agentes abrillantadores, de modo que suele ser usado en concentraciones mayores. Además de estas dos funciones, parece ser que el agente estabilizante disminuye al mismo tiempo, la sensibilidad del baño a la presencia de las impurezas que puedan haberse introducido en él. Los primeros agentes estabilizantes fueron usados por Scholotter (ácidos naftalendisulfónicos) y por Lutz y Westbrook (ácidos naftalenalquil-sulfónicos). Trabajos posteriormente publicados parecen indicar que la mayoría de los agentes estabilizantes corrientemente empleados contienen en su molécula uno o más grupos orgánicos llevando los radicales  $=C - SO_2 -$ . Por una parte dichos productos pueden estar constituidos por un anillo aril (benceno o naftaleno) o un anillo aril sustituido (tolueno, xileno, naftilamina, toluidina, bancil-naftaleno, etc.), o por una cadena alquilenica sustituida o no sustituida (vinil, etc.), unidos cualquiera de dichos grupos al radical sulfo. Por otra parte, estos agentes estabilizantes pueden estar constituidos por un ácido sulfónico, sulfonatos,, sulfonamidas osulfonas, unidos a un radical conteniendo un doble enlace carbónico. Como ejemplos de los compuestos descritos podemos citar los siguientes: ácido  $\alpha$ - o  $\beta$ - naftalen-monosulfónico, y sus sales, ácido naftalentrissulfónico y sus sales, benceno sulfonamida, o-toluensulfonamida, etc.

De todos los compuestos citados, parece ser que los derivados de la sacarina y las sulfonamidas son los que presentan mejores cualidades como agentes estabilizantes, así como también una mayor tolerancia a la contaminación del baño por el zinc o por materia orgánica de origen diverso. La cantidad de agente estabilizante a añadir al electrolito viene limitada por su solubilidad en él, debido a que en general, no existe una concentración crítica. Ordinariamente, la cantidad presente en el baño está comprendida entre 1 – 3 g/L.

Los **agentes abrillantadores** producen propiamente sobre la superficie catódica el lustre característico de estos depósitos, pero precisan de los agentes estabilizantes para que este

efecto sea permanente. El número de agentes abrillantadores descritos en la literatura técnica es inmenso. Atendiendo a sus características químicas podemos clasificarlos en dos grandes grupos. El primero está constituido por las sales minerales de los metales zinc, cadmio, mercurio, plomo, arsénico, bismuto, selenio, y telurio, y menos frecuentemente, por las sales de talio, estaño y antimonio. El segundo grupo más corrientemente utilizado, está formado por una serie de compuestos orgánicos insaturados, que son fuertemente absorbidos sobre el cátodo.

Forman parte de este segundo grupo distintos productos de naturaleza química muy diversa. Algunos poseen el radical  $C=O$ : cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. De todos ellos el compuesto más efectivo es el ácido fórmico y sus sales. Otros llevan en su molécula el radical  $C=C$ : ésteres aldehídos alquilénicos, alcaloides, compuestos vinílicos. Otra serie de compuestos llevan en su molécula el radical  $C \equiv$ : acetileno y derivados, alcoholes acetilénicos, etc. Otros compuestos tienen el radical  $C=N$ : colorantes derivados de la azina, tiazina, oxazina, indofenol, compuestos de piridina, quinolina, etc. Pueden incluirse también a este grupo, numerosos compuestos poseedores del radical  $C \equiv N$  (etilencianohidrinas), del radical  $N-C=S$  (tiourea) y del radical  $N=N$  (olorantes azoicos).

Como ejemplo de agentes de brillo pertenecientes a algunos de los tipos indicados en este segundo grupo, podemos citar los siguientes: diaminodifenilamina, quinina, morfina, cinconina, etc. La cantidad a usar de dichos productos es muy pequeña, estando comprendida generalmente entre 0.002-0.1 g/L.

Un tercer producto empleado como agente de adición conjuntamente con los dos citados previamente, es el llamado **agente antipicante o agente humectante**, que disminuye la tensión superficial del baño impidiendo el "picado" del cátodo. Los oxidantes empleados en los baños clásicos para evitar este picado (peróxido de hidrógeno, persulfato, etc.), no son utilizados en éstos, pues afectarían a los agentes abrillantadores presentes en el electrolito. Por tanto para evitar esta acción de picado sin afectar a dichos agentes, se ha empleado una serie de sustancias de carácter químico diverso, usadas generalmente en la industria como agentes tensoactivos. Se trata en su mayoría de sales sódicas de sulfatos o sulfonatos ácidos de alcoholes orgánicos superiores, conteniendo desde 8 a 18 átomos de

carbono. De entre todos ellos, los preferidos son: el lauril-sulfonato sódico y el lauril-sulfoacetato sódico, en dosis de 0.2-1 g/L, y el alil-sulfonato sódico en dosis de 1-3 g/L.

En resumen, un baño de níquel, generalmente utilizara como agentes de adición, un agente estabilizante, un agente de brillo y un agente antipicante o humectante, en las concentraciones especificadas, operando dicho baño con la temperatura y densidad de corriente óptimas para el proceso.

El baño utilizado en el proceso, por ser patente, no especifica los nombres específicos de dichos agentes utilizados, a continuación se muestra la concentración de dichos agentes:

**Cuadro 3-2.** Agentes de adición.

Agentes de Adición	
Solución Correctora (Agente estabilizante)	3 g/L
Humectante (Agente Antipicante)	1 g/L
Abrillantador (Agente de Brillo)	0.5 g/L

### 3.4. ANÁLISIS DEL DEPÓSITO DE NÍQUEL COMO ACABADO FINAL

Para utilizar el níquel como baño de acabado se realizaron pruebas en el laboratorio para observar el comportamiento de las piezas en cuanto al espesor y características del depósito. Para utilizar el níquel como acabado final, teníamos que aumentar el espesor de la pieza, pero esto no podía perjudicar los tiempos de producción, es decir, teníamos que aumentar el espesor en el mismo tiempo en el que se manejaba como acabado intermedio; por tanto la primera prueba realizada se realiza a través de un aumento en la cantidad de cloruros, lo que según la literatura nos decía que aumentaba la corrosión anódica; la segunda prueba realizada es aumentado la intensidad de corriente, lo que también nos permite una velocidad de deposición mayor.

**3.4.1. Influencia del cloruro**

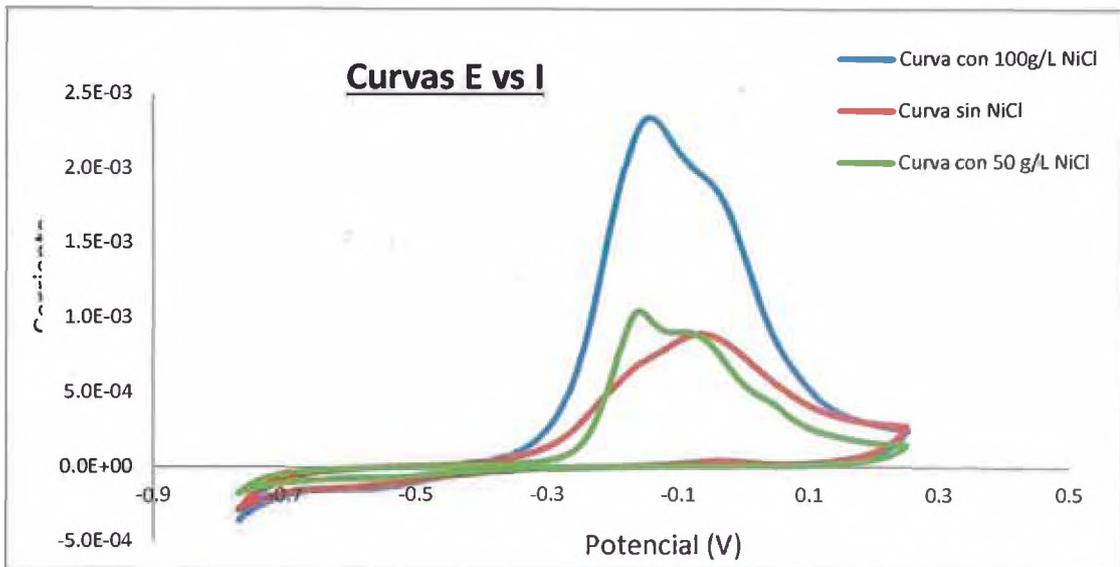
Todos los baños de níquel contienen algún cloruro, el que es necesario para asegurar la corrosión con una alta eficiencia de los ánodos de níquel utilizados en el niquelado. Para el proceso de niquelado utilizamos el cloruro de níquel y ánodos de níquel puro.

Para realizar esta prueba aumentamos la concentración del cloruro de níquel de 50 g/L, que es la concentración con la que se trabaja para los depósitos de níquel como recubrimiento previo, a 100 g/L. Por tanto el cuadro 3-3, nos muestra la nueva composición del baño de níquel con la que se trabajó.

**Cuadro 3-3.** Condiciones nuevas para el baño de níquel

CONDICIONES QUÍMICAS	
Sulfato de Níquel	270 g/L
Cloruro de Níquel	100 g/L
Ácido Bórico	40 g/L
Solución Correctora	3 g/L
Humectante 710	1 g/L
Abrillantador Stratolux 710	0.5 g/L

Preparado el baño, se obtuvo por voltamperimetría, curvas potencial versus corriente, la primera con el baño de níquel que se utiliza en producción, el cual contiene 50 g/L de cloruro de níquel (cuadro 3-1, cuadro 3-2), y la segunda con el baño de níquel de prueba, cuya única diferencia con el anterior es la cantidad de cloruro de níquel (ver cuadro 3-3), adicionalmente se obtuvo una curva de un baño preparado sin cloruro de níquel, para observar la influencia de los cloruros sobre éstas. La grafica siguiente muestra dichas curvas.



**Figura 3-1.** Curva potencial versus corriente para el baño de níquel sin NiCl, con 50g/L de NiCl y con 100 g/L de NiCl.

De esta grafica observamos un mejor rendimiento anódico al aumentar la concentración de cloruro de níquel, por tanto al tener una concentración más óptima de iones cloruro aseguramos una mayor cantidad de iones níquel que aceleren el depósito.

Por tanto, como primer paso, tenemos un baño de níquel con una mayor cantidad de iones cloruro, lo siguiente es observar si este afecta la calidad del depósito, mediante las pruebas de espesor.

**3.4.2. Pruebas de espesor**

En el caso del depósito se realizaron pruebas en una celda de Hull a diferentes intensidades de corriente para evaluar el espesor requerido para que el baño de níquel sea resistente a las fricciones que tienen las piezas al ser utilizadas en las usuarias.

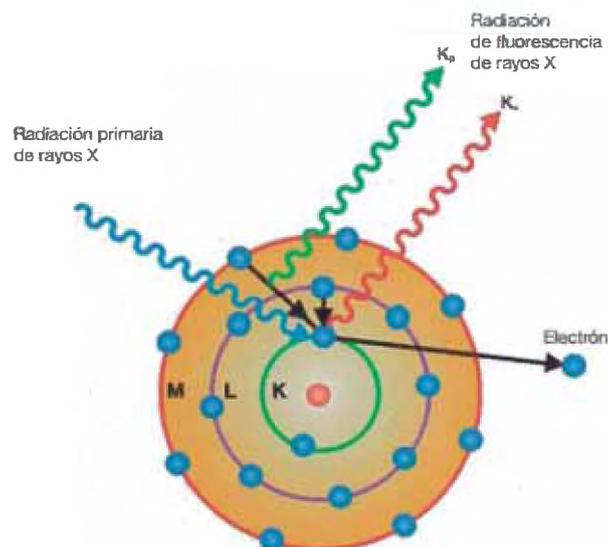
Para la medición de espesor se utiliza el método de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF), es una tecnología versátil, rápida y no destructiva, aplicable tanto a la medición del espesor de recubrimientos como al análisis cualitativo y cuantitativo multielemental de amplio espectro. En la empresa se cuenta con un equipo de la marca COMPACT 5, para los fines de medidas de espesor.



**Figura 3-2.**Equipo utilizado para medición de espesores.

### El principio de medida:

Un tubo emisor de rayos X excita a la muestra que emite una radiación de fluorescencia RX que es característica de cada elemento. Un detector registra la energía del espectro. Los elementos presentes en la muestra se identifican a través de la energía característica de los picos de los espectros, por otra parte, las concentraciones de cada uno de los componentes se determinan por la intensidad de su radiación

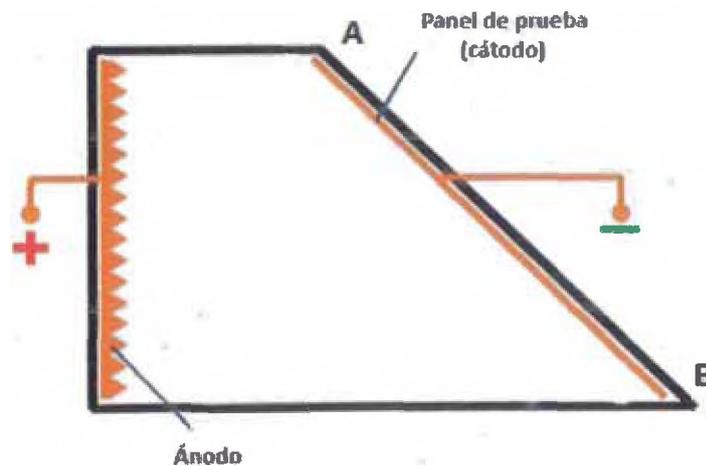


**Figura 3-3.**Principio de la medición de espesores por EDXRF.

**3.4.2.1. Puesta del equipo y procedimiento**

La celda Hull es un tipo de célula de prueba utilizado para comprobar cualitativamente la condición de un baño galvánico. Su capacidad es de 267 mL, y generalmente son de plástico. La celda Hull replica el baño de recubrimiento en una escala de laboratorio. Se llena con una muestra de la solución electrolítica, un ánodo apropiado que está conectado a un rectificador. El cátodo esta remplazado por un panel de prueba de celda Hull (laminas metálicas rectangulares y pulidas de bronce) que se recubre para poder observar las condiciones del baño.

La forma trapezoidal de la celda (figura 3-4) permite una distribución progresiva de la densidad de corriente catódica, variando desde un valor mínimo (punto B) a un valor máximo (punto A) constituyendo una de sus características esenciales. De esta manera se pueden obtener sobre una misma placa diversas zonas, reduciendo considerablemente el número de ensayos.



**Figura 3-4.** Posición del ánodo y cátodo en la celda de Hull

Mediante este método y utilizando los paneles de bronce, se logra determinar las condiciones más favorables en cuanto a densidad de corriente, temperatura, agitación, etc., y además permite conocer el exceso o defecto de los principales constituyentes del baño, de las sustancias abrillantadoras orgánicas utilizadas y la presencia de impurezas tanto metálicas como de tipo orgánico.

De ahí el enorme interés que el método de la celda de Hull posee para el control de los baños brillantes, debido a que, además de informarnos sobre la concentración aproximada de las sustancias inorgánicas presentes, nos permite realizar, de una manera práctica, el análisis de los abrillantadores orgánicos.

La composición del baño utilizado para estas pruebas es el mostrado en el cuadro 3-3, la única variación es la concentración del cloruro de níquel, las condiciones de operación son las mismas del cuadro 2-7.

Para trabajar con la celda de Hull, utilizamos un rectificador de corriente continua de 10 amperios, y paneles de prueba de celda de Hull, que son paneles de bronce que han sido recubiertos previamente con los baños de cobre alcalino y cobre ácido, las dimensiones de esta placa son: 10 cm x 7.5 cm. La figura 3-5 muestra el equipo utilizado para realizar estas pruebas.



**Figura 3-5.**Análisis por Celdas de Hull

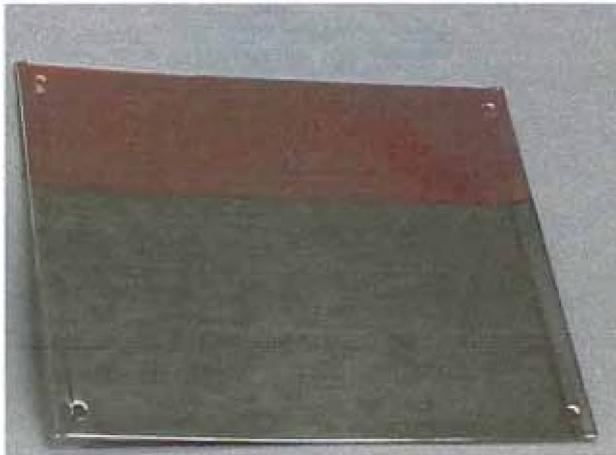
**Procedimiento:**

Se prepara un baño según las condiciones dadas en el cuadro 3-3, que es el baño de prueba para asegurar un mejor espesor en las piezas, tomamos 250 mL de la muestra preparada que son sumergidos en la celda de Hull, se utiliza un ánodo de níquel electroлитico de dimensiones apropiadas para la celda. A continuación se coloca el cátodo (panel de Bronce), previamente desengrasado, en la posición como se indica en la figura 3-5., se

establecen las correspondientes conexiones y se realiza la electrolisis de la solución con la agitación, y a la temperatura usual del baño (50°C), y con la intensidad de corriente y tiempo a ensayar.

Se realizaron 5 depósitos de níquel brillante a diferentes intensidades de corriente (1A, 2A, 3A, 4A y 5A), considerando tiempo constante, debido a que por temas de rendimiento de la producción, el tiempo no se podía modificar. De estas 5 placas se obtuvieron los espesores respectivos, los cuales fueron medidos en el equipo de medida de espesores de Rayos X, los resultados se obtienen en el cuadro 3-4. A continuación se muestran los depósitos de níquel en las placas, en donde se podrá observar sus características.

**Placa N°1. Intensidad 1A.**



**Figura 3-6.**Placa N°1 intensidad 1 A, durante 5 minutos.

La intensidad de 1A, es la intensidad con la que se trabaja en el laboratorio para los baños de níquel que se operan bajo las condiciones del cuadro 2-7, (50g/L de NiCl), es decir cuando se utiliza el baño de níquel como recubrimiento de oro y plata, la placa para este caso es similar a la que hemos obtenido en la figura 3-6, una placa muy brillante y sin manchas, lo que aun nos permite seguir aumentando la intensidad de corriente.

**Placa N°2. Intensidad 2A.**

**Figura 3-7.**Placa N°2 intensidad 2 A, durante 5 minutos.

Intensidad de prueba para recubrimiento de níquel como acabado. Se observa un recubrimiento parejo, y altamente brillante.

**Placa N°3. Intensidad 3A**

**Figura 3-8.**Placa N°3 intensidad 3 A, durante 5 minutos.

Intensidad de prueba para recubrimiento de níquel como acabado. Se observa la aparición de una ligera mancha negra en zona de baja densidad de corriente, lo cual puede influenciar en piezas con cavidades profundas, lo cual no es muy común en Bijouteri. La placa mantiene su brillantez.

**Placa N°4. Intensidad 4A**

**Figura 3-9.**Placa N°4 intensidad 4 A, durante 5 minutos.

Intensidad de prueba para recubrimiento de níquel como acabado. Se observa que el grosor de la mancha ha aumentado con respecto a la anterior, en la misma zona de baja densidad de corriente.

**Placa N°5. Intensidad 5A**

**Figura 3-10.**Placa N°5 intensidad 5 A, durante 5 minutos.

Intensidad de prueba para recubrimiento de níquel como acabado. Se observa que el grosor de la mancha ha aumentado considerablemente, incluso a zonas de densidad de corriente promedio, afectando considerablemente el acabado brillante en las piezas.

En el siguiente cuadro se muestra el espesor medido de estas 5 placas:

**Cuadro 3-4. Medida de espesor de las placas**

Nº Placa	Intensidad de corriente (A)	Tiempo(min)	Espesor(µm)
1	1	5	9.63
2	2	5	15.56
3	3	5	19.34
4	4	5	24.17
5	5	5	28.49

### 3.4.3.Resultados

#### Influencia del cloruro

Como resultado de las pruebas de aumento de la concentración de iones cloruro, se obtuvo una mayor eficiencia anódica al aumentar la concentración de iones cloruro, como se puede observar en la figura 3-1, la curva con mayor concentración de cloruro de níquel presenta una mayor oxidación del ánodo de níquel, lo que origina mayor cantidad de iones Ni<sup>2+</sup> en la solución, y por tanto favorece el depósito.

#### Pruebas de espesor:

Con el baño elevado en concentración de iones cloruro, se procedió a realizar las pruebas para observar las características del depósito de níquel a diferentes intensidades de corriente, así como también cuales de ellas nos generaba un mayor espesor sin modificar sus características de brillantes. La búsqueda de un mayor espesor de níquel para utilizarlo como acabado final es porque tiene la propiedad de ser resistente a la corrosión, debido a la ausencia de porosidad en la estructura cristalográfica de una película de níquel, por tanto al aumentar su espesor los poros tienden a cerrarse, con lo que el poder protector es mayor.

De las 5 placas obtenidas se observa un mejor depósito en las placas N°2 y N°3, las placas N°4 y N°5, quedan descartadas por presentar defectos considerables que afectan la calidad

de la pieza, falta de brillo, y presencia de manchas en zonas de baja densidad e corriente, que en la industria de Bijouteri se observa en zonas donde hay cavidades.

Por tanto no solo nos podríamos guiar de los espesores medidos ya que en ese caso escogeríamos la placa N°5 por presentar un mayor espesor (cuadro 3-4) para nuestra industria la calidad del espesor es más importante que un aumento considerable del espesor con la intensidad de corriente, por tanto las condiciones que mejor se adaptan a nuestro proceso son las de la placa N°3. Cabe resaltar que el espesor mínimo de níquel que deben tener las piezas es de  $5\mu\text{m}$ .

Por último, las condiciones para obtener depósitos de níquel como acabado final, son aumentando al doble la concentración de  $\text{NiCl}$  con la cual se viene trabajando, y a partir de ésta aumentar la intensidad de corriente a 3A, para obtener un mejor espesor, que lo proteja de la corrosión del medio ambiente, así como también del desgaste producido por el uso continuo de las usuarias.

# CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

- Se describió el proceso de recubrimiento electrolítico de metales para la obtención de productos de joyería en fantasía fina, así como también los procesos previos de acondicionamiento que la pieza metálica necesita antes del contacto con los baños electrolíticos.
- Se tuvo como resultado la influencia positiva sobre la velocidad del depósito, del aumento en la concentración de cloruro de níquel, pudiendo obtener recubrimientos con mayor espesor, sin modificar el tiempo de depósito en producción, y por tanto no alterando la calidad del producto.

# RECOMENDACIONES

### RECOMENDACIÓN

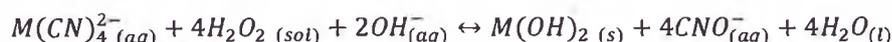
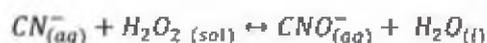
Actualmente la empresa no cuenta con una planta de tratamiento de sus residuos industriales, siendo el Cianuro el contaminante que sobrepasa el valor máximo admisible. A continuación se muestran los datos del análisis del contenido de cianuro en los efluentes, así como el valor de pH:

	Valor obtenido	VMA*
Cianuro Total (mg/L)	66.2	1
pH		

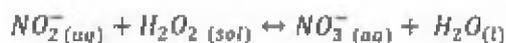
\* Valor máximo admisible de acuerdo al decreto D.S. N°021-2009-VIVIENDA.

Para realizar el tratamiento de degradación del cianuro de los efluentes, se realiza una oxidación con peróxido de hidrogeno, que es un potente oxidante, cuyo uso se ha extendido a lo largo de los años especialmente para el tratamiento de efluentes cianurados residuales.

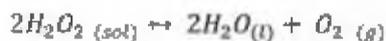
El reactivo se comercializa normalmente con concentraciones superiores al 70% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las reacciones de oxidación tienen lugar al pH natural del efluente (pH requerido mayor a 10). Las reacciones químicas involucradas en el proceso son las siguientes:



M, representa los metales involucrados como Zinc y cobre, presentes en baños cianurados. Una presencia de peróxido en exceso durante el proceso, puede favorecer la formación de iones carbonato y nitrito. Este último, a su vez, puede derivar en nitrato:



Finalmente, cualquier nivel residual de oxidante se descompone espontáneamente generando oxígeno:



# **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Galvanotecnia y Galvanoplastia, William Blum y George B. Hogaboom, Cía. Editorial Continental S.A. de C.V., México, 1982, pág. 49-140, 247-270.
2. Electroquímica Aplicaciones, Dr. Lamberto A. Rubio Felipe, Tecnos S.A., Madrid, 1953, pág. 32-82.
3. Ingeniería Electroquímica, Ph.D. C.L. Martell, Reverté S.A., España, 1980, pág. 69-113.
4. Fundamentals of Electrochemical deposition, Milan Paunovic, M. Schlesinger, The electrochemical Society Inc, EEUU, 1998, pág 1-49.
5. Tratamiento Electrolítico de Superficies, Freddy Paredes Carrasco, Mundoop S.A. Perú, 1996, pág. 54-63
6. Electroquímica Fundamentos, Dr. Lamberto A. Rubio Felipe, Tecnos S.A., Madrid, 1951, pág. 54-63.
7. Introducción a la Electroquímica, Dionisio Posadas, Secretaria General de la Organización de Estados Americanos, Washington DC, 1980, pág. 123-135.
8. Chemical Metallurgy, J.J. Moore, Butterworths & Co. Ltd., Londres, 1981, pág. 187-198.
9. Recubrimientos electrolíticos Brillantes, Enrique Julve Salvadó, ediciones Cedel, Barcelona, 1963, págs. 1-16, 56-72, 275-286.