

163
2

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES CUAUTITLAN

ELECTROFORMADO ¿ARTE O CIENCIA?

TESIS PROFESIONAL

que para obtener el título de

Q U I M I C O
p r e s e n t a :

NORMA PATRICIA GUERRERO VALENCIA

Dirigida por: I. Q. M. Francisco Julián Atifano D.

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

OBJETIVO

		Página No.
CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	TEORIA DE LA ELECTROQUIMICA Y DEL ELECTROFORMADO	12
CAPITULO III	DISEÑO DE MOLDES Y MATRICES PARA ELECTROFORMADO	52
CAPITULO IV	BAÑOS PARA ELECTROFORMADO DEL COBRE Y SU CONTROL QUIMICO	78
CAPITULO V	CONCLUSIONES	108
CAPITULO VI	BIBLIOGRAFIA	110

O B J E T I V O

El desarrollo tecnológico industrial que actualmente contemplan las naciones del mundo entero, presenta la necesidad de fabricar un gran número de piezas y objetos necesarios tanto para el desempeño de las labores industriales como para la obtención de máquinas, equipos y artículos de uso en el hogar que obviamente requieren de muy diversos métodos y procesos de elaboración para las piezas y componentes que los constituyen. (4)

Los métodos a los que se hace mención en el párrafo anterior, pueden ser de tipo mecánico como son el troquelado, forjado, fundición de piezas, sinterizado, etc. o bien de otro tipo de procedimientos de fabricación como es el que se conoce como electroformado y que requiere de un conocimiento amplio de química y electroquímica fundamentalmente, así como un instinto y sentido artístico que en ocasiones no es posible obtener a partir de un solo individuo, siendo entonces necesario que el técnico se auxilie de un artista que bajo los lineamientos del técnico, desarrolle los modelos y objetos que posteriormente servirán como matrices o negativos para la obtención de las piezas terminadas por éste procedimiento y que reciben el nombre de electroformas. (7)

Por lo expuesto en los párrafos precedentes, se puede entrever que el objetivo primordial de este trabajo es demostrar que el proceso industrial de

fabricación de piezas conocido con el nombre de Electroformado, se puede aplicar también a la elaboración de objetos de ornato como pueden ser monedas conmemorativas, medallas, etc., así como intentar hacer patente la necesaria y estrecha colaboración que debe existir entre el artista, encargado de la fabricación de los moldes o matrices y el técnico, el cual se encargará de la obtención de las piezas terminadas.

Cualquiera de los otros procesos de fabricación de objetos mencionados anteriormente, no se discutirán aquí ya que pertenecen al campo de la ingeniería mecánica, recalcando que este trabajo está enfocado desde el punto de vista de un profesionalista de la Química.

Una vez establecidos los objetivos y los lineamientos generales que regirán el desarrollo del presente trabajo, se procederá a describir tanto la parte teórica como experimental del proceso de Electroformado para el caso de la fabricación de figuras decorativas.

CAPITULO I

INTRODUCCION

La Galvanotecnia es el proceso por el cual se recubre por vía electroquímica una superficie con un metal y dependiendo de que tipo de superficie se recubre, esta se subdivide en: (9)

Galvanostegia.- Cuando las superficies electrodepositadas son conductoras de la corriente eléctrica.

Galvanoplastia.- Cuando no son conductoras y hay que transformarlas en conductoras con un proceso previo al electropósito.

Todo aquel técnico que trabaja en la galvanotecnia opera tomando un artículo al cual le aplica una capa de metal que se adhiere en forma permanente al artículo original.

Por otra parte el Electroformado se define como el arte de producir o reproducir objetos metálicos por vía electroquímica sobre una matriz o molde que posteriormente puede separarse en forma total o parcial de la capa electrodepositada.

Por lo anterior se vé que el proceso de electroformado es parte de la Galvanotecnia ya que los procesos de electroformado se podrán llevar a cabo sobre matrices conductoras o no conductoras.

Mucho del equipo y las técnicas utilizadas en el electroformado son iguales a las que se usan en la producción de recubrimientos electrolíticos. Las piezas electroformadas sin embargo difieren de los recubrimientos electrodepositados en que ellos son usados como estructuras separadas por lo cual son normalmente de mayor espesor que las piezas recubiertas electroquímicamente.

El electroformado como casi todos los procesos de electropósito, son utilizados en la mayoría de los casos con fines decorativos o artísticos aún

cuando también se emplean para reconstruir piezas gastadas. Para lo anterior se requiere de un gran número de técnicas altamente especializadas y estas son específicas para los diferentes tipos de electrofabricación que existen y que se pueden resumir brevemente en la siguiente lista de aplicaciones conocidas y publicadas:

- a) Elaboración de placas duplicadoras o reproductoras tales como: electrotipos y matrices de disco fonográficos.
- b) Piezas de sección delgada: Hojas y láminas delgadas, agujas hipodérmicas y tubos sin costura.
- c) Partes de precisión: Moldes para piezas de hule y dados o moldes para inyección de plástico así como mascarillas para pintar por estarcido.
- d) Partes difíciles e imposibles de fabricar en cualquier otra forma como: Las guías para ondas de radar, tubos de Pitot, medidores de Venturi, calibradores para rugosidad de superficies, componentes de instrumentos musicales, etc.

Los procesos de electroformado se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de matriz que se usa; la cual puede ser desechable o permanente, conductora o no conductora y su separación como se explicará más adelante, se puede hacer en muchas formas.

Los orígenes de la galvanotecnia se deben buscar en los antiguos egipcios, puesto que en sus tumbas se han encontrado vasos de arcilla, estatuas, puntas de armas de madera, limas, etc., que con frecuencia, llevan un recubrimiento formado por una delgada capa de cobre, lo cual nos indica que practicaban dicho arte en forma más o menos rudimentaria.

En el año de 1836 De la Rue inducido por los experimentos hechos

por Daniell decidió llevar a cabo nuevas investigaciones referentes a la manera de producirse la precipitación del cobre y, en una comunicación del Philosophical Magazine de ese mismo año se encuentra un párrafo muy interesante: " La placa de cobre se recubre también con una capa de cobre metálico, que se desprende; se forma así una lámina de cobre, que corresponde tan exactamente a la placa que le sirvió de soporte, que en ella pueden notarse reproducidos los más finos detalles de aquella " (16)

Estas investigaciones no se prosiguieron hasta que en 1938 Jakobi elevó la Galvanotecnia a la categoría de un arte; él fué quien le dió dicho nombre y pronto se formó un numeroso grupo de investigadores dedicados a estudiar los nuevos fenómenos.

La idea de utilizar la galvanotecnia para reproducir placas de cobre usadas en la imprenta, es decir el origen del electroformado, se debe a Jordán, quien observó casualmente que el cobre depositado con una pila de Daniell sobre una placa de cobre de las que se utilizaban en tipografía, reproducía exactamente, en hueco, los dibujos de ésta. Sin embargo la prioridad del invento corresponde a Jakobi quien cobró 25000 rublos por unas copias de algunos medallones hechas para el Zar de Rusia.

Pronto se generalizó este procedimiento para obtener moldes que reproducen de un modo preciso, pero a la inversa, los pormenores del original y que es una prueba negativa del mismo. Con ella se pueden obtener un número indefinido de pruebas positivas o gálvanos, que son reproducciones exactas del original.

Murray descubrió posteriormente que los objetos no conductores

pueden recibir una capa de metal electrolíticamente, recubriéndolos previamente de grafito y ello hizo posible la reproducción de relieve, medallas, y la metalización de plantas, animales, insectos, etc. Sin embargo, ésta industria no alcanzó su pleno desarrollo hasta que la industria de la electricidad no estuvo bien establecida y le pudo proporcionar los medios necesarios y adecuados a sus condiciones especiales de trabajo. (16)

El metal que con mayor frecuencia se utiliza en el electroformado, es el cobre, pero actualmente y para fines determinados como por ejemplo para proporcionar dureza a las placas de imprimir, o para obtener moldes de fundir etc., se usan metales como son el níquel, cromo, fierro, plata, oro, etcétera.

Con todos éstos se puede ver que el electroformado es un arte que ya tiene más de cien años de antigüedad pero que últimamente ha tenido un progreso muy rápido desde el punto de vista de su desarrollo tecnológico.

La necesidad para hacer un electromolde que actúe como una estructura separada hace necesario enfatizar sobre las propiedades físicas y mecánicas necesarias en el material electrodepositado y el control de estas propiedades físicas y mecánicas, se está obteniendo en forma rápida, a través del desarrollo en la operación de los electrolitos necesarios para electrodepositar los metales.

A pesar de que como ya se indicó anteriormente es difícil dar una descripción detallada de cada una de las operaciones necesarias en los diferentes tipos de electroformado, es posible describir las variables fundamentales y controles comprendidos en los procedimientos comunes para el electroformado a partir de la comparación de las ventajas y desventajas del electroformado contra otros procedi-

mientos de fabricación.

VENTAJAS: (12) (13)

- 1.- Propiedades metalúrgicas excelentes y fácilmente controlables.- Los metales electrodepositados tienen un amplio margen de durezas y esfuerzos internos que aquellos obtenidos por otros procesos.
- 2.- Tolerancias extremadamente precisas.- Las partes electroformadas se pueden fabricar con tolerancias tan pequeñas como $\pm 2.54 \mu$ (± 0.0001 in.)
- 3.- Extraordinario acabado de superficie.- Son comunes los acabados brillantes en superficies externas e internas con espesores de 50μ .
- 4.- Tamaño de piezas sin límite.- Las piezas electroformadas se pueden hacer tan delgadas como un cabello, sin que exista límite para espesores elevados.
- 5.- No existe limitación de forma.- Es posible fabricar artículos de una sola pieza con dos o tres dobleces en una sola operación.
- 6.- Duplicación precisa en todos sus detalles.- Es posible reproducir en forma precisa bajorrelieves del orden de 0.5μ (0.00002 in.).
- 7.- Capacidades de producción sin límite mínimo o máximo.- Las líneas de electroformado se pueden llevar a cabo en forma semiautomática para producción de una sola pieza sin gasto excesivo de máquinas o herramientas.

A cambio de éstas ventajas los procesos de electroformado tienen las siguientes

DESVENTAJAS: (12) y (13)

- 1.- Los tiempos de producción son largos comparados con otros métodos.
- 2.- Debido a su sensibilidad, se reproducen pequeñas cuarteaduras, rasguños y otros tipos de imperfecciones junto con los detalles deseados.
- 3.- El diseño y la puesta a punto de moldes y troqueles necesarios para hacer un trabajo requieren de técnicos altamente calificados.
- 4.- Las esquinas profundas y los bajorrelieves que son más profundos que anchos son difíciles de obtener.
- 5.- Para la mayoría de los trabajos los procesos de electroformado son relativamente costosos.

Después de analizar lo anterior permanecen en la mente dos preguntas, antes de decidir que proceso utilizar: electroformado o cualquier otro proceso. Las preguntas que se deben contestar antes de decidir la selección del proceso son: ¿ Puede el trabajo llevarse a cabo en forma satisfactoria por cualquier otro proceso ?, ¿Cuál de los dos métodos es el más barato ?

En este trabajo no se va a analizar ningún otro proceso que no sea el proceso electrolítico de electroformado, por lo que a partir de este momento solo se hablará de aquellos procesos que pueden ser utilizados para el electroformado de una pieza. Por lo que una vez que se ha tomado la decisión de utilizar técnicamente los procesos de electroformado, es conveniente determinar cual metal electrodepositado será: más adecuado y tendrá los mejores depósitos electrolíticos para su aplicación, así como el tipo de solución más conveniente para obtener los electrodepositos en el proceso escogido de electroformado.

Es conveniente hacer notar que cualquier electrodepósito tendrá propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y químicas, que van a ser consecuencia del tipo de electrolito utilizado durante el electroformado y que también deben incluir los esfuerzos internos que soporta la capa de metal producida electroquímicamente.

Además, la solución deberá poseer cierto tipo de características que le permitan en un momento dado, nivelar la superficie del metal que se está depositando por vía electrolítica, es decir, deberá ser capaz de nivelar o reproducir las imperfecciones que posee el sustrato sobre el cual se electrodeposita el metal para dar superficies de preferencia, tersas y brillantes. Esta propiedad recibe el nombre de poder de nivelación.

También es conveniente hacer notar que se requiere bajo costo en el proceso del metal depositado, el cual también deberá tener poco o ningún esfuerzo interno que posteriormente facilite la exfoliación y desprendimiento de las capas depositadas.

A continuación se presenta la tabla No. 1 en donde se ve el tipo de soluciones más comunes utilizadas para obtener la electroforma con el metal requerido, así como algunas de las propiedades mecánicas que el metal electrodepositado deberá poseer, tales como dureza en grados vickers, por ciento de elongación en testigos de 5 cm de longitud (2 in) y el esfuerzo a la tensión que posee el metal electroquímicamente obtenido.

Antes de continuar, hablando de los temas anteriores es necesario exponer la Teoría del electroformado.

TABLA # 1

METAL	SOLUCION	DUREZA (Vickers)	ELONGACION (% en 2")	ESFUERZO A LA TENSION (psi x 10 ³)
Cobre	Sulfato ácido	40 - 85	15 - 40	33 - 68
	Sulfato ácido + adiciones	80 - 180	1 - 20	69 - 90
	Fluoroborato	40 - 75	6 - 20	17 - 40
	Cianuro de alta vel.	100 - 160	30 - 50	- - - -
Níquel	Cianuro de alta vel. + P.R	150 - 220	6 - 9	100 - 110
	Watts	100 - 250	10 - 35	50 - 80
	Watts + adiciones	300 - 650	12 - 20	- - - -
	Cloruro	230 - 300	10 - 21	90 - 125
	Hard	350 - 500	4 - 10	140 - 160
	Fluoroborato	125 - 300	5 - 32	55 - 120
	Fluoroborato + adiciones	400 - 600	1 - 4	20 - 200
	Sulfamato	200 - 550	6 - 30	60 - 130
	Sulfamato - Cloruro	200 - 625	3 - 5	94 - 155
	Níquel - Cobalto	300 - 600	- - - -	- - - - -
	Electroless	500 - 780	0,3	- - - - -
	Fierro	Sulfato	180 - 400	0,3
Cloruro		125 - 220	10 - 50	47 - 113
Fluoroborato		- - - - -	- - -	- - - - -
Baño Mixto		180 - 230	5 - 20	60 - 90
Cromo	Standard	300 - 1000	0 - 0,1	10 - 30
Plata	Cianuro alta vel.	55 - 130	10 - 20	35 - 50
Oro	Baño industrial	20 - 65	- - - -	- - - -
	Brillante	110 - 120	- - - -	- - - -
Plomo	Fluoroborato	4 - 10	- - - -	- - - -

Con muy pocas excepciones, las cuales requieren propiedades poco comunes, prácticamente hasta la fecha, el electroformado se hace con alguno de los baños electrolíticos mencionados en la tabla anterior.

Las variaciones en las propiedades dentro del mismo baño electrolítico se obtienen por cambio de condiciones al efectuar la electrólisis. Por ejemplo: bajas temperaturas, altas densidades de corriente y pH elevado, producen depósitos duros. Los agentes de adiciones o elementos de aleación, también producen a menudo el mismo efecto de endurecer los depósitos. (7)

Los depósitos de cromo se usan en piezas donde se requiere la máxima dureza y el mínimo coeficiente de fricción. El níquel combina alta dureza con tenacidad. El fluoroborato de cobre tiene la máxima velocidad de depósito. El cianuro de cobre, combinado con inversión periódica de polaridad, da las más altas propiedades de poder de nivelación.

Los depósitos de fierro presentan una gran economía y pueden si se desea, recibir un tratamiento de endurecimiento en la superficie electroformada. El fierro, el níquel y el cromo también pueden ser recocidos.

La plata y el oro tienen una elevada conductividad eléctrica, mientras que el cobalto y las aleaciones de cobalto poseen elevada resistividad eléctrica.

La plata posee también una alta resiliencia, es decir elasticidad o resorte, que también puede ser interpretado como la capacidad de recobrar la

figura y tamaño original después de sufrir una deformación. El plomo posee la propiedad de producir superficies de tipo aceitoso o resbaloso, que es necesaria para ciertas aplicaciones.

Todo lo anterior conduce a la necesidad de fijar la propiedad deseada en el metal electrodepositado antes de seleccionar el metal que se quiere depositar así como el baño electrolítico a partir del cual se obtendrá éste.

Por otra parte el factor de esfuerzos internos en los depósitos debe tomarse en cuenta para la adecuada selección del proceso. Por ejemplo: los depósitos de cromo, cobalto y níquel se obtienen normalmente, con muy alto grado de esfuerzo a la tensión. Los depósitos de fierro tienen moderados esfuerzos a la tensión mientras que el cobre y la plata casi no presentan esfuerzos de tensión.

Los depósitos altamente esforzados, particularmente aquellos de esfuerzo a la tensión, producen distorsiones durante el proceso electrolítico, lo cual hace que las electroformas puedan fallar después que se han producido al momento de ponerlas en operación. Consecuentemente se puede decir que es extremadamente importante para ciertas aplicaciones, escoger metales y baños que den depósitos bajos en esfuerzos o bien con características de esfuerzos seleccionadas previamente.

Los esfuerzos bajos de tensión y aún las áreas sometidas a esfuerzo de compresión, se pueden obtener para depósitos de níquel, por ejemplo, depositando a elevadas temperaturas, bajo pH, manteniendo bajo contenido de cloruros e impurezas orgánicas a niveles despreciables, usando agitación y agentes humectan-

tes adecuados y por el uso de cantidades controladas de sustancias reductoras de esfuerzos, tales como la sacarina (0.2 - 1.0 g/l), p-toluensulfonamida o dibencensulfonato de níquel. (7)

Todo lo que se ha comentado anteriormente obliga a pensar en la importancia que tiene el control químico en la obtención de electroformas, sin embargo antes de abordar dicho control es conveniente tratar el tema relacionado con la fabricación y características de las matrices necesarias para los procesos de electroformado, aspecto que se desarrollará en el Capítulo III.

CAPITULO II

TEORIA DE LA ELECTROQUIMICA Y DEL ELECTROFORMADO

Como ya se vió en la Introducción, Capítulo I de este trabajo, el electroformado es una parte de la galvanotecnia, que a su vez es un capítulo de la electroquímica por lo que será necesario definir la electroquímica a fin de conocer lo necesario en su teoría y su aplicación.

La electroquímica es la parte de la fisicoquímica que estudia las relaciones existentes entre la transformación de la energía química en energía eléctrica y viceversa. No es extraño, pues, que para estudiar el electroformado, sea necesario apoyarse en los principios y leyes necesarias para comprender la electroquímica.

El inicio del estudio de la Electroquímica debe su nacimiento a los descubrimientos de Volta que culminaron con la invención de su pila voltaica hacia el final del siglo XVIII. Este descubrimiento fue empleado inmediatamente por Sir Humphrey-Davy para estudiar el efecto químico producido por la corriente eléctrica, habiendo logrado la obtención del sodio y potasio derivados de sus respectivos hidróxidos en estado fundido, en tal forma para sus trabajos, pioneros en esta disciplina, pavimentaron el camino para llegar al desarrollo de la electroquímica moderna que actualmente tiene una enorme importancia en el mundo en que vivimos. Sin embargo, el servicio más importante de Davy a esta ciencia fue el haber encontrado y entrenado a su colaborador Michael Faraday, a quien la Electroquímica debe más que a nadie.

Es de todos conocido que la corriente eléctrica se reconoce porque produce tres efectos distintos, a saber: (9)

- Efecto térmico

- Efecto magnético

- Efecto químico

Caracterizados por las siguientes observaciones respectivamente:

Efecto térmico.- Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un conductor, éste se calienta. Su aplicación la tenemos en la fabricación de planchas y parrillas eléctricas.

Efecto magnético.- Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un conductor provoca la formación de un campo magnético diferente al campo magnético terrestre. La utilización de este fenómeno se traduce en la fabricación de instrumentos para medir la corriente eléctrica como son los amperímetros y voltímetros, así como construcción de electroimanes.

Efecto químico.- Si un conductor eléctrico que conduce corriente directa se corta y los extremos se introducen en una solución conductora de la corriente eléctrica, tal como soluciones acuosas de nitrato de plata o sulfato de cobre, se nota que hay cambios químicos en las terminales del conductor en contacto con las soluciones.

El estudio de este efecto químico de la corriente eléctrica es lo que constituye el estudio de la electroquímica y por consiguiente de la galvanotecnia, que puede considerarse como la parte de la electroquímica que estudia los parámetros y técnicas necesarias para obtener depósitos metálicos por medio de corriente eléctrica directa sobre piezas metálicas o no metálicas.

La característica antes mencionada, es decir que la pieza por electrodepositar sea metálica (conductora de la corriente eléctrica) como fierro, - cobre, latón, etc., o no metálica (no conductora de ella), tales como vidrio, plástico, piel, etc., subdivide el estudio de la Galvanotecnia en: Galvanostegia y Galanoplastia, respectivamente. (9)

En el caso de piezas no conductoras se requiere previo al proceso de electrodepósito, transformarlas en conductoras, ya sea por formación de una capa de metal sobre la superficie de las piezas por medio de una reacción química o bien por aplicación de una capa de polvo metálico o de grafito, y a continuación depositar metales como cobre, níquel, etc., sobre estas superficies conductoras por medio de - los procesos electroquímicos de electroformado.

De lo anterior se desprende que la subdivisión de la Galvanotecnia en Galvanostegia y Galvanoplastia es puramente una sutileza y a partir de este momento no se hará uso de ella y sólo se hablará de procesos de electroformado.

Las capas de metal electrodepositadas se utilizan para proporcionar un acabado metálico, ya sea de tipo decorativo o bien para que suministren protección contra la corrosión provocada por el medio ambiente, o bien como en el caso que nos ocupa, se obtengan reproducciones fidedignas de un modelo.

En algunas ocasiones se emplean los procesos de electroformado para producir superficies resistentes al desgaste o para reconstruir piezas gastadas por el uso a sus dimensiones originales.

En la actualidad se tiene en uso una gran variedad de procesos de electroformado para depositar capas de metales tales como: cobre, cadmio, cromo, níquel, oro, plata, zinc, etc. y aleaciones de latón y bronce, de diferentes composiciones.

En todos los casos, los principios y leyes fundamentales de la electroquímica se emplean ejecutando variantes que suministren una propiedad física, química o mecánica determinada, circunstancia que obliga a iniciar el estudio de el Electroformado con un repaso de los conocimientos indispensables para la comprensión del fenómeno electroquímico.

PRINCIPIOS ELECTROQUIMICOS

UNIDADES ELECTRICAS.

Dado que el objetivo del presente trabajo no es hacer un estudio de la procedencia y definición de las unidades, tanto fundamentales como derivadas, a continuación se presentará una tabla con las unidades necesarias para el desarrollo experimental del mismo.

T A B L A # 2

MAGNITUD	UNIDAD	SÍMBOLO
Intensidad de corriente eléctrica	Ampere	I
Resistencia eléctrica	Ohm	Ω
Diferencia de potencial	Volt	V
Cantidad de electricidad	Coulomb	C
Energía eléctrica	Joule	\mathcal{E}
Potencia eléctrica	Watt	P
Masa	Kilogramo	Kg
Tiempo	Segundo	s

Las unidades eléctricas mencionados, quedan relacionadas entre sí por las siguientes ecuaciones:

$$R \text{ (Ohm) } I \text{ (amp) } = E \text{ (Volt) } \quad (1)$$

$$I \text{ (Amp) } = \frac{Q \text{ (Cb) }}{t \text{ (seg) }} \quad (2)$$

$$\mathcal{E} \text{ (joule) } = Q \text{ (Cb) } E \text{ (volt) } \quad (3)$$

$$W \text{ (watt) } = I \text{ (amp) } E \text{ (volt) } \quad (4)$$

CONDUCTORES ELECTRICOS.

Los conductores eléctricos serán empleados en las instalaciones para los procesos de electroformado por lo cual es necesario conocer algunas de sus propiedades y clasificación de los mismos. Los conductores eléctricos se dividen en dos tipos fundamentales:

a).- Conductores de Primera Clase o Electrónicos.- A estos pertenecen todos los metales, aleaciones y el carbón grafitizado. Estos conductores tienen la característica principal de que la conducción de la corriente eléctrica se realiza por transporte de electrones y además de que su resistencia al paso de la corriente eléctrica es una función creciente de la temperatura. Todos los conductores de primera clase también conocidos como metálicos o electrónicos a medida que se van calentando presentan una mayor resistencia eléctrica.

b).- Conductores de Segunda Clase o Electrolíticos.- En éstos su característica principal es que la conducción de la corriente eléctrica se efectúa mediante transporte de materia y este transporte de materia corresponde a una migración de iones tanto positivos como negativos. A este tipo de conductores pertenecen todas las soluciones que contienen iones y también sales en el estado fundido. En contraposición a los conductores electrónicos o de primera clase, los conductores de segunda clase o electrolíticos disminuyen su resistencia al paso de la corriente eléctrica a medida que la temperatura se eleva. Esta es la razón por la cual muchas de las soluciones empleadas en la industria del electroformado se operan a temperaturas más altas que la del ambiente.

CONDUCTORES ELECTRICOS.

Los conductores eléctricos serán empleados en las instalaciones para los procesos de electroformado por lo cual es necesario conocer algunas de sus propiedades y clasificación de los mismos. Los conductores eléctricos se dividen en dos tipos fundamentales:

a).- Conductores de Primera Clase o Electrónicos.- A estos pertenecen todos los metales, aleaciones y el carbón grafitizado. Estos conductores tienen la característica principal de que la conducción de la corriente eléctrica se realiza por transporte de electrones y además de que su resistencia al paso de la corriente eléctrica es una función creciente de la temperatura. Todos los conductores de primera clase también conocidos como metálicos o electrónicos a medida que se van calentando presentan una mayor resistencia eléctrica.

b).- Conductores de Segunda Clase o Electrolíticos.- En éstos su característica principal es que la conducción de la corriente eléctrica se efectúa mediante transporte de materia y este transporte de materia corresponde a una migración de iones tanto positivos como negativos. A este tipo de conductores pertenecen todas las soluciones que contienen iones y también sales en el estado fundido. En contraposición a los conductores electrónicos o de primera clase, los conductores de segunda clase o electrolíticos disminuyen su resistencia al paso de la corriente eléctrica a medida que la temperatura se eleva. Esta es la razón por la cual muchas de las soluciones empleadas en la industria del electroformado se operan a temperaturas más altas que la del ambiente.

El cambio de la resistencia eléctrica de los conductores con la temperatura se expresa con la siguiente ecuación: (9)

$$R_t = R_{t_0} \left[1 + \left(\frac{dR}{dt} \right) (t - t_0) \right] \quad (5)$$

En esta ecuación el coeficiente de variación de la resistencia con respecto a la temperatura dR/dt , es positivo para los metales y aleaciones y negativo para el carbón amorfo, el grafito y los conductores de segunda clase.

El paso de la corriente eléctrica a través de un conductor electrolítico recibe el nombre de electrólisis, mientras que la solución que contiene la sal disuelta o la sal fundida recibe el nombre de electrolito.

PRODUCTOS DE LA ELECTROLISIS. (9)

Cuando unas láminas de platino unidas a los dos polos de una pila seca se sumergen en una solución acuosa de cloruro de cobre, no solamente el cobre se deposita sobre la pieza de platino unida al polo negativo de la celda, sino que también se nota el desprendimiento de burbujas de cloro en la otra pieza de platino. Las piezas de platino sumergidas en la solución, reciben el nombre de ánodo, mientras que el unido al polo negativo de la misma se le denomina cátodo.

Durante el paso de una corriente eléctrica a través de un conductor electrolítico, los iones presentes en el electrolito se mueven a través de la solución y se depositan o liberan en los electrodos, como en el ejemplo de la electrólisis del cloruro de cobre. Esto sin embargo no siempre es evidente, debido al hecho de que las sustancias liberadas o depositadas en los electrodos algunas veces reaccionan con el

solvente en solución. Los productos de estas reacciones pueden observarse en los electrodos. Los productos de muchos electrolitos tales como sales de metales alcalinos u oxácidos y además hidróxidos alcalinos son simplemente hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

Inicialmente se supuso que la formación de estos gases era un proceso secundario debido a la interacción del metal o radical ácido con el agua. Ahora se sabe, sin embargo, que la electrólisis de tales soluciones consiste en una descomposición primaria del agua excepto bajo condiciones muy especiales. Durante la electrólisis de dichas soluciones se observan cambios de concentración cerca de los electrodos; la solución que rodea al cátodo se vuelve alcalina y la correspondiente al ánodo ácida.

La Tabla No. 3 indica los productos de la electrólisis de un número de soluciones electrolíticas procesadas entre electrodos de platino.

A menudo los elementos liberados durante el paso de la corriente eléctrica reaccionan con el material de los electrodos. Es decir, cuando una solución de cloruro de sodio se electroliza con un ánodo de plata y un cátodo metálico recubierto con cloruro de plata, se forma plata metálica en el cátodo y cloruro de plata en el ánodo. Algunas veces los cambios que toman lugar en los electrodos dejan de ser tan simples; por ejemplo, se ha podido observar que cuando se electrolizan soluciones de yoduro de potasio y yoduro de sodio en bióxido de azufre, ocurren reacciones muy complejas en el cátodo. Es probable que el metal alcalino, primero se separe en este electrodo y entonces reaccione con el solvente para formar un hidrosulfito que subsecuentemente se descompone en tiosulfato y piro-sulfato.

T A B L A # 3

PRODUCTOS DE LA ELECTROLISIS (9)

ELECTROLITO	PRODUCTO CATODICO	PRODUCTO ANODICO
HCl (conc.)	H ₂	Cl ₂
H ₂ SO ₄	H ₂	O ₂
NaOH, KOH	H ₂	O ₂
NaNO ₃	H ₂ y NaOH	O ₂ y HNO ₃
K ₂ SO ₄	H ₂ y KOH	O ₂ y H ₂ SO ₄
CuSO ₄	Cu	O ₂ y H ₂ SO ₄
NiSO ₄	Ni	O ₂ y H ₂ SO ₄
CuCl ₂	Cu	Cl ₂
AgNO ₃	Ag	O ₂ y HNO ₃

LEYES DE LA ELECTROLISIS.

Ya que el paso de la corriente eléctrica a través de un conductor electrolítico siempre está asociado con un transporte de materia y su separación en los electrodos, es natural preguntar que relación existe entre la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución y la cantidad de materia que se separa en los electrodos.

Los brillantes experimentos del célebre científico inglés Michael

Faraday, condujeron al descubrimiento de esta relación que él expresó en dos leyes perfectamente conocidas desde 1833. Estas leyes se conocen como primera y segunda ley de Faraday y expresan la relación fundamental existente entre la cantidad de electricidad que pasa a través de una solución y las cantidades de las sustancias que son depositadas o liberadas en los electrodos.

La primera ley de Faraday establece que: "Las cantidades de sustancias liberadas o depositadas en los electrodos son directamente proporcionales a las cantidades de electricidad pasadas en el proceso."

La segunda ley de Faraday indica que: "Si la misma cantidad de electricidad se pasa a través de diferentes soluciones, las cantidades liberadas o depositadas en los electrodos son directamente proporcionales a los equivalentes químicos de las sustancias en solución".

La primera ley de Faraday la podemos explicar fácilmente de la siguiente manera: la cantidad de plata depositada en el cátodo con el paso de 10 coulombs de electricidad a través de una solución de plata es el doble de aquella cantidad depositada cuando se pasan 5 coulombs a través de la solución. La segunda ley de Faraday se puede interpretar como sigue: si pasamos la misma cantidad de electricidad a través de soluciones de cloruro de cobre, cloro, fierro, bromo, zinc, yodo e hidrógeno las cantidades liberadas serán proporcionales a sus equivalentes químicos.

El número de gramos de un elemento o grupo de elementos que se deposita mediante el paso de un coulomb de electricidad a través de un conductor eléc-

trófico recibe el nombre de equivalente electroquímico del elemento o grupo. De acuerdo con las leyes de Faraday los equivalentes electroquímicos son entonces proporcionales a los equivalentes químicos.

Es de gran interés el calcular la cantidad de electricidad requerida para liberar un equivalente de un elemento o grupo de elementos. Ya ha sido señalado que un coulomb de electricidad libera 1.118 mg de plata de una solución que contiene una sal de plata. Si ahora nosotros dividimos el peso equivalente, equivalente químico o equivalente gramo de la plata entre el equivalente electroquímico de la misma plata, encontraremos que $107.88 \div 0.001118$ es igual a 96494 coulombs. Esta cantidad recibe el nombre de Faraday y se representa con la letra F. De acuerdo con la segunda ley de Faraday, el paso de un Faraday de electricidad a través de un conductor electrolítico deberá liberar un equivalente químico de cualquier sustancia en cada electrodo. Si se pasa un Faraday a través de una solución conteniendo varios electrolitos, la suma de las cantidades de los diferentes productos liberados o depositados en cada electrodo deberá ser la unidad cuando se expresa en equivalentes. La segunda ley de Faraday es una de las pocas generalizaciones científicas exactas. Aparentemente ésta no tiene excepciones. La ley es independiente de la concentración de electrolito; es válida para todas las temperaturas y para todos los solventes, así como para electrolitos de sales fundidas. (9)

Para fines prácticos el valor del Faraday se ha redondeado a --
96,500 coulomb para depositar o liberar un equivalente químico de cualquier sustancia.
A pesar de lo anterior, al aplicar la electroquímica a la industria como es el caso --
del electroformado es más conveniente expresar el valor del Faraday en otras unida --

des diferentes a la que se ha mencionado anteriormente. Las unidades a que se hace referencia, son amperes-minuto y amperes-hora de tal forma que los valores del Faraday expresado en estas unidades tienen los siguientes valores:

$$1 F = 96,500 \text{ Cb}$$

$$1 F = 96,500 \text{ amp-seg}$$

$$1 F = 1,608 \text{ amp-min}$$

$$1 F = 26.8 \text{ amp-hr}$$

DESNIDAD DE CORRIENTE.

Este parámetro tiene una gran importancia en la industria del electroformado, ya que en ella se procesan piezas de muy diversas formas, tamaños y áreas por recubrir, por lo que, es absolutamente indispensable que siempre el proceso de electroformado se lleve a cabo bajo las mismas condiciones de operación, esto es, que la cantidad de electricidad pasada a través de la solución sea siempre proporcional al área de depósito con objeto de obtener espesores y acabados uniformes. Lo anterior se puede lograr fácilmente si se define la densidad de corriente como la intensidad de la corriente eléctrica por unidad de superficie de los electrodos.

La densidad de corriente se expresa en unidades como amperes y unidades de superficie como el pie^2 , el dm^2 o el cm^2 . Los términos densidad de corriente anódica y densidad de corriente catódica significan la intensidad de la corriente por unidad de área de ánodo o de cátodo, respectivamente.

De esta forma la densidad de corriente, ya sea catódica o anódica, se puede expresar por medio de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Eficiencia de corriente} = \text{C.E.} &= \frac{\text{cant. teórica de electricidad requerida}}{\text{cant. real de electricidad consumida}} \\ &= \frac{\text{cantidad real de producto formado}}{\text{cantidad teórica}} \end{aligned}$$

Origen del potencial en la interfase Metal-Solución.- (9)

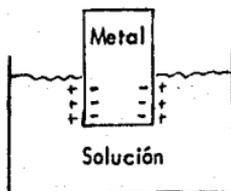
La comprensión del fenómeno electroquímico que va a ser empleado en los procesos para el electroformado, no quedaría completa, si antes no se expresan algunas ideas que sirven para explicar el origen del potencial eléctrico que se genera en la interfase metal-solución. Como ya se indicó anteriormente, en un proceso de electroformado se van a tener sumergidos dos tipos de electrodos: ánodos y cátodos, en los cuales se llevan a cabo diferentes tipos de cambios electroquímicos, a saber:

En el ánodo siempre se van a llevar a cabo reacciones electroquímicas de oxidación, es decir, el material de los ánodos casi siempre va a ser puesto en solución pasando el metal a la forma iónica, pasando a formar parte de la solución, de la cual, por medio de la reacción electroquímica catódica se obtendrá el depósito del metal en la pieza que se quiere recubrir. Las reacciones catódicas son reacciones electroquímicas de reducción, en donde los iones provenientes de la solución van a neutralizar su carga eléctrica y a depositarse como metales en la superficie de las piezas que se quiere electrodepositar. Cada metal electrodepositado en un proceso de electroformado se obtiene a partir de diferentes condiciones de operación que incluyen la constitución del electrolito, temperatura, densidad de corriente, clase de ánodos, voltaje de operación, alcalinidad o acidez de la solución, etc.

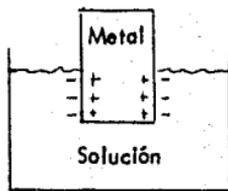
Para explicar el origen del potencial eléctrico generado en la interfase metal-solución, es conveniente mencionar a este respecto los trabajos realizados por el investigador W. Nernst, que también sirven para explicar porqué algunos metales son más difíciles de obtener en forma de depósito que otros. Cuando un metal se sumerge en agua o en un electrolito, existen las tendencias de los átomos del metal a transformarse en iones y los iones que se encuentran en solución a depositarse como elementos. A la tendencia del metal a pasar de la forma elemental a la forma iónica, Nernst le dió el nombre de presión de disolución mientras que a la tendencia de los iones que se encuentran en la solución a pasar a la forma elemental del metal, Nernst le dió el nombre de presión osmótica de depósito.

Ambas tendencias se encuentran presentes cuando un metal se introduce en una solución de sus propios iones. Si la presión de disolución es mayor que la presión osmótica de depósito, el metal pasa a la solución y se dice que el metal se corroe, disuelve u oxida. Si por el contrario, la presión de disolución es menor que la presión osmótica de depósito, el metal tiende a permanecer en la forma metálica o elemental y en este caso se dice que el metal no se corroe o bien que es resistente a la corrosión. De acuerdo a lo anterior se puede ver fácilmente que aquellos metales como el zinc, cadmio, hierro, aluminio, magnesio, etc., son elementos fácilmente corroides y por lo tanto tienen una presión de disolución mayor que su presión osmótica. Por el contrario los metales como plata, cobre, oro, paladio, etc., son elementos en donde la presión de disolución es menor que la presión osmótica de depósito y por consiguiente se les da el nombre de metales nobles o no corroides.

Dependiendo de cual de las dos tendencias que hemos mencionado predomina sobre la otra se formará en la interfase metal-solución una doble capa eléctrica que tendrá los signos correspondientes a los esquemas de la figura # 1.



La presión de disolución es mayor que la presión osmótica de depósito. El metal se carga negativamente y la solución positivamente, como por ejem., al sumergir Zn en una solución de sulfato de zinc.



La presión osmótica de depósito es mayor que la presión de disolución. El metal se carga positivamente, como por ejem., al sumergir Cu en una solución de sulfato de cobre.

FIGURA # 1

La doble capa eléctrica formada en la interfase metal-solución, da origen a la formación de un potencial eléctrico y este depende de la concentración de la solución en la que está sumergida la barra metálica.

El estudio del potencial generado en la interfase metal-solución se logra perfectamente bien a partir de las siguientes consideraciones:

El potencial generado en la interfase metal-solución es un proceso espontáneo que se lleva a cabo isotérmicamente por lo que tendrá una disminución de energía libre.

El proceso espontáneo se realiza entre una presión osmótica de depósito y una presión de disolución.

Los solutos en solución se comportan como las moléculas en el estado gaseoso por lo que obedecen a la ley de los gases ideales.

La ecuación diferencial de la energía libre (9)

es:

$$dG = VdP - SdT \quad (7)$$

pero si $T = \text{cte.}$ $dT = 0$ por lo que

$$dG = VdP \quad (8)$$

$$\int dG = RT \int \frac{dP}{P}$$

Integrando entre los límites G_2 y G_1 y P (presión de disolución)

y p (presión osmótica de depósito) para 1 mol de sustancia

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = RT \int_P^p \frac{dP}{P}$$

$$G_2 - G_1 = \Delta G = RT \ln \frac{p}{P} \quad (9)$$

Por otra parte se sabe que la presión osmótica es proporcional a la concentración

$$p = k C \quad (10)$$

por lo tanto al sustituir en la ecuación 9

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{kC} \quad (11)$$

En esta ecuación solo se tiene dificultad en conocer P y k que es la constante de proporcionalidad por lo que se dejarán en un solo término en la siguiente

te forma:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P}{k} + RT \ln \frac{1}{C} \quad (12)$$

Además ΔG se puede expresar en términos de unidades eléctricas es decir, la energía libre se expresará en términos de energía eléctrica con signo negativo por ser un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$)

$$\Delta G = -n \frac{E\mathcal{A}}{\text{mol}} \times E \text{ volts} \times F \frac{C_b}{E\mathcal{A}}$$

$$\Delta G = -n E F \frac{\text{volts} \cdot C_b}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = -n E F \frac{\text{joules}}{\text{mol}} \quad (13)$$

Como se trata de la misma energía libre pero expresada en diferentes términos, los segundos miembros de las ecuaciones 6 y 7 se igualan.

$$-n E F = RT \ln \frac{P}{k} + RT \ln \frac{1}{C} \quad (14)$$

De esta ecuación se despeja al potencial E que es el que nos interesa

$$E = \frac{RT}{-nF} \ln \frac{P}{k} + \frac{RT}{-nF} \ln \frac{1}{C}$$

Ejecutando operaciones se tendrá

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k}{P} + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (15)$$

En la ecuación 9 se continúa presentando el problema de como calcular la constante de proporcionalidad k y la presión de disolución p y para eliminar este problema Nernst consideró que la concentración de los iones en que se sumergía la barra metálica debía ser unitaria con lo cual el término

$$\frac{RT}{nF} \ln 1 = 0$$

y en esas condiciones

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{k}{p} = E^\circ$$

sería un voltaje constante característico de cada metal o elemento al que designó por E° (Potencial tipo, Potencial normal o Potencial Standard) con lo cual finalmente se tiene

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (16)$$

Y esta es la ecuación conocida como Ecuación de Nernst.

En la actualidad no se considera la concentración química de los iones sino la concentración termodinámica de los iones o actividad "a" con lo que la ecuación de Nernst queda

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (17)$$

La ecuación de Nernst también se puede deducir a partir de la isoterma de Van Hoff, aplicándola a la reacción química de óxido-reducción que ocu-

re durante la formación del potencial en la interfase metal-solución en la cual existen los estados de oxidación "0" para el metal y "n" al pasar a la forma iónica. Por

ejemplo:



que se pueden representar en forma general como sigue:



La isoterma de Vant Hoff es:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{[\text{Productos}]^q}{[\text{Reactivos}]^p} \quad (19)$$

donde

$$\Delta G^\circ = - R T \ln k_e \quad (20)$$

$$\Delta G_T = - R T \ln k_e + R T \ln \frac{[\text{Productos}]^q}{[\text{Reactivos}]^p} \quad (21)$$

aplicando la ecuación 12 a la ecuación 15 se tiene

$$\Delta G_T = - R T \ln k_e + R T \ln \frac{[\text{Red}]^q}{[\text{Ox}]^p} \quad (22)$$

si ahora nuevamente se tiene en cuenta que

$$\Delta G = - n E F \quad (23)$$

$$- n E F = - R T \ln K_e + R T \ln \frac{\text{Red}^q}{\text{Ox}^p} \quad (24)$$

y despejando a E se obtiene

$$E = \frac{R T}{n F} \ln K_e + \frac{R T}{n F} \ln \frac{\text{Ox}^p}{\text{Red}^q} \quad (25)$$

La ecuación 18 es idéntica a la 11 que a su vez es un caso particular de la ecuación 18 cuando la forma reducida corresponde a un metal como elemento en cuyo caso su actividad será la unidad.

En la ecuación 18 nuevamente se tiene que si las actividades Ox^p y Red^q son la unidad, entonces el segundo término del segundo miembro de la ecuación 18 será cero y

$$E = \frac{R T}{n F} \ln k_e = E^\circ \quad (26)$$

que vuelve a ser el valor del potencial tipo característico de cada elemento.

Para obtener el potencial tipo absoluto de los diferentes elementos es necesario tener un elemento de comparación en que su presión de disolución sea igual a su presión osmótica de depósito es decir que no forme potencial en la interfase metal-solución, lo cual, aún cuando se puede lograr en el laboratorio resulta muy inestable y entonces se prefiere tomar un potencial tipo de comparación con valor relativo de cero, habiéndose escogido para esto el hidrógeno con lo cual se obtienen los potenciales tipo relativos que se muestran en la Tabla No. 4 y que reciben el nombre de potenciales tipo de electrodo a 25 °.

Al conjunto formado por el vaso, solución y barra metálica se le da el nombre de: semielemento, media celda o media pila, de tal forma que un vaso conteniendo solución de sulfato de zinc y zinc metálico será un semielemento de zinc mientras que otro vaso con sulfato de cobre en solución y cobre metálico constituye un semielemento de cobre. La unión de dos medias celdas forma una pila o elemento

TABLA No. 4

POTENCIALES TIPO DE ELECTRODO A 25°

Li, Li - 1e, Li ⁺	- 2.96 volts
Na, Na - 1e, Na ⁺	- 2.72
Ca, Ca - 2e, Ca ⁺⁺	- 2.50
Mg, Mg - 2e, Mg ⁺⁺	- 1.87
Al, Al - 3e, Al ⁺⁺⁺	- 1.35
Zn, Zn - 2e, Zn ⁺⁺	- 0.76
Cr, Cr - 2e, Cr ⁺⁺	- 0.60
Cr, Cr - 3e, Cr ⁺⁺⁺	- 0.50
Fe, Fe - 2e, Fe ⁺⁺	- 0.44
Cd, Cd - 2e, Cd ⁺⁺	- 0.40
Co, Co - 2e, Co ⁺⁺	- 0.29
Ni, Ni - 2e, Ni ⁺⁺	- 0.22
Sn, Sn - 2e, Sn ⁺⁺	- 0.14
Fe, Fe - 3e, Fe ⁺⁺⁺	- 0.04
H ₂ , H ₂ - 2e, 2H ⁺	0.00
Sb, Sb - 3e, Sb ⁺⁺⁺	+ 0.10
Cu, Cu - 2e, Cu ⁺⁺	+ 0.34
2Hg, 2Hg - 2e, Hg ₂ ⁺⁺	+ 0.7986
Ag, Ag - 1e, Ag ⁺	+ 0.7995
Pd, Pd - 2e, Pd ⁺⁺	+ 0.82
Hg, Hg - 2e, Hg ⁺⁺	+ 0.86
Au, Au - 3e, Au ⁺⁺⁺	+ 1.30

voltaico, en la que se produce transformación de energía química en energía eléctrica, fluyendo los electrones del semielemento que tiene exceso de electrones (media pila de zinc) hacia el que tiene déficit de ellos (media celda de cobre).

En la media pila que tiene exceso de electrones se producirá entonces una reacción de oxidación o anódica, mientras que en el semielemento con déficit de estos se producirá una reacción de reducción o catódica y la diferencia algebraica de los potenciales tipo de los semielementos involucrados dará el voltaje indispensable para formar la pila o elemento voltaico cuya fuerza electromotriz se quiere medir. El equipo eléctrico que sirve para efectuar las mediciones de potencial recibe el nombre de potenciómetro y se representa en la figura # 2.

El conocimiento de los potenciales tipo de electrodo es muy necesario para poder comprender, porque algunos metales se pueden depositar a partir de soluciones conteniendo los iones necesarios y además un ácido, mientras que otros sólo son electrodepositados a partir de soluciones alcalinas en donde hay baja concentración de iones hidrógeno que son los causantes de la acidez en las soluciones.

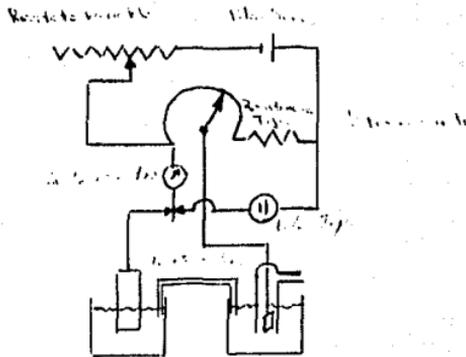


Fig. # 2

La misma tabla No. 4 permite explicar por qué, al querer electrodepositar cobre sobre piezas de acero, no es posible llevarlo a cabo a partir de soluciones ácidas de sulfato de cobre siendo necesario llevar a efecto el trabajo mediante el uso de soluciones alcalinas que contienen cloruros complejos de sodio o potasio y cobre. Esto se debe a que cualquier metal que se encuentra en la parte de arriba de la tabla de los potenciales tipo desaloja de sus soluciones al que se encuentra abajo, de tal forma que la introducción de una pieza de acero en una solución ácida de sulfato de cobre produce un depósito de cobre pulverulento que no requiere del uso de la corriente eléctrica para su depósito. En la misma forma una pieza de cobre, al ser introducida en una solución de iones plata produce la liberación de plata sin necesidad del paso de la corriente eléctrica.

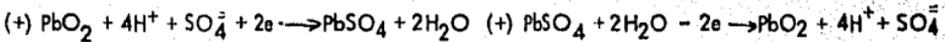
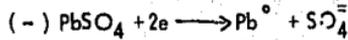
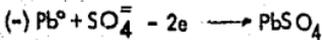
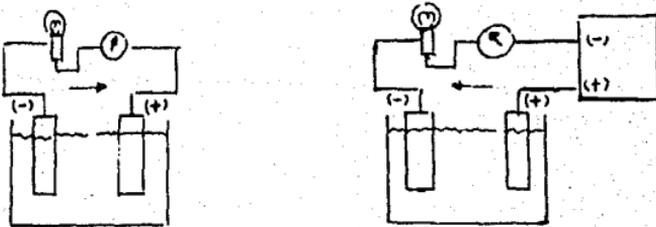
El conocimiento del fenómeno de formación de una pila mediante la unión de dos semielementos es también importante, porque presenta el funcionamiento de un proceso espontáneo en que no interviene el hombre mientras que los procesos galvanotécnicos manifiestan el caso de un proceso no espontáneo en que para llevarlo a cabo requiere suministrar energía eléctrica desde el exterior.

Las pilas voltáicas generan energía eléctrica, transformando sustancias ricas en energía química en sustancias pobres en ésta y en el proceso de carga de la pila se restablecen las condiciones iniciales de la pila introduciéndole a esta energía eléctrica, para transformar sustancias pobres en energía química de la pila descargada en sustancias ricas en energía química de la pila cargada.

Es posible ver entonces que la carga de una pila se puede com-

parar con el proceso de una celda electrolítica en un proceso galvanotécnico, de tal forma que la diferencia entre la descarga de una pila galvánica y la carga de la misma, u operación de una celda electrolítica en un proceso para electrodeposición de metales es sólo el sentido del flujo de electrones como se indica en la figura # 3.

FIGURA # 3



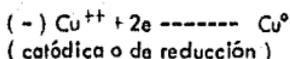
En esta figura se puede observar que durante la descarga de la pila en el polo negativo se tiene una reacción de oxidación o anódica, mientras que en el polo positivo se tiene una reacción de reducción o catódica; reacciones que se invierten durante la carga de modo que en el polo negativo se obtiene una reacción de reducción o catódica, mientras que en el polo positivo se verifica una reacción de oxidación o anódica.

En el caso de los procesos galvanotécnicos de cobrizado y niquelado las reacciones de las celdas electrolíticas son las siguientes: (9)

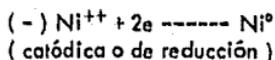
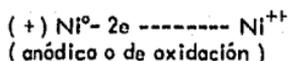
- Cobrizado



(anódica o de oxidación)



- Niquelado



POLARIZACION. (9)

Se ha comprobado que siempre que se lleva a cabo una electrólisis, existen ciertos fenómenos dentro de la celda electrolítica que tienden a disminuir o anular el potencial impuesto. A este conjunto de fenómenos se les ha llamado en forma general como polarización.

Este fenómeno tiene dos orígenes:

- a) Polarización por sobrevoltaje
- b) Polarización por concentración

Aún en nuestros días, la causa de la polarización no es muy clara, sin embargo, se han encontrado una serie de factores que influyen en ella; estos factores se pueden agrupar de la siguiente manera:

a).- Naturaleza del Electrodo.- Cada metal va a comportarse en forma diferente en diferentes electrolitos, por sus propias características Físicas y Químicas.

b).- Superficie de Contacto.- La superficie del electrodo tie -

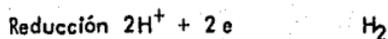
ne un importante papel, ya que es la que está en íntimo contacto con la interfase y requiere de una unidad comparativa llamada densidad de corriente que es la intensidad de energía eléctrica por unidad de superficie de electrodo.

$$D = \frac{I}{S} = \frac{\text{Amperes}}{\text{cm}^2} = \frac{A}{\text{dm}^2} = \frac{A}{M^2}$$

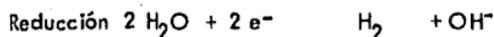
La densidad de corriente catódica se refiere al área del electrodo que trabaja como cátodo y la densidad de corriente anódica se refiere a la superficie del electrodo que trabaja como ánodo en ese proceso.

c).- pH del electrolito.- Ya que en la mayoría de los electrolitos el disolvente es agua, es necesario conocer su potencial hidrógeno (pH); así pues, se sabe que:

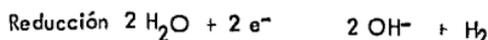
En medios ácidos:



En medios neutros:

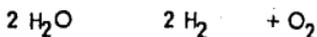


En medios alcalinos:





La reacción en una celda con electrodos de platino es entonces la descomposición del agua.



Por lo que hay que verificar como influye, ya que muchos procesos son acompañados de desprendimiento de gases.

d).- Temperatura.- La influencia de la temperatura con el potencial de la celda se ha analizado con la ecuación de Energía Libre.

e).- Naturaleza del electrolito.- Es mas difícil de realizar el depósito de metales, cuando este proceso se lleva a cabo a partir de electrolitos en los cuales el elemento a depositar existe en forma de un complejo.

f).- Concentración del electrolito.- La experimentación ha demostrado que el factor concentración de componentes de electrolitos afecta los valores de polarización, por lo que hay que conocer las pequeñas celdas de concentración y las reacciones secundarias que se presentan en el sistema estudiado.

El sobrepotencial se puede definir como la suma del potencial de descomposición, mas el potencial necesario para vencer las diferentes oposiciones del sistema, lo anterior se puede resumir en la siguiente ecuación:

$$E_{TOT} = E_D + \Delta E_T \quad (27)$$

$$\Delta E_T = \Delta E_C + \Delta E_A + \Delta E_{\Omega} \quad (28)$$

en donde:

E_T = Sobrepotencial total del sistema

E_A = Sobrepotencial en el ánodo

E_C = Sobrepotencial en el cátodo

E_{Ω} = Sobrepotencial de resistencia óhmica

Sobrepotencial de resistencia óhmica.- Es el voltaje necesario de acuerdo a la ley de Ohm para vencer la resistencia que presentan los contactos - (R_1), el metal de electrodos, (R_2) y la disolución electrolítica (R_3) cuya fórmula ya conocida:

$$R_3 = \frac{1}{k} + \frac{1}{s} \quad (29)$$

será calculado:

$$R_{TOT} = R_1 + R_2 + R_3 \quad (30)$$

Ley de Ohm

$$E = I R_{TOT} \text{ Volts} \quad (31)$$

Como representa una adición al voltaje teórico se conoce como sobrepotencial de resistencia óhmica, " (E) ". En muchos casos R_1 y R_2 son despreciables.

El sobrepotencial en los electrodos es necesario aplicarlo para - vencer las diferentes polarizaciones que en ellos se presentan, que pueden ser por concentración, activación, cristalización, reacción.

Durante el proceso de electrólisis en el electroformado se llevan a cabo las reacciones anódicas y catódicas que se han descrito y que claramente indican, provocan un aumento en la concentración iónica en las zonas cercanas al ánodo y una disminución en la concentración iónica en las zonas cercanas al cátodo, ambas concentraciones comparadas con la concentración iónica del electrolito entre los electrodos. Es decir, el proceso electrolítico produce cambios de concentración que dan origen a la formación de pilas de concentración que generan un potencial con fuerza contraelectromotriz que se opone al potencial aplicado externamente para que se lleve a cabo la electrólisis. A este potencial debido a la pila de concentración se le da el nombre de polarización y es por ello que en los procesos galvanotécnicos se procura evitarla mediante una agitación constante del electrolito para uniformizar la concentración de éste, en todas las zonas de la celda, evitando los peligros que la polarización produce, tales como la obtención de depósitos pulverulentos o quemados.

La agitación de las soluciones se lleva a cabo en galvanotecnia por medio de movimiento de los cátodos, ánodos o bien de la solución.

Los ánodos y cátodos se mueven generalmente por movimiento mecánico de las barras anódicas o catódicas mediante motores eléctricos acoplados a reductores de velocidad, que terminan en una excéntrica que comunica movimiento de vaivén a las barras portaelectrodos.

Las soluciones se pueden agitar por medio de circulación continua del electrolito con una bomba, acoplada a filtros que eliminan materiales en suspensión o bien con agitación por aire cuando éste no afecta a las características del

baño electrolítico, teniendo cuidado de que el aire siempre esté puro sin presencia de grasa o aceite .

El fenómeno de la polarización, producto de los cambios de condiciones del electrolito en las proximidades de los electrodos se vuelve más agudo mientras más rápido se pretende hacer el depósito electrolítico, es decir, cuando se usan altas densidades de corriente en cuyo caso es indispensable tener en cuenta la necesidad de la agitación del electrolito para eliminar dicha polarización .

CONTROL DE LA NATURALEZA DE LOS ELECTRODEPOSITOS (9)

La tersura, dureza o suavidad y brillantez obtenida en los electrodepósitos está ampliamente determinado por la estructura física de los metales depositados . Los metales electrodepositados, al igual que todos los otros metales son cristalinos en su estructura y la apariencia y propiedades físicas de los depósitos se producen por diferencias en el tamaño o forma de los cristales . Generalmente, mientras más finos son los cristales del metal depositado, éste es más terso, tenaz y duro . Las características de los depósitos pueden gobernarse en una gran extensión por un control adecuado de un cierto número de factores, a saber:

Densidad de Corriente .-

La densidad de corriente tiene una gran importancia en las propiedades físicas y mecánicas de los cristales electrodepositados . Incrementando la densidad de corriente hasta un cierto punto, se incrementa la finura de los cristales del metal depositado . Si la densidad de corriente se vuelve demasiado elevada, los iones metálicos cercanos al cátodo se eliminan en forma muy rápida de tal forma que

la migración y difusión de los iones no suministran iones nuevos en suficiente cantidad. En estas condiciones, en el cátodo se forma una solución empobrecida en iones metálicos produciéndose la polarización y por consiguiente obteniéndose depósitos rugosos, porosos o esponjosos como sucede en el caso del cobrizado, o bien, depósitos cuarteados cuando se emplea el níquelado. Los depósitos negros o esponjosos reciben la denominación de depósitos quemados. La densidad de corriente promedio, puede determinarse si el área de la parte o pieza expuesta al proceso galvanotécnico se conoce y si además se conecta en serie un amperímetro con el equipo de proceso. Es recomendable siempre disponer en el sistema galvanotécnico de un amperímetro, voltímetro y una resistencia variable para cada tanque galvanotécnico. El desprendimiento abundante de hidrógeno en los cátodos generalmente indican que en el proceso se está utilizando una elevada densidad de corriente, siendo probable que el depósito obtenido sea poco satisfactorio. Una excepción notable a este parámetro es el proceso de cromado.

Concentración y Agitación.-

El empobrecimiento local de los iones metálicos en las proximidades del cátodo y que causa la producción de depósitos quemados, puede ser atenuada mediante el incremento de la concentración de las sales metálicas en la solución. No obstante se tendrán más iones metálicos al iniciar el electrodepósito, sino que, también la difusión procederá más rápidamente si la concentración de los iones metálicos cercanos al cátodo no se abate. Sin embargo, la agitación podrá ayudar a que la difusión de los iones se produzca en forma más adecuada. Otro efecto de la agitación es el barrido de las burbujas de gas depositadas sobre el cátodo. Este efecto se nota en forma

muy marcada durante el proceso de depósito de zinc. La agitación, sin embargo, no deberá ser usada en forma brusca en los procesos de electroformado.

Las objeciones para la agitación son:

a).- Los sedimentos que se encuentran en el electrolito podrán flotarse y por lo tanto quedar en suspensión y depositarse mecánicamente sobre el cátodo causando depósitos rugosos.

b).- La agitación generalmente atenua el factor o parámetro denominado poder de penetración, que posteriormente será explicado.

c).- En los electrolitos conteniendo cianuros la agitación favorece la formación de carbonatos.

d).- En el electrodepósito de latón es muy difícil controlar el color del metal o aleación depositada con agitaciones intensas.

Temperatura.-

El incremento de la temperatura del electrolito aumenta el tamaño de los cristales depositados en el cátodo. Por lo anterior, el tamaño de los cristales generalmente se ve afectado con los cambios de temperatura ocasionados por las alteraciones climatológicas. Es de desearse que la mayoría de los trabajos de electrodepósito tenga un alto brillo, siendo importante entonces que la mayoría de las soluciones se utilicen frías o ligeramente arriba de la temperatura ambiente. A pesar de que la tendencia de las soluciones calientes desarrollan estructuras cristalográficas gruesas,-

muchas veces se emplean soluciones calientes en los procesos comerciales, porque su uso representa otras ventajas.

Las soluciones calientes producen:

a).- Un incremento en la solubilidad de las sales, lo que permite una concentración más elevada de ellas, y por consiguiente se pueden emplear densidades de corriente altas.

b).- Los baños electrolíticos calientes tienen menor resistencia al paso de la corriente eléctrica, es decir, poseen una elevada conductividad eléctrica que reduce la tendencia a la formación de arborescencias y además disminuye el costo de la energía eléctrica causando también una disminución en el tamaño del cristal.

c).- La elevación de la temperatura de las soluciones disminuye la oclusión del hidrógeno y por lo tanto disminuye en el caso del fierro y del níquel la tendencia a formar depósitos cuarteados.

Conductividad.-

La buena conductividad de la solución reduce el voltaje requerido para una determinada densidad de corriente, lo que representa una ventaja económica. La buena conductividad también reduce la tendencia a la formación de arborescencias, propiedad especialmente útil cuando se requiere formar depósitos gruesos.

Concentración Iónica del Metal Disuelto.-

Cuando se requiere un depósito de grano fino es conveniente te-

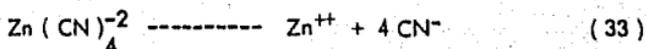
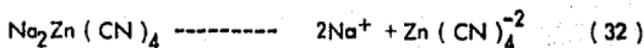
ner una baja concentración del ión metálico disuelto de tal manera que ningún cristal pueda crecer rápidamente como consecuencia de que exista un gran número de iones para electrodepositarse en el cátodo. Los cristales pequeños producen depósitos brillantes. La concentración de iones del metal disuelto se puede reducir por cualquiera de los tres siguientes métodos, que serán enunciados en orden creciente de importancia:

a).- Uso de soluciones diluidas.- Una solución diluída naturalmente que tendrá una pequeña cantidad de iones presentes en el electrolito, pero después de que pasa la corriente eléctrica se tiene un empobrecimiento de iones que las proximidades del cátodo y como consecuencia se tendrá elevada polarización obteniéndose depósitos esponjosos o quemados. Por lo anterior, este método no es recomendable para obtener una baja concentración iónica del metal disuelto.

b).- Uso de un ión común.- La concentración de los iones metálicos también puede reducirse mediante la adición de un compuesto que contenga un ión común con los existentes en el electrolito. El número de iones cúpricos en una solución de sulfato de cobre se puede disminuir mediante la adición de sulfato de sodio. Es posible entonces, reducir el contenido de iones metálicos de una solución con concentración normal de la sal hasta un décimo de su valor original, por la adición de un ión común. A pesar de que la reducción del número de iones no es tan marcada como en el siguiente caso que mencionamos, es suficiente en algunos casos para producir un efecto notable sobre las características del metal depositado.

c).- Uso de sales complejas.- En las soluciones alcalinas de co-

brizado, plateado, dorado o de zincado, la disolución del componente principal del electrolito que es un cianuro doble complejo de sodio o potasio con cobre, plata, oro o zinc respectivamente se lleva a cabo en las dos siguientes etapas:



El proceso de ionización de la primera ecuación, tiene una constante de ionización sumamente elevada y durante este proceso no se forman iones zinc. Por el contrario, la segunda ecuación tiene una constante de ionización sumamente pequeña, por lo que los iones zinc se forman solamente en muy pequeña cantidad. Tan pronto como cualquiera de los iones zinc se electrodeposita, el sistema reacciona de acuerdo con el principio de Le Chatelier en el sentido de producir más ionización, formándose más iones zinc para restablecer el equilibrio que se había roto al depositarse los iones zinc. En las soluciones cianuradas de zinc, cobre, plata, oro, etc. existe entonces una condición ideal que consiste en tener una bajísima concentración de iones metálicos, pero con la característica de que no se tiene agotamiento de dichos iones, ya que ellos se forman tan rápidamente como son depositados en el cátodo.

De lo expuesto en el párrafo precedente, se desprende que este tercer método es el más adecuado para poder obtener una baja concentración iónica del metal disuelto.

Efecto del pH.

El pH representa la concentración de los iones hidrógeno de la

solución, o sea, la indicación de la acidez o alcalinidad de la misma. En los procesos de niquelado, zincado y depositado electrolítico de fierro, un elevado contenido de ácido, o sea, un pH bajo, produce un depósito fino y además brillante. En una solución de niquelado exenta de agentes de adición, el depósito brillante puede servir como una indicación de peligro de que la solución se encuentra cercana al punto en el que se obtendrán depósitos cuarteados o bien que se desprenden del material depositado.

Como los metales colocados en la parte superior de la tabla de los potenciales tipo de electrodo, son más activos químicamente que aquellos localizados en la parte inferior, puede inferirse que ellos solamente podrán depositarse de las soluciones ácidas con mucha dificultad. Con referencia especial al hidrógeno, si los iones hidrógeno están presentes en el baño electrolítico, deberán depositarse más fácilmente que los iones de cualquier metal arriba del hidrógeno. En términos generales, ésto es verdadero. Sin embargo, el sobrevoltaje del hidrógeno sobre el zinc es suficientemente alto para permitir que el zinc se electrodeposite no solamente en presencia de iones hidrógeno, sino de soluciones con elevada acidez.

El sobrevoltaje del hidrógeno sobre el fierro y el níquel es muy bajo, por lo que ellos deberán depositarse de soluciones casi neutras. El cobre como se encuentra colocado abajo del hidrógeno en la serie de los potenciales tipo, puede ser depositado de soluciones con muy alta acidez. En términos generales esto es válido para todos los metales colocados abajo del hidrógeno de la serie electromotriz. El oro y la plata, sin embargo, no pueden ser electrodepositados de soluciones muy á-

cidas, ya que producen depósitos poco satisfactorios de acuerdo a las necesidades de la galvanotecnia.

Agentes de adición.-

Los agentes de adición, son sustancias que se agregan a una solución electrolítica en adición a aquellos constituyentes principales, cuyas funciones son claramente comprendidas. Los agentes de adición generalmente no producen efecto marcado sobre la conductancia o sobre la concentración de iones hidrógeno o pH de la solución, pero ellos tienen enorme influencia en la naturaleza de los depósitos. En forma aproximada, se puede decir que todos los agentes de adición son sustancias reductoras o formadoras de coloides. Algunos de uso más común son la cola o gelatina, la glucosa, pero existe un gran número de ellos en uso que se encuentran registrados bajo marcas patentadas. La adición de cantidades muy grandes de coloides pueden producir depósitos quebradizos. La acción útil de los agentes de adición se centra fundamentalmente en la reducción de las arborescencias y en la formación de depósitos con cristales pequeños. Durante el depósito metálico, algo del material coloidal es codepositado con el metal. Sin embargo, el proceso completo de la naturaleza para la actuación de los agentes reductores y coloides, y agentes de adición no está completamente estudiado.

El desarrollo de soluciones para electrodepósitos brillantes ha agregado nueva importancia en el desarrollo e investigación para encontrar nuevos agentes de adición. Actualmente se encuentran en el mercado en uso especialmente para la galvanotecnia del cobre, níquel, cadmio, zinc, plata y oro, una gran cantidad de productos patentados que producen depósitos metálicos brillantes que no nece-

sitan pulido posterior con lo cual, se consigue un ahorro considerable de tiempo y de mano de obra, además de que, evita la reducción de los espesores electrodepositados que generalmente es una consecuencia de la necesidad de pulir las tapas depositadas para darles brillo a las mismas.

Poder de Penetración.- (9)

Cuando se tiene un cátodo de forma irregular, especialmente - con bajos relieves profundos y quiere electrodepositarse, se observa que las partes cercanas al ánodo se electrodepositarán más rápidamente y con mayor espesor que aquellas que se encuentran más alejadas del ánodo. Esto se puede explicar de acuerdo a la ley de Ohm, ya que aquellos puntos cercanos al ánodo tendrán menor resistencia eléctrica que los puntos alejados del mismo. La distribución de los depósitos sobre las partes cercanas o lejanas del cátodo calculadas de acuerdo a la ley de Ohm, recibe el nombre de distribución primaria de la corriente eléctrica. En muchas operaciones galvanotécnicas de índole práctica, esta tendencia a obtener depósitos desnivelados en espesor, se atenúa por medio de otros factores que favorezcan una distribución más uniforme de la corriente eléctrica. Por el contrario, una solución en la que las condiciones de operación de ella son tales que corrigen automáticamente esta distribución desigual del metal depositado, calculada de acuerdo con la ley de Ohm, se dice que tiene un buen poder de penetración. Algunas soluciones tales como las empleadas en el cromado tienen incluso un poder de penetración negativo.

El poder de penetración de una solución, se puede explicar en forma más o menos sencilla, indicando que aquellos puntos del cátodo cercanos al ánodo reciben una mayor densidad de corriente que los puntos más alejados por lo que en

los puntos cercanos habrá una mayor reducción de iones metálicos. Esto causa una polarización, que a su vez, produce una fuerza contraelectromotriz local que tiene el mismo efecto de que si la resistencia se incrementase entre el ánodo y el punto cercano del cátodo. Consecuentemente, las partes más remotas recibirán a partir de este momento mayor cantidad de electricidad de la que podrían recibir si los puntos cercanos no se hubieran polarizado, es decir, el poder de penetración se ha mejorado.

Si la polarización que se ha mencionado no existiera en el punto cercano al cátodo, éste crecería rápidamente dando como resultado la formación de una arborescencia. En soluciones con alta conductividad los efectos relativos de la polarización son más pronunciados. Dicho de otra forma, las soluciones con alta conductividad mejoran el poder de penetración de las mismas. El calentamiento de las soluciones, como ya se dijo anteriormente, mejoran la conductividad de las mismas, pero por otra parte, reduce el efecto de polarización en tal forma que por lo general, una elevación en la temperatura del electrolito decrece el poder de penetración.

El fenómeno de polarización que es la causa del poder de penetración de las soluciones, no es de ninguna manera un proceso estático, sino que por el contrario es un proceso totalmente dinámico, ya que la polarización está recorriendo constantemente todas las zonas de las piezas por electrodepositar y se pueden representar como un efecto de barrido que originan la formación de espesores uniformes de metal depositado sin importar que tan cerca o tan alejada se encuentra algún punto determinado del cátodo que se está recubriendo.

C A P I T U L O I I I

DISEÑO DE MOLDES Y MATRICES PARA ELECTROFORMADO

A continuación se pasa a tratar en términos más completos los procedimientos para la elaboración de las matrices y modelos utilizados en los procesos de electroformado.

Selección del material para la elaboración de la matriz o molde.

De acuerdo con las manipulaciones adecuadas, cualquier electrodepósito puede ser efectuado sobre cualquier material sólido. El método usado para preparar la matriz o molde para su electrodepósito y separación de éste de la antes mencionada matriz o molde, depende a su vez del material usado para este y del proceso de separación adecuado.

Las matrices o moldes pueden clasificarse como permanentes o desechables. Los diferentes materiales usados para la elaboración de las matrices presentados en la tabla No. 5, tiene cada uno de ellos sus propias ventajas y desventajas.

TABLA N.º 5

TIPOS DE MATERIALES USADOS PARA LA FABRICACION DE LAS MATRICES

TIPOS	Preparación para el depósito	Preparación para la separación	Método de separación	MATERIALES
Conductor:				
Desechable	limpiar	ninguna	fundición	aleaciones de bajo P f
Desechable	limpiar	ninguna	disolución	Al, Zn
Permanente	limpiar	película quí. m.	mecánica	aleaciones pasivas: Ni, acero " Invar", " Kovar" etc.
Permanente	limpiar	grafito o algún compuesto para separar	mecánica	cualquier metal.
No Conductor:				
Semipermanente	limpiar y metalizar	variables	mecánica	vidrio, plástico, madera

Para procesos de alto grado de exactitud y alta producción se prefiere usar moldes permanentes que tienen alto costo inicial pero que puede repartirse sobre un gran número de piezas. Por el contrario, los moldes o matrices desechables a base de aleaciones de bajo punto de fusión como por ejemplo el Metal de Wood (que tiene un punto de fusión de 70°C y una composición química en la siguiente proporción: bismuto 50 %, plomo 25 %, estaño 12.5 % y cadmio 12.5 %), son más adecuados para la obtención de piezas únicas o para objetos de costo que tienen amplias tolerancias en sus dimensiones.

Los moldes desechables también deberán ser usados cuando la electroforma está diseñada de tal manera que no puede ser extraída de un molde permanente, por ejemplo la elaboración de chiflones tipo Venturi donde una matriz permanente de una sola pieza no puede ser removida y entonces la matriz deberá hacerse de dos o tres piezas unidas firmemente. En este caso las superficies deberán estar cuidadosamente ensambladas de tal forma que el tamaño final después del ensamblado no permita diferencias con la electroforma y que en caso de que aparezcan diferencias, no se pueda culpar al proceso de electroformado. (7)

De acuerdo a lo anterior salta a la vista un punto de importancia que no debe despreciarse y es que la matriz no solamente deberá estar dentro de las tolerancias dimensionales de la parte electroformada, sino que también deberá retenerse o conservar su estabilidad dimensional en los baños calientes de electrodeposición. El coeficiente de expansión térmica elevado de la cera y de muchos plásticos, hace imposible retener las tolerancias en las dimensiones si el baño electrolítico se opera a temperaturas elevadas, por lo que en estos casos, deberán escogerse baños

electrolíticos que puedan operar a temperatura ambiente, tales como el baño ácido de cobre o el baño de sulfamato de níquel.

Diseño de la matriz.- (7) El costo de producción de una electroforma y sin duda, la habilidad para obtenerla dependerá del diseño de la matriz. El ingeniero de diseño deberá establecer contacto con el electroformador antes de finalizar los detalles del diseño, porque a menudo la operación de electroformado se puede simplificar grandemente con unos pocos cambios de diseño que no afectan al funcionamiento de la pieza.

Los ángulos exteriores deberán ser elaborados con un radio suficiente para evitar depósitos inadecuados y formación de arborescencias. Los ángulos interiores deberán ser suministrados con un radio de por lo menos 0.5 mm (0.020 in) por 50.8 mm (2 in) de longitud de lado del ángulo.

Hasta donde sea posible las matrices permanentes deberán ser maquinadas para permitir agusamientos de por lo menos 0.025 mm por 30 cm. para facilitar la remoción de la electroforma. Cuando este agusamiento no se puede alcanzar, la matriz deberá fabricarse con materiales tales como el "Invar" o "Kovar", de tal forma que por calentamiento, la expansión mayor de la electroforma permitirá su extracción de la matriz. Alternativamente se puede usar una capa separadora tal como grafito en cera o una capa electrodepositada de un metal de bajo punto de fusión como estaño o plomo, que se aplica a la matriz y que facilita la extracción de la electroforma con muy poco sacrificio en su exactitud dimensional.

Las matrices deberán tener una superficie con un acabado terso que también facilitará la separación de las electroformas. Se recomienda un acabado de dos micropulgadas, el cual se puede obtener por lijado o electropulido .

Cuando la electroforma obtenida tiene que ser maquinada, como una operación de acabado, es conveniente hacer este trabajo mientras la electrofor ma y la matriz se encuentran juntas, para obtener una resistencia de soporte adicional. A veces también será necesario poner en la matriz terminales de sujeción para que los esfuerzos mecánicos no se efectúen en la electroforma y que además servirán para facilitar el montaje y el maquinado final. Sin embargo, al hacer lo anterior, también deberá pensarse en colocar marcas de referencia en la matriz, a partir de las cuales se puedan medir las dimensiones de la pieza acabada y poder llevar así un registro a decuado de proceso de máquina o herramienta utilizada en el acabado.

El método de fabricación de las matrices dependerá en gran medida del material seleccionado para su elaboración. Se podrá usar maquinado, fundición o incluso electroformado. Así por ejemplo, un molde para un venturi en acero ino_xi dable , deberá ser maquinado, lijado y pulido; un molde de aleación de bajo pun to de fusión se obtendrá por fusión y colado, mientras que una matriz de estampado para elaboración de discos fonográficos es la última de una serie de tres generacio nes de electroformas.

Preparación de la superficie de las matrices. (7) Los pasos de preparación de la su perficie de un matriz deberán tener uno o ambos de dos propósitos: hacer la superfi cie receptiva al electrodeposito o ser capaz de permitir la separación de la electro

forma de ella.

Las matrices conductoras desechables que no van a ser fundidas o disueltas no requerirán otra preparación que la limpieza convencional necesaria para un electrodepósito cualquiera. Mientras que esto puede ser cierto para el zinc o sus aleaciones, el aluminio requiere generalmente un depósito de zinc por inmersión para lograr una superficie sólida. Es recomendable el tratamiento convencional a base de un zincato.

Muchas aleaciones fusibles tienen una tendencia a "estañar" la superficie de la electroforma cuando se calientan para fundir y quitar la aleación. La aleación eutéctica de plomo - bismuto no tiene el anterior inconveniente pero requiere un baño de aceite caliente para fundirla. Para vencer ésta dificultad, se recomienda la aplicación de grafito a la matriz. Otro método para prevenir el estañado, que no es recomendable, es electrodepositando en primer lugar, el modelo o matriz fusible con unas cuantas milésimas de cobre, sin embargo, en éste caso el molde o matriz electrodepositado deberá ser electropulido antes de obtener la electroforma.

Después de fundir y extraer el metal del molde, la electroforma se somete a una inmersión en ácido nítrico u otro solvente adecuado, para disolver el cobre y cualquier partícula de aleación fusible que pueda haber quedado adherida al cobre.

Los conductores permanentes requieren solamente una limpieza adecuada para la operación de electrodepósito, pero esta operación es más importante

que los pasos necesarios para mantener un balance entre la activación completa y la pasivación completa de la superficie o de otra manera deberá usarse un compuesto separador, ya que sin éste, una superficie demasiado activa dará una adhesión de la electroforma con la matriz que impedirá la separación de la electroforma.

Por otra parte una superficie demasiado pasiva producirá "rizado" en las electroformas, especialmente si los depósitos electrolíticos tienen esfuerzos internos. Los conductores pasivos o susceptibles de ser pasivos incluyen al níquel y sus aleaciones, la mayoría de los aceros inoxidables y los depósitos electrolíticos de cromo.

Los tratamientos que producen pasivación son entre otros la limpieza anódica electrolítica, inmersión por corto tiempo en soluciones de ácido crómico de 1.0 - 4.0 g/l, y dicromato de sodio o potasio en el caso de níquel y sus aleaciones y de los aceros inoxidables o bien, inmersión de los aceros inoxidables en soluciones de ácido nítrico al 25 % en volúmen o más concentradas. El lavado después de la pasivación deberá llevarse a cabo abundantemente. Los electrodepósitos de cromo son pasivos por naturaleza y no necesitan ninguna preparación para pasivarlos; de hecho, en algunos casos, ha sido necesario aplicar grafito a la superficie para mejorar la adhesión.

Lo anterior es necesario ocasionalmente, sobre todo si el uso final de la electroforma llevará un depósito de cromo inactivo, y además el metal de la electroforma no tiene esfuerzos internos elevados.

Sobre metales que no son capaces de ser suficientemente pasivados, se puede utilizar grafito, una mezcla de grafito-cera o bien un electrodeposito de bajo punto de fusión para proporcionar así una buena separación del electromolde, pero este método no es muy recomendable ya que depende de la adhesión.

Las matrices no - conductoras deben ser impermeables tanto el agua como a las soluciones electrolíticas del proceso, y si no lo son deberán prepararse con algún material que sea capaz de dar las características impermeables necesarias como pueden ser, cera, shellac, lacas o alguna resina sintética.

Un recubrimiento adecuado sería la siguiente mezcla de ceras que presenta un punto de fusión entre 199 - 219°F y que tiene la siguiente formulación:

cera de abeja	- - - - -	4 partes
parafina	- - - - -	12 - 13 partes
resina	- - - - -	2 - 3 partes

También podría utilizarse un recubrimiento con ozokerita, la cual funde a una temperatura que varía de 140 - 158°F. (7)

Los procesos por los cuales se puede transformar a una superficie no conductora, son muy diversos y cada uno de ellos presenta ciertas ventajas y desventajas:

(1) Aplicación de polvos metálicos muy finos (" Bronces ") mezclados con un li-

gante adecuado.- Esta mezcla de polvo metálico-ligante deberá ser controlada cuidadosamente ya que su aplicación requiere de un alto grado de habilidad, pues si no, puede suceder que se pierdan muchos de los detalles finos y además afectará los límites de seguridad dimensional. Hay además, el grave peligro de que el ligante (ya sea laca o barniz) puede enmascarar la conductividad del polvo metálico y por lo tanto producir un recubrimiento incompleto.

- (2) Aplicación de grafito finamente dividido.- Esta aplicación puede hacerse con grafito seco, húmedo o una combinación de ambos.

El grafito tiende por naturaleza a adherirse a determinadas sustancias como son las ceras, los hules sintéticos y naturales etc. por lo cual este método está restringido a dicho tipo de materiales; sin embargo es magnífico para la reproducción de finos detalles como lo demuestra la fabricación de las matrices de discos fonográficos.

- (3) Aplicación de grafito con un ligante.- Este método es aplicable a casi cualquier material, incluyendo metales, en cuyo caso este constituye el medio de separación.

- (4) Precipitación química de películas metálicas.- Este es el método favorito en muchos casos debido a la seguridad dimensional incomparable que presenta, además de esto, la película presenta poca adhesión y la separación no presenta dificultades.

De todos los métodos antes mencionados, el que menos atractivos

presenta es el (1) y por esto mismo casi no se utiliza. El (2) o sea el que utiliza grafito con cera, puede ser reemplazado rociando la superficie con una solución de plata, este se utiliza tanto en la industria del estampado o grabado de discos como en la industria de la electrotipia.

En el método (3) el grafito es dispersado en una solución de cera y así se aplica a la superficie. En el caso del sistema (4), la película de plata se queda unida a la electroforma, y generalmente es necesario disolverla en ácido nítrico, ácido sulfúrico caliente o en una solución de cianuro.

El proceso de electroformado. - (7) Las dificultades que van normalmente asociadas con los electrodepósitos decorativos, se ven multiplicadas en el electroformado puesto que el tiempo de electrodepósito, se mide normalmente en horas o en días, es por esta razón que es necesario utilizar cualquier estrategia para vencer estas dificultades. En suma, es aconsejable operar con la más alta densidad de corriente posible pues con éste se ahorra tiempo en el proceso, pero a la vez con éste se intensifican la mayoría de las dificultades.

Cualquiera de las condiciones del procedimiento que tienda a causar rugosidades o asperezas en los electrodepósitos, con fines decorativos, tendrá resultados o consecuencias mucho más serias en la fabricación de electroformas, ya que se formarán arrugas y arborescencias; por lo que estas se vuelven áreas de alta densidad de corriente y mientras mayores sean, más rápido crecerán y robarán corriente a las áreas circundantes dando por resultado electroformas inadecuadas que se traducen en electroformas rechazadas.

En el electroformado las velocidades de filtración utilizadas son muy elevadas y las soluciones utilizadas en los baños, deben ser pasadas por el filtro una o más veces cada hora.

El polvo del aire, es una fuente para producir rugosidad y es recomendable mantener el área de electrodepósito limpia, usando con este fin aspiradoras en vez de barrer el local y también se recomienda, suministrar el aire que entra a la sala de electrólisis filtrado, procurando mantener dicha sala bajo una presión positiva de 2.5 cm (1 in). Estas precauciones son particularmente necesarias cuando los tanques de electrodepósito tienen extracción de gases y vapores colocado exactamente arriba de la celda.

Otra de las fuentes que causan asperezas son las partículas que se pegan al ánodo lo cual puede ser controlado por los métodos usuales como son los diafragmas y bolsas para ánodos; para superar éstas dificultades se debe de hacer una filtración muy rápida y además producir agitación con el cátodo.

Otro de los factores que causan rugosidades, es la cristalización de los baños electrolíticos sobre las bolsas que cubren el ánodo, las paredes del tanque y la super - estructura.

Cuando estas partículas caen dentro de la solución se disuelven lentamente y pueden adherirse nuevamente al cátodo. Estas sales acumuladas deberán ser eliminadas cuidadosamente sin permitir que caigan dentro del baño, o bien deberán ser lavadas periódicamente con una corriente de agua cuando las celdas no estén tra

bajando. Las soluciones en las cuales todos los componentes son altamente solubles como por ejemplo los baños de sulfamato o fluoroborato, no tienen tendencia a causar asperezas, por lo cual se prefiere usarlas cuando las condiciones lo permiten.

Para evitar las partículas de la precipitación de constituyentes de las aguas duras, es conveniente utilizar agua desionizada para la preparación del baño electrolítico así como para el enjuague y lavado preliminar de los tanques.

Una de las consideraciones importantes en el electroformado es la distribución del metal. Las áreas importantes y significativas de una electroforma deben de presentar un cierto espesor mínimo por razones funcionales.

En interés de la economía, es indeseable electrodepositar algunas áreas a espesores varias veces mayores del mínimo requerido para obtener el espesor especificado en otras.

Aparte del gasto adicional, el tiempo de electroformado incrementado resultará en la formación de mayor número de nódulos, arborescencias y otros defectos. El control de la distribución de metal se puede llevar a cabo por el uso de algunos artificios como ánodos con la forma de la matriz, ánodos auxiliares o bipolares, ladrones y pantallas. Los ánodos con perfil semejante al modelo y los ánodos auxiliares podrán ser algunas veces de tipo insoluble lo que hará necesario suministrar los iones metálicos a la solución del baño electrolítico por algún otro medio.

La adición de sales metálicas para la regeneración impone la necesidad de un cuidadoso control de la composición de la solución y también que haya

una constante purificación y filtración de la misma después de cada adición que se haga.

La presencia de arborescencias en las orillas y las esquinas es un problema que debe de tratar de evitar por medio del uso de pantallas o bien por la selección del baño electrolítico. Por ejemplo, para evitar esto cuando los requerimientos lo permiten, es preferible, usar soluciones de níquel con alto contenido de cloruros o elaboradas a partir únicamente de cloruro de níquel, en lugar de utilizar el baño típico de Watts, que tiene alto contenido de sulfato de níquel y bajo contenido de cloruros.

Algunos agentes de adición aseguran suprimir también los efectos de la tendencia a formar arborescencias, pero éstos se deben utilizar únicamente después de considerar detenidamente los posibles efectos que puedan causar sobre las propiedades físicas del depósito. Otro subterfugio aplicable a ciertas formas de matrices, es extender o agrandar la matriz más allá de las dimensiones necesarias de tal modo que las arborescencias aparecerán sobre una parte de la electroforma que será eliminada más tarde con una operación de maquinado.

Los baños como son los de sulfamato o fluoborato pueden ser elegidos (si las demás condiciones de operación lo permiten) cuando se va a trabajar con altas densidades de corriente ya que se sabe que estos tienen límites bastante altos de densidad de corriente, especialmente si se opera con un alto contenido de metal, alta temperatura y agitación adecuada.

Cualquier tipo de agitación, ya sea simple o combinada podrá emplearse siempre que sea posible para evitar así que se quemen o se piquen las electroformas cuando se usan altas densidades de corriente. La agitación de la solución ya sea con aire o por medio de un agitador mecánico puede producir asperezas, a menos que la solución se mantenga extremadamente limpia por medio de una operación de filtrado eficiente. Así pues, la agitación en el cátodo es muy efectiva y la rotación del cátodo es recomendable siempre que ésta sea posible, especialmente si se trata de una superficie de revolución; en este caso, además de las ventajas de la agitación, la rotación asegura el espesor y la uniformidad del depósito punto a punto alrededor de la circunferencia. Cuando se usa la rotación, se deben de utilizar es cobillas u otro tipo de conmutadores para llevar la corriente al cátodo. Se deberá tener mucho cuidado para que los mecanismos de rotación y conmutación se diseñen de forma que no requieran grasas o lubricantes y que las partículas metálicas resultantes del desgaste de las superficies de contacto no caigan dentro de la solución.

Maquinado y Acabado final de la electroforma.- (7) Para evitar cualquier tipo de deformación, toda operación deberá realizarse antes de que la electroforma sea separada de la matriz o molde. En general, no existen graves problemas asociados con la elaboración de electroformas de cobre, pero en cambio con las de níquel si existen algunas dificultades ya que no son de fácil manipulación.

Métodos de Separación. (7) Las electroformas se separan normalmente de las matrices permanentes por medios mecánicos, usando uno o la combinación de varias de las siguientes técnicas:

a) Impacto: golpeando o jalando con un martillo neumático.

b) Fuerza gradual: empujando con un ariete hidráulico o bien separando las piezas por medio de un gato de tornillo o un separador de volante.

c) Calentamiento: fundiendo la parte de más bajo punto de fusión al sumergirla en un baño de aceite caliente, o con un soplete, tomando en cuenta que debe haber un diferencial favorable en los coeficientes de expansión tanto de la matriz como del depósito o bien un compuesto separador de bajo punto de fusión.

d) Enfriamiento: como por ejemplo utilizando una mezcla de hielo seco (CO_2) y acetona. Pero hay que tomar en consideración en éste caso, que la matriz deberá tener un coeficiente de expansión técnica considerablemente bajo y en en tonces al retirarla del baño frío, la electroforma se expandirá más rápido que lo que lo hace la matriz lo que permitirá la separación.

e) Forzamiento con una palanca: Se utiliza en el caso de los estam padores de discos fonográficos para separarlos de sus matrices.

Ahora bien, en el caso de las matrices desechables, la separación se hará fundiendo o disolviendo los moldes como en las matrices que están hechas de:

1) Aleaciones de zinc: Se disuelven en soluciones de ácido clorhídrico.

2) Aleaciones de aluminio: Ya que son fácilmente solubles en so luciones concentradas de NaOH y en caliente.

3) Aleaciones de bajo punto de fusión (metal de Wood): Estas se separan de la electroforma por fusión; este tipo de aleaciones pueden usarse una y otra vez. Si se presenta el fenómeno de estañado (en el caso de que la electroforma sea de níquel) ésta se puede limpiar con ácido nítrico concentrado pero es preferible evitar el estañado por cualquier medio como ya se ha discutido con anterioridad.

4) Plásticos (termoplásticos): Reblandeciéndolos por medio de calor para que así sean fácilmente separados y posteriormente limpiar la electroforma con un solvente orgánico adecuado. Otra alternativa, es disolver completamente la matriz con un solvente orgánico, pero ésta forma resulta mucho más cara, por lo que los plásticos son utilizados más en matrices permanentes que en los desechables.

5) Ceras: Puede ser fundida y posteriormente quitar cualquier residuo con solventes orgánicos.

Con el fin de comprobar lo expuesto en las páginas anteriores, a continuación se presenta la secuencia de pasos y operaciones en la fabricación de moldes en la Industria Muñequera.

Fabricación del modelo de arcilla y del molde de yeso (15)

La fabricación del modelo de arcilla, del objeto deseado requiere del servicio de un artista bien entrenado en la elaboración de modelos detallados. El modelo de arcilla obtenido se cuele entonces en yeso, material que se puede comprar en casas especializadas en éste producto.

Si el modelo es un diseño simple tal como una cara de muñeca con un lado abierto, el trabajo no es muy difícil. Sin embargo, si lo que hay que vaciar en yeso es una figura completa de una muñeca o de un animal entonces será necesario fijar las líneas de partición antes de vaciar el yeso. Se aplica una ligera capa de yeso al modelo de arcilla y se coloca una cuerda delgada de nylon a lo largo de las líneas de partición previamente escogidas. Se aplica yeso adicional a todo el modelo hasta que este queda cubierto con yeso al espesor adecuado, generalmente se requiere un espesor de 12 a 25 mm (0.5 - 1.0 in).

Tan pronto como el yeso ha endurecido o cuajado ligeramente, se quita la cuerda de nylon jalando ambos extremos con lo que quedará la línea de corte en el yeso (Fig. 4 y 5).

El modelo de yeso se deja endurecer durante un tiempo mínimo de 12 horas antes de quitar la arcilla del yeso. El molde de yeso puede entonces partirse y separarlo del modelo, con ligeros golpes con la ayuda de una espátula, a lo largo de la línea de partición (Fig. 6). La parte interior del molde de yeso se lava con agua para eliminar cualquier residuo de arcilla que haya quedado adherido. En el caso de un modelo de tipo abierto, el yeso no deberá partirse pero la arcilla se tiene que eliminar cuidadosamente y lavarse el molde de yeso (Fig. 7 y 8).

Fabricación del modelo de cera (15)

El molde de yeso obtenido en las etapas anteriores está ahora listo para vaciarle la cera. Un tipo de cera conveniente es la que se prepara mezclando una parte de parafina con otra de carnauba. La mezcla se funde sobre una plan-

cha caliente hasta que se mezcle bien. Se suspende el calentamiento y se deja enfriar durante 10 min. con lo cual las burbujas de aire se eliminan de la cera fundida.

Esta mezcla se ha encontrado satisfactoria, cosa que no sucede cuando la parafina o la cera de carnauba se usan independientemente, ya que el modelo resultaría muy blando o muy duro con la parafina o carnauba respectivamente. Además, la mezcla sugerida permite pulirla, como se verá más adelante.

El molde de yeso, se humedece abundantemente con agua de la lave momentos antes de vaciar la cera en el molde. La humectación del molde evita que la cera penetre en los diminutos poros del yeso. La cera debe ser vaciada rápidamente en el interior del molde hasta llenarlo completamente, en el caso de un molde abierto.

Si el molde es cerrado, entonces se debe enfriar la cera en el interior del molde durante 5 o 10 min. y el exceso de cera se regresa al recipiente de la cera fundida. La operación de llenar con cera, enfriar y vaciar el remanente se conoce en inglés como "slushing" y ésta operación se puede continuar hasta que el molde se llena completamente, o bien se suspende en el momento que se considere pertinente para obtener un modelo de cera hueco.

El proceso de "slushing" con cera mostró ser el método más satisfactorio ya que si se llena el molde de yeso completamente con cera y se deja que solidifique totalmente, se presentan contracciones entre la superficie de la cera y la superficie del molde de yeso.

Para el vaciado de cera en los moldes partidos, el molde también deberá humedecerse abundantemente con agua y uno de los lados se llena con la cera que en este caso deberá estar muy caliente y el otro lado deberá colocarse rápidamente uniéndose las dos partes de tal forma que los puntos de contacto sellen en el modelo de yeso. El modelo de yeso cerrado se girará entonces rápidamente en todos sus planos para cubrir todas las partes internas del molde. Es conveniente colocar ligas de hule a las dos partes del modelo, para mantener el molde firmemente unido.

El molde también deberá girarse hasta que la cera haya solidificado y se le deberá de dar un tiempo de fraguado a la cera de 12 horas como mínimo antes de intentar remover la parte de yeso del modelo de cera (Fig. 9).

Durante la separación del yeso de la cera, se deberá tener mucho cuidado para evitar deformar el modelo de cera. Si se presentan cortaduras del yeso sobre la cera será necesario desmoronarlas para eliminarlas de la cera.

Ocasionalmente algún pedazo del molde de cera se desprende del modelo, por lo que estos pedazos deberán conservarse para que posteriormente se sual den o peguen en su lugar con una navaja o una espátula caliente. Finalmente después de haber separado el modelo de cera, del molde de yeso, se eliminarán las partículas de éste, con lavado abundante con agua de la llave.

Limpieza y pulido del modelo de cera (15)

El modelo de cera fabricado en las etapas anteriores, está ahora

listo para pulirlo. Cualquier burbuja de aire atrapadas cerca de la superficie se pueden reparar picándolas con una navaja caliente, insertando la punta caliente dentro de la burbuja. Cualquier cavidad o rasguño profundo que se presente, deberá rellenarse agregando cera adicional en el defecto, ayudándose con la navaja caliente.

Después de reparar el modelo, este queda listo para pulirle la superficie. Este proceso puede hacerse por medio de lija para madera de grano fino pero el modelo deberá lijarse ligeramente teniendo cuidado en que la dirección del lijado siempre se haga en la misma dirección y renovando cada vez que sea necesario las tiras de lija tan pronto como se atasquen de cera.

Después de esta operación previa de alisado, la superficie del modelo se frota con lana de acero del # 000, haciendo este frotado en dirección contraria a la empleada durante el lijado con lo que se terminan de eliminar los defectos y rasguños de la superficie. Si se desea a éste modelo se le pueden esculpir detalles adicionales (Fig. 10).

El modelo en estos momentos está listo para su pulido final y la experiencia ha demostrado que la mejor forma de pulir el modelo es realizar esta operación bajo agua corriente a temperatura ambiente. El modelo se mantiene bajo el agua corriente y se frota con un pedazo de toalla suave y limpia saturada de jabón líquido. El modelo deberá frorarse en todas las direcciones y deberá examinarse periódicamente para ver si se presentan rasguños minúsculos y en donde se encuentre alguno de ellos, el modelo se pulirá a través del grano del rasguño hasta que no sea visible.

Al terminarse la operación se le inserta al molde de cera un alambre de cobre de un diámetro de 1.6 mm a 0.6 mm (0.0625 a 0.0250 in). El alambre deberá insertarse en una área del modelo que no sea crítica y para hacerlo se calienta la punta del alambre, se inserta en la cera y se deja que la cera enfríe.

Sensibilización del modelo para el electrodepósito (15)

Después de la operación indicada en el párrafo anterior, el modelo se encuentra listo para sensibilizarlo y que pueda transportar la corriente eléctrica. De los diferentes métodos mencionados en el capítulo anterior, para hacer conductor un modelo, como son: grafito, cobre en polvo, reducción del AgNO_3 , pinturas conductoras, etc. en la parte experimental de este trabajo se encontró que el sistema que mejor trabajó fué la aplicación de una pintura de plata por lo que en este caso, se optó por aplicarle a los modelos de cera la pintura conductiva de plata por aspersión. Una pintura conductiva de plata que dió buen resultado, es la # 4922, fabricada por E. I. Du Pont de Nemours.

La plata en polvo se queda adherida a la cera y el solvente, probablemente metil- etil - cetona, se evapora. Es necesario hacer notar que la ligera película de plata metálica deberá estar presente en toda la superficie del modelo en forma continua y además que haga buen contacto con el alambre de cobre que va a servir como conexión eléctrica (Fig. 11) durante el proceso de electrodepósito.

El proceso de electroformado, se llevó a cabo sumergiendo los modelos pintados en una solución de sulfato de cobre ácido utilizando una densidad de corriente del orden de 4 amperes por decímetro cuadrado, manteniendo agitado el

electrolito.

Equipo para el electroformado de cobre (15)

Como tanque se empleó un recipiente de vidrio aún cuando se pueden usar tanques recubiertos con materiales plásticos o plomo. Los ánodos y las barras conductoras de la corriente eléctrica, son cobre, de sección variable la cual dependerá del tamaño de la celda, y peso de los ánodos y piezas por electroformar.

Como fuente de energía eléctrica, se utilizó el rectificador de corriente acoplado a un equipo de electroanálisis que puede suministrar amperaje y voltaje variables con la ayuda de un reóstato.

La agitación de la solución se hizo por medio de un agitador magnético y el calentamiento cuando fué necesario, con el sistema de calentamiento de la parrilla y agitador magnético de laboratorio normales.

La filtración de las soluciones o electrolitos se llevó a cabo con un embudo bñchner, papel filtro, kitazato, mangueras de hule y bomba de vacío. Este equipo permitió obtener electrolitos perfectamente bien filtrados.

Periódicamente la solución de sulfato de cobre, se trató con ánodos insolubles de plomo para reducir la concentración de cobre soluble que se incrementa a través del tiempo, como consecuencia de la saturación, a condiciones de laboratorio de oxígeno del aire disuelto en la solución.

El oxígeno disuelto en el electrolito corroe o disuelve químicamente el cobre de los ánodos e incluso el cobre que se está depositando en las electroformas.

Al iniciarse el proceso de electrodeposición, se usó una densidad de corriente del orden de 1-2 amp/dm², el cual se fué incrementando a lo largo del tiempo conforme se va depositando cobre sobre la película de plata.

Después de tres horas de haberse iniciado el depósito de cobre, es conveniente checar la uniformidad de la capa depositada sobre el modelo, a fin de determinar la calidad de recubrimiento electrolítico que se está obteniendo.

Es pertinente notar que se pueden usar densidades de corriente más elevadas que las indicadas, si es que el proceso puede proporcionar agitación intensa del electrolito.

Se pueden obtener electroformas satisfactorias a los dos o tres días del inicio del depósito, bajo las condiciones normales de operaciones indicadas anteriormente (Fig. 13)

La electroforma obtenida se saca del baño de electrodeposición y se lava para eliminar la solución ácida y a continuación se corta con una sierra el exceso de cobre presente en el molde como se indica en la (figura # 14)

Como paso siguiente, es importante aliviar de esfuerzos a la electroforma de cobre, lo cual se logra calentándola durante 4-6 horas a una temperatura de 177°- 205 °C.

A veces la electroforma obtenida requiere de refuerzos en algunos puntos que se ven débiles y que pueden deformarse fácilmente. El refuerzo se puede -

lograr por medio de soldadura tal como las varillas de cobre - latón # 23 que tienen bajo punto de fusión (454°C). Después de reforzar el molde, se deja enfriar y se sopletea con vapor la parte interior del molde para limpiar completamente su superficie interna.

El molde podría protegerse contra la corrosión se niquela interiormente mediante el uso de una solución de niquelado sin corriente (electroless) que deposita una capa uniforme de níquel por reducción química.

El molde acabado recibe el nombre de molde matriz y puede ser llenado con plastisol de cloruro de polivinilo, después de haberlo calentado para que la capa de este, polimerice en contacto con la matriz de cobre caliente. Se vacía el exceso de plastisol y se extrae del interior del molde matriz el molde fabricado.

Esta pieza inicial se examina y si es satisfactoria, se rellena con cera para que sirva como patrón para elaborar más moldes maestros de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se inserta un alambre de cobre en la cera, se lava la pieza y se le aplica la pintura conductora y se procesa para obtener más moldes maestros como ya se describió anteriormente (Fig. 15 - 19).



Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7



Fig. 8



Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11

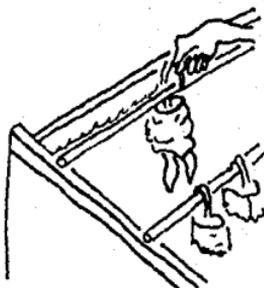


Fig. 12



Fig. 13

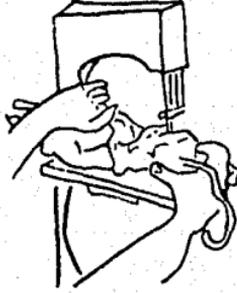


Fig. 14



Fig. 15



Fig. 16



Fig. 17



Fig. 18

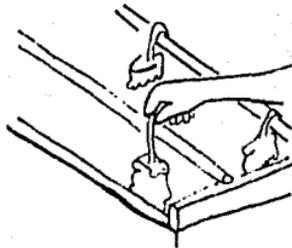


Fig. 19

CAPITULO IV

BAÑOS PARA ELECTROFORMADO DEL COBRE Y SU
CONTROL QUIMICO

En este capítulo se presenta el control químico de una planta de electroformado de cobre, pero naturalmente, para poder identificar las técnicas analíticas necesarias es indispensable indicar los diferentes tipos de baños electrolíticos de cobre para el electroformado del mismo, indicando los diferentes reactivos y componentes que se usan para así poder determinar el método analítico correspondiente - más conveniente.

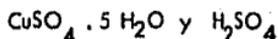
Baños para electroformado de cobre .-

Prácticamente todo el electroformado de cobre se hace con uno o ambos de los dos tipos de soluciones, ácidas o alcalinas. Uno de estos tipos contiene invariablemente sulfato de cobre y ácido sulfúrico, por lo que recibe el nombre de baño ácido. El otro tipo de soluciones no contienen ácido y en adición a los iones cobre contiene también iones cianuro y generalmente a esta solución se le dá el nombre de baño alcalino o baño de cianuro, y cada una de estas soluciones tiene usos especiales.

BAÑO ACIDO DE COBRE ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$).- El baño ácido de cobre es uno de los más simples que puede usar el electroformador. No es recomendable para depositar directamente sobre fierro o sobre metales que se encuentran arriba del fierro en la serie electromotriz de los elementos o de los potenciales tipo.

Para depositar cobre sobre fierro es necesario depositar cobre en primer lugar una delgada capa de cobre, a partir de un baño de cianuros y entonces terminar el electrodepósito con el baño ácido.

Los dos principales constituyentes del baño ácido son:



El sulfato de cobre se obtiene en el comercio como la sal cristalizada llamada vitriolo azul y que corresponde al sulfato de cobre pentahidratado, - conteniendo, cuando está puro, 25.4 % de cobre.

El sulfato de cobre se obtiene como un subproducto de la refinación electrolítica del cobre y puede contener algunas pequeñas cantidades de arsénico, fierro, zinc y algunas otras impurezas.

El ácido sulfúrico de tipo comercial es suficientemente puro pero también contiene impurezas tales como arsénico, fierro, cloruro y materia orgánica. Como se verá mas adelante, en los baños ácidos de sulfato de cobre el sulfato de cobre se produce a expensas del ácido sulfúrico de la solución, de tal forma que será necesario eliminar el exceso de sulfato de cobre y hacer adiciones de ácido sulfúrico, por lo que, es más importante emplear ácido puro que iniciar con sulfato de cobre puro.

Las funciones del ácido sulfúrico en el baño ácido de cobre se pueden resumir como sigue:

1.- Previene la hidrólisis del sulfato cuproso y la formación de sales básicas. Como se demostrará más adelante el sulfato cuproso se forma durante el proceso de electroformado.

2.- El ácido sulfúrico eleva la conductividad de la solución. Por

ejemplo una solución de sulfato de cobre conteniendo 150 g/l del pentahidrato, tiene una resistividad específica de 29 ohm-cm. Si a esta solución se le agregan 50 g/l de ácido sulfúrico, la resistencia específica se abate hasta 5.3 ohm-cm y con 200 g/l de ácido sulfúrico la resistencia específica tiene un valor de 1.8 ohm-cm.

Lo anterior naturalmente incrementa la conductividad que tiene importancia porque reduce el costo de la energía requerida y reduce la formación de depósitos gruesos y arborescentes, sobre todo a altas densidades de corriente.

3.- El ácido sulfúrico disminuye, por efecto del ión común, la concentración del ión cobre sin disminuir la fuente de iones cobre.

La reacción catódica simple como ya se indicó anteriormente es:



esta reacción indica que los iones cúpricos en contacto con el cátodo toman 2 electrones del circuito externo y al neutralizar su carga se depositan sobre el cátodo.

En el ánodo la reacción es contraria a la catódica, es decir:



esta reacción indica que los átomos de cobre del ánodo, en contacto con el electro - lito, suministran, cada uno, dos electrones al circuito externo y pasan a la solución como iones cúpricos Cu^{2+} .

Los iones sulfato SO_4^{2-} y los iones H^+ no toman parte en el cambio electroquímico por lo que si las dos reacciones mencionadas fuesen las úni -

cas que se llevasen a cabo, se debería esperar que la cantidad de cobre que entra a la solución a partir de los ánodos, debería ser la misma que pasa de la solución a los cátodos y por consiguiente el sulfato de cobre y el ácido sulfúrico deberían de permanecer constantes.

En la práctica, el contenido de sulfato de cobre se incrementa mientras que el de sulfúrico disminuye. Esto se debe a que el cobre puede tener dos estados de oxidación, +1 y +2 y naturalmente algo del cobre del ánodo pasa a la solución en forma de iones cuprosos.



los iones cuprosos formados requieren solamente la mitad de la corriente requerida para la formación de los iones cúpricos.

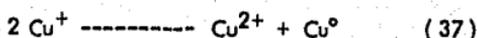
Si los iones cuprosos formados pudieran alcanzar el cátodo y se depositasen como cobre metálico, no habría cambio en el contenido de sulfato de cobre del baño, pero sin embargo, el oxígeno atmosférico se disuelve hasta saturar la solución a la temperatura de operación de la misma, y oxida a los iones cuprosos a la forma cúprica de acuerdo a las siguientes reacciones:



Por si esto no fuera poco hay que recordar que los baños electro-líticos se deben mantener en agitación y que la agitación por medio de inyección de

aire se usa con mucha frecuencia, produciendo condiciones oxidantes que aceleran el proceso descrito.

En adición al concepto expuesto los iones cuprosos se pueden autooxidar de acuerdo a las siguientes reacciones:



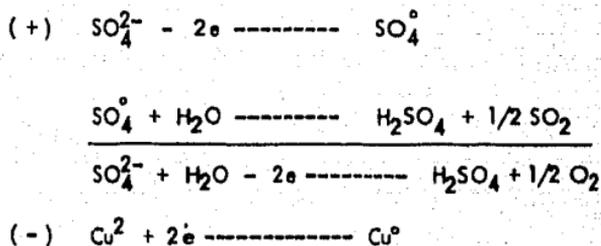
El cobre elemental formado puede asentarse en la celda o bien flotar en la solución formando un polvo rojo que produce depósitos rugosos en la electroforma. Para evitar este problema es conveniente que los ánodos se coloquen dentro de bolsas de tela de poliéster para retener estas partículas que por provenir del ánodo reciben el nombre de lodo anódico.

El exceso de sulfato de cobre formado se quita de la solución por cualquiera de los siguientes procesos:

a) Drenado periódico de una cantidad de solución que se repona por un volumen igual de solución acuosa con la concentración de ácido sulfúrico, igual a la de la solución. La solución drenada se evapora en tanques forrados interiormente con plomo, para recuperar así la mayor parte de sulfato de cobre, sin embargo, en plantas pequeñas el costo del proceso de evaporación es generalmente mas grande que el valor del sulfato de cobre recuperado.

b) La solución drenada se electroliza en una celda separada que

contiene ánodos de plomo para depositarle la mayor parte del contenido de cobre en el cátodo, formándose en éste caso, ácido sulfúrico, de acuerdo a las siguientes reacciones:



b).- El oxígeno liberado atacará en primer lugar el plomo de los ánodos formando una capa de bióxido de plomo (PbO_2) y una vez formada ésta, el oxígeno escapa a la atmósfera produciendo una neblina irritante por la solución ácida arrastrada del electrolito. La formación del bióxido de plomo produce un incremento en la polarización del ánodo.

c).- En algunas plantas pequeñas la solución drenada se tira al drenaje, lo cual no debe hacerse por el problema de contaminación que éste produce, pero a pesar de ello, desgraciadamente es una práctica común.

Los baños de sulfato ácido de cobre no son recomendables para electrodepositar piezas de fierro por las razones que ya se explicaron, sin embargo algunos investigadores como Satka encontraron que el cobre se puede electrodepositar directamente sobre fierro o acero, si estos metales se sumergen en primer lugar en una solución de trióxido de arsénico en ácido clorhídrico (60g de As_2O_3 por litro de HCl concentrado), con lo que el fierro o el acero se recubre de una capa de arsénico so-

bre la cual el cobre se deposita, a partir del baño ácido, en forma adherente.

Los ánodos de cobre usados en el baño ácido pueden provenir de yacimientos de cobre nativo como el de Lago Superior que tiene una extraordinaria pureza o bien de cobre electrolítico, producido en la refinación de cobre.

En la actualidad se ha podido encontrar que la corrosión del cobre anódico se vuelve más uniforme si al cobre electrolítico se le funde y se le adicionan pequeñas cantidades de fósforo de cobre, por lo que los ánodos con este material se conocen como ánodos fosforados.

Como conclusión de lo estudiado en este capítulo y en el anterior es fácil comprender por qué un baño típico de electroformado de cobre tiene la siguiente composición:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ----- 225 g/l

H_2SO_4 conc. ----- 75 g/l

Temperatura de operación ----- 38 °C

Generalmente la temperatura de operación es baja, abajo de 25 °C utilizando una densidad de corriente de 6-16 amperes/dm² cuando se quieren depósitos duros, pero para depósitos suaves la temperatura se incrementa arriba de 35 °C y la densidad de corriente se abate abajo de 3 amp/dm².

La adición de pequeñas cantidades de colá, del orden de 3 g/l, reduce o contrarresta la formación de arborescencias rindiendo depósitos lisos y duros.

Otros experimentadores han utilizado sustancias tales como gelatina, caseína, urea, cresol, fenol y dextrosa proveniente de azúcar de maíz, jarabe o melazas de ingenios azucareros.

Baño alcalino de cobre.- (9)

Las soluciones de cianuro de cobre contienen cuprocianuro de sodio $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ como constituyente principal. En este compuesto el cobre se encuentra en el estado de oxidación de +1 o cuproso, en vez del cúprico del baño ácido.

No hay ninguna diferencia para la obtención del baño final, si este se obtiene disolviendo directamente cuprocianuro de sodio con respecto a la adición separada de cianuro cuproso CuCN y cianuro de sodio NaCN , siempre y cuando las purzas sean las mismas en ambos casos y que las sales separadas estén disueltas en relaciones moleculares. El método más simple es disolver el cianuro cuproso en una solución de cianuro de sodio.

El cianuro de sodio es un producto sólido blanco que puede venir en forma de cristales finos o aglomerado en forma de tabletas. El compuesto es sumamente venenoso y se debe manejar con mucho cuidado para evitar que los trabajadores lo ingieran o respiren, siendo imprescindible evitar a como dé lugar que el cianuro de cualquier tipo se ponga en contacto con ^{los} ácidos puesto que en este caso se liberará ácido cianhídrico que es uno de los venenos más activos, hasta la fecha para todo organismo viviente, vegetal o animal.

El cianuro de sodio comercial tiene una pureza de 95-98% y debe mantenerse en recipientes perfectamente cerrados para impedir que el CO_2 atmosférico reaccione con el cianuro con formación de Na_2CO_3 liberando HCN .



Esta es la razón por la cual se aconseja agregar al baño alcalino de cobre, algo de carbonato alcalino a fin de desplazar el equilibrio de derecha a izquierda.

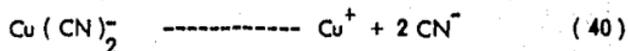
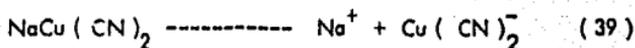
El cianuro cuproso (CuCN) es de color blanco cuando está puro pero el producto comercial tiene un tono amarillento con contenido de 70 % de cobre en vez del 71 % que debe contener el producto puro.

A las soluciones alcalinas de cobre se les agregan sustancias tales como el tiosulfato de sodio, acetato de plomo, y plumbato de sodio (Na_2PbO_2) que actúan como agentes abrillantadores.

La solución deberá contener también algo de cianuro de sodio libre para contrarrestar la pérdida del ión CN^- que se convierte en carbonato por acción del CO_2 atmosférico del aire. El cianuro alcalino libre, en exceso mejora también la corrosión de los ánodos de cobre que tiene una eficiencia del 100% en los baños ácidos y es pobre en las soluciones cianuradas. Se deberá evitar la adición de mucho cianuro libre para no tener el problema de desprendimiento alto de hidrógeno en el cátodo.

El cuprocianuro de sodio se ioniza en la solución de acuerdo -

do con las siguientes reacciones:



La reacción (39) tiene una constante de ionización elevada - mientras que en la reacción (40) ésta es muy baja, pero tan pronto como los iones de cobre se eliminan por depósito en el cátodo, los iones cuprocianuro se vuelven a ionizar para formar mas iones cobre, manteniendo constante aunque en concentración baja, los iones cuprosos.

De acuerdo al tipo de iones cobre de las soluciones ácidas y de los baños alcalinos, se debería de esperar que la velocidad de depósito de cobre en - el baño alcalino sea del doble con respecto a la del baño ácido sin embargo en la práctica la eficiencia del baño alcalino fluctúa del 50 - 80 % contra 95 - 98% en el baño ácido. En adición a la baja eficiencia de corriente del baño alcalino, la energía para depositar cobre de un baño cianurado es mayor de la requerida para un baño ácido, lo cual se puede explicar porque la conductividad de la primera es mucho más baja que para la segunda. Finalmente la polarización del ánodo y del cátodo es mucho mayor en el baño alcalino que en el baño ácido.

El resultado final de todo lo anterior es que la energía consumida para depositar cobre a partir de un baño cianurado es varias veces mayor de la requerida en el baño ácido de sulfato.

Como consecuencia, la solución cianurada de cobre tiene empleo

limitado y se emplea fundamentalmente cuando se quiere depositar cobre sobre hierro, acero, zinc, aluminio o aleaciones de éstos.

Se debe recordar que el cobre está abajo de estos elementos o aleaciones en la serie electromotriz de los elementos por lo que cualquiera de ellos desalojará al cobre de sus soluciones pasando a su vez a la forma iónica. El cobre metálico desalojado de la solución queda en la superficie de la pieza formando una pequeña capa de cobre de aspecto pulverulento y poco adherente. Este proceso llamado depósito por inmersión, ocurre con el baño ácido pero no sucede con los baños alcalinos.

El cobre depositado por inmersión provoca adherencia pobre a las capas de cobre que se puedan depositar posteriormente y en éste caso siempre se tendrá una capa suelta en la interfase hierro o acero y cobre depositado, por lo que el baño alcalino se recomienda generalmente para electrodepositos de cobre sobre piezas de hierro o acero, en su depósito inicial debiendo terminarse el electroformado con el baño ácido de cobre o con níquel, cromo, u otro metal.

Una formulación típica de cobrizado alcalino es la siguiente:

CuCN ----- 22.5 g/l

NaCN ----- 30.0 g/l

CuCN ----- 22.5 g/l

NaCN ----- 30.0 g/l

Na₂CO₃ ----- 10.0 g/l

Temperatura de operación = 30 - 40 °C

Densidad de corriente = 0.3 - 0.5 amp/dm²

CONTROL QUIMICO DEL BAÑO ACIDO.

De acuerdo con la composición expresada en los baños ácidos de sulfato de cobre se tienen que controlar los siguientes componentes:

1o.- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pentahidratado

2o.- Acido sulfúrico (H_2SO_4)

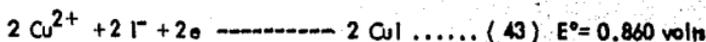
El sulfato de cobre pentahidratado se analizará mediante el procedimiento de óxido-reducción de la reacción del ión cúprico con los iones yoduro I⁻ para formar yoduro cuproso (CuI), liberando yodo elemental I₂; el cual a su vez se titulará mediante una solución de tiosulfato de sodio. (9)

El fundamento del método se comprende fácilmente estudiando - las semirreacciones involucradas según el procedimiento establecido en el desarrollo de la ecuación de Nernst planteado en el capítulo II. Para usar este procedimiento todas las semirreacciones deberán expresarse siempre como:

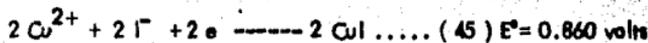


como se ve en primer lugar es necesario igualar el cambio de electrones en ambas reaco

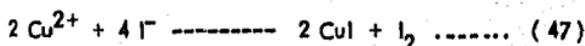
ciones por lo que la reacción (41) se multiplica por 2



En estas dos semireacciones la que tiene el menor potencial tipo deberá tener mayor tendencia en ceder electrones, mientras que la de mayor potencial tipo tendrá mayor tendencia en aceptar electrones, luego, la reacción (43) está expresada correctamente, mientras que la reacción (44) deberá invertirse.



la suma de (45) y (46) dará la reacción completa (47)

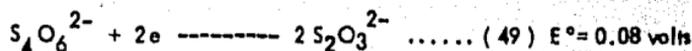


Es pertinente hacer notar que el potencial tipo es independiente de la cantidad de materia, por lo que al multiplicar cualquier semireacción por un coeficiente, el potencial no se altera.

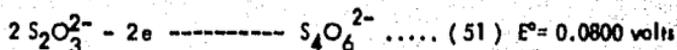
La diferencia de potencial tipo de la reacción total se obtiene restando el potencial tipo menor, del potencial tipo mayor.

$$E^\circ = 0.860 \text{ v} - 0.5355 \text{ v} = 0.3245 \text{ volts}$$

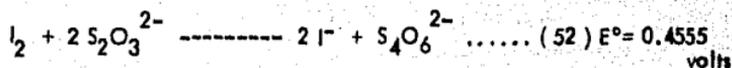
Por otra parte el yodo elemental reacciona con los iones tirosulfato de acuerdo a las siguientes semireacciones, expresadas siempre con la convención.



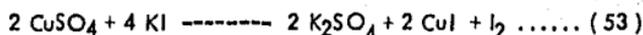
como E de (48) es mayor que E de (49), la semireacción (48) está correctamente escrita mientras que la (49) deberá invertirse



cuya suma dará la reacción total



que significa que el yodo liberado en la reacción (47) puede reaccionar con los iones tiosulfato para formar iones yoduro y tetratiónato según las reacciones completas siguientes



Una vez establecido el fundamento teórico de las reacciones, se indica a continuación la marcha sistemática del análisis del ión cobre de una solución ácida de cobre. (10), (13), (14) y (17)

1.- Tomar con pipeta volumétrica una muestra de 5 ml del baño ácido de cobre y ponerla en un matraz erlenmeyer de 250 ml.

2.- Agregar de 25 a 50 ml de agua destilada, agitando la solución del matraz.

3.- Neutralizar el ácido sulfúrico de la solución, agregando poco a poco y con agitación hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado, hasta que la solución toma un color azul intenso.

4.- Transformar la solución alcalina a un pH ácido agregando poco a poco ácido acético glacial, agitando constantemente la solución hasta que su color cambie a azul claro y agregar en ese momento 5 ml de ácido acético en exceso.

5.- Agregar a ojo más o menos 0,5 g de bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) sólido, para complejar los iones fierro que pudiera tener la solución y que no estorben durante la titulación volumétrica de óxido-reducción con el tiosulfato.

6.- Adicionar a la solución, 1 g de cristales de KI, agitar la solución para que se disuelva el yoduro de potasio (KI) y dejar en reposo el matraz durante un minuto, para que se forme el yoduro cuproso (CuI) y se libere el yodo elemental (I_2) que queda en solución con el exceso de KI.

7.- El yodo liberado se titula con el tiosulfato valorado, agregando el tiosulfato de una bureta hasta que el color de la solución cambia del color café intenso a un color amarillo paja y en este momento hay que agregar 1-2 ml de solución de almidón al 1 %, continuando la titulación con el tiosulfato hasta que el color azul producido por el almidón y el I_2 desaparece durante un minuto, con lo cual se considera la titulación terminada, registrando el volumen de tiosulfato consumido.

Las soluciones de almidón y de tiosulfato se preparan en la siguiente forma:

ALMIDON

Se pesa 1g de almidón y se agrega a 100 ml de agua destilada hirviendo y se deja en ebullición uno o dos minutos.

Se deja enfriar la solución de almidón formada y se le agregan 0.5 g de yoduro de potasio (KI) que sirve como preservativo de la solución y se guarda en un frasco con tapón esmerilado.

TIOSULFATO DE SODIO

Se pesan aproximadamente, en balanza granatarla 25 g de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) y se disuelven en un matraz aforado de 1 litro, usando agua destilada hervida y fría, aforando a la marca, después de que el tiosulfato se ha disuelto.

La solución de tiosulfato se valora pesando en balanza analítica, con aproximación de 0.1 mg., 0.20 g de alambre de cobre puro.

El cobre se transfiere a un matraz erlenmeyer de 250 ml y se disuelve con 5 ml de HNO_3 diluido 1:1 calentando la solución lentamente en una parrilla caliente hasta que el cobre se disuelva completamente, evitando proyecciones fuera del matraz.

La solución de nitrato de cobre se deja enfriar y se le agregan -

con cuidado y poco a poco 5 ml de H_2SO_4 concentrado y se calienta la solución lentamente hasta que aparezcan humos blancos picantes de trióxido de azufre (SO_3) - que aseguran la transformación del nitrato de cobre a sulfato de cobre y la eliminación total del exceso de HNO_3 que se agregó durante la disolución del cobre.

La solución obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente y se le agregan 25 ml de agua destilada, agitando hasta que se disuelvan los cristales de sulfato de cobre que se puedan haber formado.

A continuación se le agrega hidróxido de amonio concentrado hasta que la solución toma un color azul intenso y en seguida se neutraliza el amoníaco con ácido acético glacial hasta que el color de la solución se transforma a azul pálido agregando en éste momento exceso (aproximadamente 5 ml) de ácido acético glacial.

Una vez logrado lo anterior se agrega 1g de cristales de yoduro de potasio (KI) y se agita para que se forme el yoduro cuproso de color blanco cuyo color se pierde por el color café del yodo liberado que queda disuelto en la solución conteniendo yoduro de potasio, dejando en reposo el matraz durante un minuto.

El título de la solución de tiosulfato se obtiene, agregando la solución de tiosulfato contenida en una bureta de 50 ml aforada, hasta que el color de la solución pasa de color café oscuro a color amarillo paja, momento en el cual se agregan 1 o 2 ml de la solución de almidón y se termina la titulación agregando el tiosulfato gota a gota hasta que el color azul producido por el yodo y el almidón

desaparece, registrándose el volumen de tiosulfato consumido.

De acuerdo con las reacciones estudiadas en las páginas anteriores, el estado de oxidación del cobre pasa de +2 a +1, por lo que los miliequivalentes (meq) de cobre contenido se obtienen dividiendo los gramos de cobre pesados entre el meq del cobre, que será la masa atómica del cobre entre mil y entre uno

$$\text{meq Cu} = \frac{0.2 \text{ g Cu}}{0.06354 \frac{\text{g Cu}}{\text{meq Cu}}} = 3.1476 \text{ meq Cu} \quad (55)$$

El título de la solución de tiosulfato se obtiene dividiendo los meq de cobre disueltos entre el volumen de solución de tiosulfato consumida en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Normalidad Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= \frac{3.1476 \text{ meq Cu}}{31.15 \text{ ml}} \quad (56) \\ &= 0.1010 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \end{aligned}$$

$$\text{Conc. real encontrada experimentalmente} = 0.1010 \text{ N}$$

Durante el análisis del cobre para el control analítico de los baños de electroformado de cobre, los cálculos de contenido de cobre se obtienen en la siguiente forma:

$$\frac{V \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times N \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times F \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{\text{l}}}{M \text{ ml de muestra}} = \frac{\text{g Cu}^{2+}}{1} \quad (57)$$

En esta ecuación las literales significan lo siguiente:

V = ml de tiosulfato valorado consumidos

N = normalidad del tiosulfato valorado en $\frac{\text{meq}}{\text{ml}}$

F = valor de meq del cobre expresado en $\frac{\text{g}}{\text{meq}}$

M = volumen en ml de la muestra del baño por realizar

Durante el trabajo de rutina, N, F, 1000 y M ml de muestra permanecen constantes por lo que se pueden agrupar en un valor constante que al multiplicarlo por los mililitros de la muestra analizada, nos darán el contenido de ión cúprico contenido en el baño de electroformado de cobre.

Naturalmente si se quiere obtener en forma directa el contenido de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), se deberá utilizar el valor del meq de dicho sulfato el cual es su P.M. = 249.54, dividido entre 1000 y entre 1 que es el cambio de oxidación durante este análisis.

Para explicar lo anterior supóngase que el volumen de la muestra fue como se indicó en la marcha sistemática de 5 ml y que la normalidad del tiosulfato sea exactamente 0.1 N (aún cuando esto no es necesario), obteniéndose en estas condiciones el siguiente factor constante

$$\frac{V \text{ ml} \times 0.1 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times 0.24954 \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{1}}{5 \text{ ml de muestra}} = \frac{\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1} \quad (58)$$

$$V \text{ ml} \times 4.9908 = \frac{\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1}$$

cantidad real encontrada experimentalmente = $42 \text{ ml} \times 4.9908 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \approx 210 \frac{\text{g}}{\text{l}} \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

ANÁLISIS DEL ACIDO SULFURICO. (9)

El fundamento teórico del análisis del ácido sulfúrico (H_2SO_4), contenido en el baño ácido del electroformado de cobre, se basa en que cualquier ácido fuerte como el ácido sulfúrico, puede ser neutralizado fácilmente mediante la adición de un álcali fuerte como es el hidróxido de sodio, de acuerdo con la siguiente - reacción:



Esta reacción forma parte de el capítulo del análisis cuantitativo denominado alcalimetría y acidimetría, en donde la neutralización de los ácidos y bases se lleva a cabo con ayuda de un indicador que tiene la propiedad de cambiar de color de acuerdo con el pH de la solución, así por ejemplo para este trabajo, se recomienda el uso del indicador rojo de metilo que es de color rojo y vira a color amarillo siendo su rango de vir de 4.4 a 6.0 de pH.

Desde luego un equivalente de ácido sulfúrico, como su nombre lo indica, equivale a un equivalente de hidróxido de sodio (NaOH) y para obtener los equivalentes de los ácidos, se divide la masa molecular entre el número de hidrógenos sustituibles en el ácido, que en el caso del sulfúrico es dos, mientras que para el caso de los hidróxidos de álcalis el valor del equivalente químico se obtiene dividiendo la masa molecular entre el número de hidróxilos contenidos en el álcali que para el caso del de sodio es uno.

En estas condiciones el equivalente químico del ácido sulfúrico y del hidróxido de sodio serán respectivamente:

$$1 \text{ eq } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98 \text{ g}}{2} = 49 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$1 \text{ eq } \text{NaOH} = \frac{40 \text{ g}}{1} = 40 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

Los valores de los meq serán entonces únicamente el cociente de los datos presentados, entre 1000

$$1 \text{ meq } \text{H}_2\text{SO}_4 = 0.049 \frac{\text{g}}{\text{meq}}$$

$$1 \text{ meq } \text{NaOH} = 0.040 \frac{\text{g}}{\text{meq}}$$

Tomando en cuenta lo indicado en los párrafos anteriores, se puede establecer la marcha sistemática para analizar volumétricamente el contenido de ácido sulfúrico del baño ácido de electroformado, que es la siguiente: (10), (13), (14) y (17)

1.- Se toman, con pipeta volumétrica, 2 ml de muestra de la solución ácida de electroformado de cobre poniéndolos en un matraz erlenmeyer de 250 ml

2.- Se agregan de 25 a 50 ml de agua destilada y se agita, adicionándole 2 ó 3 gotas de indicador rojo de metilo al 0.1 %

3.- De una bureta de 50 ml aforada a cero con hidróxido de sodio 0.1 N, se agrega este al matraz conteniendo la muestra ácida, hasta que el color

de la solución, de color rojo azulado, por la presencia del ión cobre, vira a un color verde manzana, que es el resultado del color amarillo del indicador con el color azul del ión cobre que la muestra contiene.

4.- Se registra el volumen de NaOH valorado consumido.

Durante el análisis se requieren entonces el uso de soluciones - valoradas de hidróxido de sodio (NaOH) y del indicador de rojo de metilo cuya preparación se indica a continuación:

ROJO DE METILO.

Se pesa exactamente 0.1 g del indicador rojo de metilo sólido y se pone en un mortero, donde se le agregan 25 ml de alcohol etílico absoluta, disuelto en agua, en proporción de 1:1, y se muele con el pistilo del mortero hasta que el indicador se disuelva completamente.

Se transfiere el contenido del mortero a un frasco de 125 ml, usando 75 ml más de la solución de alcohol en agua, quedando el indicador listo para su uso. El virre del indicador como ya se mencionó anteriormente, es de rojo a amarillo a valores de pH de 4.4 a 6.0.

HIDROXIDO DE SODIO 0.1 N.-

Se pesan aproximadamente 4 g de hidróxido de sodio en lentejas y se colocan en un vaso de precipitados de 250 ml, agregándole 100 ml de agua destilada, agitando hasta disolver completamente la sosa cáustica.

Se transfiere la solución de hidróxido de sodio a un matraz aforado de un litro y se afora con agua destilada, con lo cual la solución queda preparada.

La obtención del título de la solución de hidróxido de sodio, se logra usando como patrón primero el biyodato de potasio $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ que no es higroscópico, tiene alto peso equivalente, es un ácido fuerte y es muy estable siendo factible secarlo en estufa a $100 - 110^\circ\text{C}$ durante una hora, al cabo de la cual se deja enfriar dentro de un desecador para que alcance la temperatura ambiente quedando en condiciones de tomar fracciones de 0.8g con aproximación de 0.1 mg, que se ponen en matraces erlenmeyer de 250 ml, a los cuales se les agregan 50 ml de agua destilada y 2 ó 3 gotas del indicador rojo de metilo.

Al matraz conteniendo el biyodato de potasio disuelto y el indicador, se le agrega la solución de hidróxido de sodio hasta que el color de la solución cambia de rojo a amarillo, punto en el cual se ha logrado la neutralización del hidrógeno ácido del patrón primario, que naturalmente funciona como un ácido monoprótico.

Los meq de biyodato empleados, se obtienen dividiendo los pesos de biyodato empleados entre 0.38995 que es el valor en gramos de 1 meq del patrón primario.

$$\text{meq KH}(\text{IO}_3)_2 = \frac{0.8000 \text{ g de biyodato}}{0.38995 \frac{\text{g}}{\text{meq}}} = 2.0515 \text{ meq} \quad (60)$$

El título de la solución se obtiene dividiendo los meq del biyodato de potasio entre los ml consumidos de la solución de hidróxido de sodio.

$$\text{Normalidad NaOH} = \frac{2.0515 \text{ meq}}{20.50 \text{ ml}} = 0.1001 \text{ N} \quad (61)$$

concentración real encontrada experimentalmente = 0.1001 N

Durante el análisis del ácido sulfúrico para el control analítico de los baños ácidos de electroformado de cobre, los cálculos se llevan a cabo usando la ecuación descrita en el control químico del cobre y lo único que cambia es el volumen de la muestra y el valor del meq $0.049 \frac{g}{meq}$ del ácido sulfúrico, de tal forma que suponiendo un volumen de muestra de 2 ml y una solución de NaOH 0.1 N, el factor constante que se usará en el análisis rutinario del ácido sulfúrico, será el siguiente

$$\frac{V \text{ ml} \times 0.1 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times 0.049 \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{\text{l}}}{2 \text{ ml de muestra}} = \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l}} \quad (62.)$$

$$V \text{ ml} \times 2.45 = \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l}}$$

cantidad real encontrada experimentalmente = $22.4 \text{ ml} \times 2.45 \frac{\text{g/l}}{\text{ml}} = 55 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$

CONTROL DE LAS ADICIONES A LOS TANQUES.

Una vez realizado el control químico se deberá conocer la cantidad de componentes que deberá agregarse a los baños para restablecer las concentraciones originales con las que se prepararon los baños.

El procedimiento a seguir consiste en conocer en primer lugar el volumen de solución original del baño y mantener con adiciones de agua este volumen en forma constante.

Conociendo este dato, se pueden calcular las cantidades originales de cada uno de los componentes y en seguida, multiplicar el volumen de solución del baño por la cantidad en gramos por litro encontrados en el control analítico

de tal forma que la diferencia entre los contenidos originales y los encontrados analíticamente indicarán la cantidad por adicionar para restablecer las condiciones originales, ejemplo:

Tina de baño ácido ----- 250 l
 ácido sulfúrico ----- 75 g/l
 sulfato de cobre
 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ----- 225 g/l

$$250 \frac{1}{\text{tina}} \times 75 \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l}} = 18.750 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$250 \frac{1}{\text{tina}} \times 225 \frac{\text{g CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}{\text{l}} = 56.250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$$

CANTIDADES ENCONTRADAS ANALITICAMENTE

Acido sulfúrico ----- 55 g/l
 Sulfato de cobre
 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ----- 210 g/l

$$250 \frac{1}{\text{tina}} \times 55 \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{l}} = 13.750 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$250 \frac{1}{\text{tina}} \times 210 \frac{\text{g CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}{\text{l}} = 52.500 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ por adicionar} = 18.750 - 13.750 = 5.000 \text{ g}$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O por adicionar} = 56.250 - 52.500 = 3.750 \text{ g}$$

En esta forma se pueden realizar los cálculos para la adición de cualquier componente en cualquier proceso de electroformado.

Habiéndose discutido la composición de los baños necesarios en el electroformado del cobre es conveniente recordar que en el capítulo II se estableció que el éxito o fracaso de todo proceso de electroformado, depende entre otras cosas, que no se alteren los componentes del baño electrolítico, alteraciones que solo pueden ser detectadas mediante un buen análisis químico del mismo.

Es simple deducir que cuando se trabaja a nivel laboratorio se presentan pocos problemas pero en una línea de proceso industrial con celdas electrolíticas y volúmenes de electrolito grandes, las descompensaciones de éste ocurrirán con frecuencia siendo necesario conocer los datos analíticos en forma rápida y precisa para restablecer la composición original.

Los métodos de control analítico pueden ser de tipo: gravimétrico, instrumental, volumétrico, etc.

Es claro que los métodos gravimétricos son muy exactos, pero requieren mucho tiempo para su ejecución. Los métodos instrumentales también son muy exactos, pero el costo del equipo es sumamente alto y solo podrá contarse con él cuando se trate de una planta de electroformado con grandes volúmenes de producción que permitan su amortización en un tiempo razonable.

Cuando se trata de una planta pequeña no se dispone, en consecuencia, del capital suficiente para efectuar controles químicos que sean caros y así en cambio es necesario tener métodos rápidos, exactos y de poco costo, lo cual constituye un reto para el químico a fin de obtener la información necesaria en la opera -

ción de la planta.

De los diferentes sistemas de Análisis Cuantitativo mencionados, solo los métodos volumétricos tienen las características de rapidez, exactitud y bajo costo, razón por la cual, en este trabajo se presentan métodos de tipo volumétrico.

Después de un estudio bibliográfico se encontró que los métodos de control químico más adecuados para una planta pequeña de electroformado de cobre, son los que se describieron con anterioridad a lo largo de este capítulo y que fueron comprobados en el laboratorio para confirmar que cumplen con la premisa establecida de rapidez, exactitud y bajo costo.

Como parte final de este capítulo, se presenta el trabajo experimental desarrollado para sacar reproducciones de unas medallas conmemorativas del cincuentenario de la fundación de la Escuela Nacional de Ciencias Químicas, por Don Juan Salvador Agroz en el año de 1916.

Para el trabajo experimental se utilizó una celda de forma de paralelepípedo de base rectangular de 19.1 x 12.1 cm., y una altura total de 12.4 cm, de la cual sólo se emplean 9.5 cm lo que nos da un volumen de 2.19 l.

La solución utilizada fue la solución para baño ácido que ha sido descrita anteriormente y cuya composición, después de preparada fue comprobada utilizando las técnicas analíticas mencionadas en su control químico.

Como modelos para electroformado, se utilizaron unas placas de hule crudo en el que por compresión con ayuda de una prensa, se imprimió la figura -

de las medallas y que por posterior vulcanización con calor, endurecieron al hule sin destruir la figura obteniéndose así el molde definitivo para el proceso de electroformado.

El modelo de hule se complementó agregándole un alambre de cobre del número 16, que sirvió de soporte y contacto para transmitir la corriente eléctrica hacia la cara del molde en bajorelieve, la cual fue recubierta con una capa de pintura conductiva de plata que naturalmente después de aplicada con un pincel fino de pelo de camello, se dejó secar.

Como fuente de corriente eléctrica se utilizó un equipo electroanalizador, de intensidad y voltaje variable marca Sargent y modelo No. 3007.

Como ánodos se emplearon placas de cobre electrolítico de 10 x 10 cm y 6mm de espesor; y que fueron soportadas en el interior de la celda mediante soleras de latón de 6 x 1.2 mm (1/4 x 1/8 in), mismo tipo de solera que fue empleado para soportar los moldes de electroformado.

El depósito electrolítico se hizo de acuerdo con el siguiente criterio.

Diámetro Medalla	= 3.7 cm
Area Medalla	= 10.75 cm ²
Densidad de corriente	= 1 Am/dm ²
Intensidad de corriente	= 0.1 Amp
Tiempo Depósito	= 36 hr

De acuerdo con estos datos la cantidad de cobre depositada se

calcula en la siguiente forma:

$$96,500 \text{ Cb} = 1 \text{ F} = 96,500 \text{ Amp-seg}$$

1 F deposita 1 equivalente de Cu

$$1 \text{ eq Cu} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ g}$$

$$Q (\text{Cb}) = I (A) t (\text{seg.})$$

$$Q (\text{Cb}) = 0,1 \text{ A} \times 36 \text{ hr} \times 60 \frac{\text{min}}{\text{hr}} \times 60 \frac{\text{seg}}{\text{min}} = \text{Amp-seg}$$

$$Q (\text{Cb}) = 0,1 \text{ A} \times 129600 \text{ seg} = 12960 \text{ Cb} = 12960 \text{ Amp-seg}$$

de donde:

$$31,77 \text{ g} \text{ ----- } 96,500 \text{ Cb}$$

$$x \text{ g} \text{ ----- } 12960 \text{ Cb}$$

despejando:

$$X = \frac{31,77 \text{ g} \times 12960 \text{ Cb}}{96,500 \text{ Cb}} = 4,27 \text{ gCu}$$

Esta cantidad, es la cantidad teórica y durante el experimento no se determinó la eficiencia de corriente porque no se juzgó necesario, pero ésta se determina pesando la pieza electroformada y dividiendo ésta cantidad entre la cantidad teórica arriba calculada.

Una vez electrodepositado el molde de electroformado, la reproducción o electroforma, se separa del molde por simple pero cuidadosa flexión del molde de hule vulcanizado. Esta operación se llevó a cabo sin problemas ni dificultades,

Durante los experimentos, se pudo notar que el electrodepósito de cobre tiende a formar arborescencias en las orillas del molde, sobrantes que al terminar de pasar la corriente tuvieron que ser recortadas para dejar las medallas circulares y así lograr una mejor presentación.

El recorte de las medallas se hizo con la ayuda de una piedra de esmeril giratoria, que recibe el nombre de esmeril de banco.

Finalmente las electroformas obtenidas se sometieron a un pulido final, en un pulidor de banco con motor eléctrico, en cuya flecha se colocan discos de tela de aproximadamente 20 cm de diámetro y 2.5 cm de ancho y en esta cara periférica se aplicó pasta de pulir, de marca de patente, apropiada para pulir cobre, que permite un pulido fácil de las piezas al aplicarlas tangencialmente contra la rueda de tela que gira a 1500 rpm.

A grandes rasgos se ha explicado la parte experimental desarrollada como apoyo a la parte teórica planteada en los capítulos anteriores de este trabajo.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1.- Se demuestra con este trabajo que el electroformado, que es una parte importante de la Industria Electroquímica es un campo muy amplio de trabajo para cualquier profesional de la química.

2.- Se hace evidente que el procedimiento de trabajo en la mediana industria y en el laboratorio, son diferentes a los que se utilizan en una planta grande y con todos los recursos necesarios, por lo que se deben tomar muy en serio los aspectos económicos con los que se debe operar a nivel industrial.

3.- No se logran definir exactamente los límites en que termina el sentimiento artístico y comienza el conocimiento científico dentro del electroformado o viceversa, ya que es algo intangible y como se ha podido ver a través del desarrollo del presente trabajo, van íntimamente ligados uno a otro.

4.- De los resultados obtenidos experimentalmente se puede decir que el proceso de electroformado del cobre y por lo tanto la preparación de la solución que va a servir como electrolito, son aplicables a nivel industrial, pero que a medida que el volumen de los baños aumentan así como el número de tinas de electroformado utilizadas se hace mayor, es absolutamente indispensable llevar a cabo un buen control químico de las soluciones para evitar su rápido deterioro y aplicabilidad en el proceso de electroformado por contaminaciones, ya que su costo es alto y no es posible eliminarlas simplemente reponiéndolas con soluciones nuevas.

Además de este punto, es importante hacer notar el problema que represen

ta la eliminación de los volúmenes de soluciones contaminadas que, no se pueden tirar al drenaje simplemente por el elevado grado de contaminación que provocarían en los efluentes de desechos y que actualmente tienen un control serio por parte de la Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente de nuestro país.

CAPITULOV I

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- 1.- AES Member Profile
Bugs
Plating and Surface Finishing
May 1977
- 2.- Birrel Cruickshank, George
La Galvanoplastia Práctica
J.W. Ruddock & Sons LTD
Lincoln Inglaterra
- 3.- Blum, William & Hogaboom, George B.
Principles of Electroplating and Electroforming
Mc. Graw Hill Book Company Inc.
New York 1949
- 4.- Electroforming
The Art of "Growing" Your Own Parts.
Plating and Surface Finishing
August 1977
- 5.- Field, Samuel & A. Dudley Weill
Electroplating
Sir Isaac Pitman & Sons LTD
London
- 6.- Glayman, J.
Manual para la Protección de Metales y Galvanotecnía
Ediciones Palestina
3a. Edición
Barcelona 1962
- 7.- Electroplating Engineering Handbook
A. Kenneth Graham, Editor
Book División Reinhold Publishing Corporation
2nd. Edition
U.S.A. 1968

- 8.- Gray, Allen G.
Modern Electroplating
John Wiley & Sons Inc.
New York 1953
- 9.- Guerrero, M. Felipe
Electrodepósito de Metales
Bufete de Estudios Metalúrgicos, S. C.
- 10.- Langford, Kenneth E.
Análisis de Baños Electrolíticos
Aguilar, S.A. Ediciones
2a. Edición
Madrid 1963
- 11.- Mantell, C.L.
Ingeniería Electroquímica
Editorial Reverté, S. A.
4a. Edición
México 1962
- 12.- Metal Finishing Guidebook Directory 1965
Metals & Plastics Publications Inc.
33rd. Annual Edition
U.S.A 1965
- 13.- Metal Finishing Guidebook Directory 1975
Metals & Plastics Publications Inc.
43 rd. Annual Edition
U. S. A. 1975
- 14.- Orozco, Fernando D.
Análisis Químico Cuantitativo
Editorial Porrúa, S. A.
2a. Edición
México 1949
- 15.- Pasley, Robert H.
Electroforming Copper on Wax and Plastic Models.
Plating December 1958
Journal of American Electroplating Society

- 16.- Pfanhauser, W.
Tratado de Galvanotecnia
Gustavo Gili, Editor
Barcelona 1926

- 17.- Vogel, Arthur I.
Química Analítica Cuantitativa
Vol. I Volumetría y Gravimetría
Editorial Kapeluz
2a. Edición
Buenos Aires 1960