

12  
30j.



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**



**V N A M**

**“ DESARROLLO DE UN PROCESO DE COBRIZADO  
QUIMICO PARA PROPOSITOS DECORATIVOS ”**

**T E S I**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA MECANICA ELECTRICISTA**

**P R E S E N T A**

**JATZIBE ADRIANA CORREA ESPINOSA**

**ASESOR M. EN C. ARTURO BARBA PINGARRON**

**TESIS CON  
SALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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

## INTRODUCCION

### I.- COBRIZADO ELECTROLITICO

1. <u>Conceptos fundamentales</u> .....	1
1.1. Cobrizado electrolítico .....	1
1.2. Componentes de una celda electroquímica .....	2
1.3. Proceso electrolítico .....	3
1.4. Conceptos electroquímicos .....	3
1.4.1. Leyes de Faraday .....	3
1.4.2. Potencial de electrodo .....	4
1.4.3. Densidad de corriente .....	7
1.4.4. Rendimiento de la corriente .....	7
1.4.5. Polarización .....	7
1.4.6. Sobretensión .....	8
2. <u>Diversos parámetros en baños electrolíticos</u> .....	9
2.1. Introducción .....	9
2.2. Efectos de diferentes factores en baños elec- troquímicos .....	9
2.2.1. Filtración .....	9
2.2.2. Agitación .....	10
2.2.3. Temperatura .....	10
2.2.4. Agentes de adición .....	11
2.3. Propiedades en los baños electroquímicos .....	11
2.3.1. Influencia del p.H. .....	11
2.3.2. Presencia del hidrógeno .....	12
2.3.3. Densidad de corriente .....	12
2.3.4. Rendimiento de la corriente .....	13
2.3.5. Concentración del ión metálico .....	13
2.3.6. Buena conductividad .....	14
2.4. Características del ánodo .....	14
2.5. Preparación superficial .....	15
2.5.1. Lavado .....	16
2.5.2. Pulido mecánico .....	17
2.5.3. Desengrase .....	17
2.5.4. Enjuague .....	18
2.5.5. Decapado .....	19
3. <u>Baños electrolíticos y caracter de recubrimiento</u> ....	20
3.1. Introducción .....	20

3.2. Equipo para proceso electrolítico .....	20
3.2.1. Tanque .....	20
3.2.2. Filtración .....	21
3.2.3. Agitación .....	21
3.3. Limpieza de muestras .....	24
3.4. Tipos de baños para cobrizar .....	24
3.4.1. Baños ácidos de cobre .....	26
3.4.1.1. Baños de sulfato de cobre .....	26
3.4.1.2. Baños de fluoroborato de cobre .....	28
3.4.2. Baños alcalinos de cobre .....	29
3.4.2.1. Baños de pirofosfato de cobre .....	29
3.4.2.2. Baños de cianuros .....	30
3.5. Propiedades en depósitos decorativos .....	33
3.5.1. Poder de penetración .....	33
3.5.2. Estructura de los depósitos .....	35
3.5.3. Propiedades mecánicas .....	35
3.5.3.1. Dureza .....	36
3.5.4. Características del recubrimiento .....	36
3.5.4.1. Espesor .....	37
3.5.4.2. Adherencia .....	37
3.5.4.3. Porosidad .....	38
3.5.4.4. Resistencia a la corrosión .....	38
3.5.4.5. Brillantez .....	39
3.6. Pruebas para un cobrizado en general .....	39
3.6.1. Prueba de adherencia .....	40
3.6.1.1. Cinta adhesiva .....	40
3.6.1.2. Doblado a 90° .....	40
3.6.1.3. Bruñido .....	40
3.6.2. Prueba de espesor .....	41
3.6.3. Prueba de porosidad .....	41
3.6.4. Prueba de dureza .....	41
3.6.5. Prueba de lustre y brillantez .....	41

## II.- COBRIZADO QUÍMICO

1. <u>Conceptos fundamentales</u> .....	43
1.2. Constituyentes de una solución para llevar a cabo la deposición química .....	44
1.3. Potencial mixto .....	47
1.4. Reacciones en el cobrizado .....	47
2. <u>Diversos parámetros en baños químicos</u> .....	48
2.1. Estabilidad del baño .....	48
2.2. Efectos de diferentes factores en baños químicos ..	49
2.2.1. Filtración .....	49
2.2.2. Agitación .....	49
2.2.3. Temperatura .....	49
2.2.4. Agentes de adición .....	50
2.3. Propiedades en los baños químicos .....	50
2.3.1. Influencia del p.H. ....	50
2.3.2. Presencia del hidrógeno .....	51

2.3.3. Concentración del ión metálico .....	52
2.4. Preparación superficial .....	53
2.4.1. Sustratos no catalíticos .....	53
<b>3. Baños químicos y caracter de recubrimiento .....</b>	<b>54</b>
3.1 Tipos de baños para cobrizado químico .....	55
3.1.1 Baños de White Cahill .....	55
3.1.2. Baño de cloruro de guanidina .....	56
3.1.3. Baño de hipofosfito .....	57
3.2. Propiedades del depósito .....	58
3.2.1. Estructura del depósito .....	58
3.3. Aplicaciones	
 III.- DESCRIPCIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN REALIZADA	
1. <u>Planteamiento del problema</u> .....	61
2. <u>Descripción de los materiales a cobrizar</u> .....	62
2.1. Hojalata .....	62
2.2. Zinalco .....	68
2.3. Pewter .....	71
3. <u>Experimentación</u> .....	73
3.1. Cobrizado electrolítico .....	73
3.2. Cobrizado químico .....	74
3.2.1. Preparación superficial .....	74
3.2.2. Preparación del baño .....	74
 IV.- PRESENTACION DE RESULTADOS	
1. <u>Proceso electrolítico</u> .....	77
2. <u>Proceso químico</u> .....	81
3. <u>Consideraciones económicas</u> .....	90
3.1. En proceso electrolítico .....	90
3.2. En proceso químico .....	91
3.3. Estimaciones económicas .....	91
3.3.1. En proceso electrolítico .....	91
3.3.2. En proceso químico .....	92
 V.- OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES	
Observaciones y conclusiones .....	95
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>97</b>

## INTRODUCCION

El recubrimiento de los metales con objeto de mejorar apariencia o disminuir la corrosión que puede sufrir, es una característica importante y frecuentemente necesaria en un proceso de manufactura.

Hay varios métodos alternativos para decorar y conservar el estado metálico. Se ha usado tradicionalmente para cobrizar, el recubrimiento electrolítico, en el cual, a través de la corriente eléctrica se originan cambios químicos en las superficies metálicas. Pero en virtud de que en algunos casos no se obtienen comportamientos o resultados satisfactorios en la deposición de cobre, es necesario recurrir a otro tipo de procedimientos, por ejemplo el químico-catalítico que se caracteriza por una reducción química sin el uso de corriente eléctrica externa.

Cada recubrimiento va a manifestar en su superficie diversas propiedades, dependiendo del control y método del proceso.

El cobre es un material único por su combinación de propiedades: facilidad de acabado por pulido y simplicidad en la aplicación de recubrimientos, mediante electrodeposición, proyección metálica, y procesos metálicos. El cobrizado sobre diferentes materiales constituye un recubrimiento protecto-decorativo ya que impide el acceso de aire y humedad. No obstante, la impermeabilidad de este recubrimiento está determinada por las condiciones en las que se deposite el baño.

El realizar un cobrizado en una pieza para propósitos decorativos por dos métodos diferentes permite comparar parámetros y valorarlos, tomando en cuenta estimaciones económicas para después

decidir cual es el mejor dependiendo de las limitaciones.

Una vez analizados los resultados, surgen propuestas, modificaciones y contribuciones a los conocimientos ya establecidos.

En las primeras partes de este trabajo se presentan dos formas de recubrir, cada una se estudia por separado, sin embargo, ambos se tratan con la misma secuencia.

Iniciamos describiendo generalidades que servirán como apoyo para comprender los principios de cada proceso, después se proporcionan ciclos de fabricación, composición y condiciones de los baños, señalando el efecto que tienen éstas en sus diversas propiedades.

Se continúa destacando la influencia de cada técnica respecto a los objetos cobrizados y se describen sus características y aplicaciones.

En el trabajo se comparan las manifestaciones de la capa de cobre que se puede lograr sobre acero de bajo carbono, zinalco y pewter, empleando el método convencional electrolítico y un método de reciente aparición denominado cobrizado químico (Electroless Copper Plating) en el que, mediante una sustancia reductora, es posible lograr una capa uniforme de cobre.

Para efectuar dicha comparación se recubrirán piezas de carácter ornamental por métodos electrolíticos y se lleva acabo el desarrollo del proceso químico modificando una serie de variables tales como temperatura, composición del baño, etc. hasta lograr condiciones de operación óptimas. Posteriormente se evaluarán aspectos tales como apariencia, uniformidad, adherencia, etc. y se realizará una valoración económica inicial del costo de ambos, intentando con esto vislumbrar la posibilidad de aplicación industrial del proceso químico.

## COBRIZADO ELECTROLITICO

### 1. Conceptos fundamentales

#### 1.1 .Cobrizado Electrolítico

El proceso de electrodeposición es el recubrimiento por medio de cambios químicos producidos a través de la corriente eléctrica, en el cual un objeto generalmente metálico se recubre con una o más capas relativamente delgadas y de fuerte adherencia de algún otro metal para alterar las características de la superficie, así como para proporcionar apariencia.

Los recubrimientos de metales ya se utilizaban en la edad media con un incremento gradual de su consumo a medida que la civilización se ha ido desarrollando.

Los antiguos aplicaban recubrimientos decorativos para sus barcos, utensilios, instrumentos musicales, templos, etc. usando el hierro, el minio, así como el carbonato de cobre. El recubrimiento por contacto consistía en el cincado o estañado de recipientes de cobre y de latón hirviéndolos, respectivamente en soluciones de sales de zinc que contenían limaduras de zinc y de sales de estaño que contenían limaduras de este metal. Para fines del siglo XVIII, se recubría electrolíticamente con hierro, zinc y cobre sobre algunos metales base. El cobrizado se efectuaba mediante el conocido método de sumergir placas de cobre en ácido sulfúrico diluido. Durante mucho tiempo fué éste el único electrolito disponible en las primeras

investigaciones sobre electrodeposición; de esta manera se desarrolló la práctica y la técnica de la deposición de los metales, antes de que la ciencia explicara el fenómeno. Fué entonces en 1833 cuando Faraday formuló las leyes de la electrólisis que permitieron la primera demostración cuantitativa de una manifestación eléctrica.

### 1.2. Componentes de una celda electroquímica

Una celda electroquímica está constituida por (Fig.1.1):

**Anodo:** Elemento terminal que introduce corriente eléctrica y cede electrones.

**Electrolito:** Líquido que proporciona un medio para que los iones metálicos abandonen la superficie del ánodo y asegura que los iones se desplacen hacia el cátodo.

**Cátodo:** Porción de superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

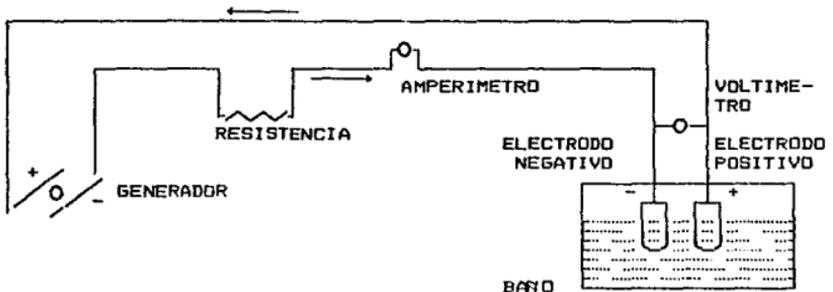


Fig.No. 1.1 : Esquema de un circuito para baño galvánico.

Se tiene un ánodo y un cátodo separados por una distancia finita la cual permite la transferencia de carga, un contacto físico, y un líquido conductor el conjunto se considera una celda electroquímica.

### 1.3. Proceso Electrolytico

Muchos metales utilizados en algunas piezas decorativas carecen de color agradable, mejorando su aspecto al recubrirse con otros metales. Para llevar a cabo un recubrimiento en piezas metálicas se aplica una energía eléctrica a las soluciones mediante electrodos que conducen la electricidad metálicamente. Como los electrones no emigran a través de disoluciones acuosas bajo la fuerza de un potencial externo, pero los iones sí, los cambios químicos originados por la corriente eléctrica tienen lugar dentro de la solución. La superficie sumergida del ánodo disuelve iones metálicos y junto con los idénticos del electrolito se dirigen hacia el cátodo para neutralizar sus cargas y convertirse en los átomos que se depositan en estado metálico.

La corriente tiene lugar en el electrolito a consecuencia de los potenciales eléctricos producidos y mantenidos en los electrodos a expensas de un generador. No se trata, pues de un movimiento externo de la electricidad generada pasando a través de la solución.

### 1.4. Conceptos electroquímicos

#### 1.4.1. Leyes de Faraday

Las cantidades de migración y descarga iónica que implican transformaciones químicas, están asociadas a las leyes de Faraday. La primera ley establece que los pesos de las sustancias desprendidas entre los electrodos son directamente proporcionales a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución.

La segunda ley expresa la relación fundamental entre las cantidades de diferentes sustancias separadas en los electrodos por una misma cantidad de electricidad; a saber: una misma cantidad de electricidad separa en los electrodos, el mismo número de equivalentes químicos de las diferentes sustancias.

#### 1.4.2. Potencial de electrodo

Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo de muy diversas formas, o simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve, esto es porque existe un potencial entre un metal y la solución adyacente a él cuando no hay corriente. Cada metal tiene una fuerza impulsora diferente para solubilizarse, la cual se mide como un voltaje. El metal absorbe y almacena una determinada cantidad de energía, su valor está relacionado con la cantidad de energía que se empleó para su obtención a partir de su mineral, por consiguiente para cada par metal-solución hay un potencial específico, bajo condiciones standard.

Celda galvánica (Cu,Pt)

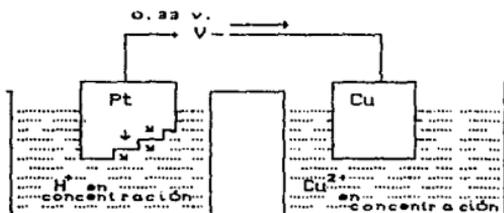


Fig.No.1.2: Diagrama de semicelda para medir el potencial del cobre.

Todo metal se observa en equilibrio en una solución de sus propios iones en una concentración de un gramo ión por litro de solución en condiciones standard.

Para establecer condiciones standard se coloca un electrodo del metal a ensayarse en una solución de concentración uno molar, como se representa en la figura No.1.2. Una membrana semipermeable divide la celda. En la otra mitad de la celda se coloca un electrodo de platino en una solución de concentración uno molar de hidrogeniones (producidos por un ácido). Una corriente de hidrógeno se burbujea alrededor del electrodo de platino. Por lo tanto, el platino sólo sirve para absorber el gas y no toma parte en la reacción.

Sin embargo, cuando la concentración en el potencial electródico es menor que uno molar, la fuerza impulsora para disolverlo será mayor debido a que hay menos iones disponibles. Si la concentración es mayor que uno molar el voltaje impulsor es correspondientemente menor.

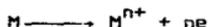
Estos efectos se derivan de la ecuación de Nerst, donde la finalidad es estimar el potencial electrolítico en soluciones que no son las standard o patrones.

Al sumergir un metal  $M_1$  en una solución de sus sales  $M^{n+}$  para medirlo contra otro metal diferente  $M_2$  también en contacto con sus sales  $M_2^{n+}$ . la lectura de la diferencia de potencial resultante entre las dos muestras no nos indicaría nada al respecto de que metal tiene mayor o menor voltaje, si no se cuenta con el valor absoluto de cada una de las interfases metal-solución, por lo tanto se elige una configuración de referencia.

En los conductores electrolíticos se produce transferencia de masa en la cual se dan reacciones químicas en cada límite

eléctrico-electrolítico. Es importante hacer notar que el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial generado.

Si se conectan los electrodos en una semicelda y el flujo de electrones se produce en la reacción de disolución, el metal es más reactivo que el hidrógeno:



desarrollándose potenciales negativos.

Si el metal es más noble que el hidrógeno, hay deposición de metal ganando electrones.



desarrollándose potenciales positivos.

Al registro de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales standard, se le denomina serie de fuerza electromotriz.

Cuando la valencia de un elemento aumenta en un proceso químico la reacción se llama oxidación y si disminuye tiene lugar una reducción. Durante el proceso de electrólisis, todos los iones en solución transportan corriente, y la contribución de un ión individual depende de su concentración y de su movilidad. En el cátodo se forma un exceso de cationes, y los de potencial de descarga más alto se reducen antes; análogamente se oxidan en el ánodo aquellos iones cuyo potencial de descarga es más negativo. En cada electrodo puede ocurrir más de un proceso de descarga, y haber una sola reacción redox. Algunas reacciones de electrodo típicas son:

Para cátodo

Déposito metálico



Desprendimiento de hidrógeno



Reducción



Para ánodo

Disolución metálica



Desprendimiento de oxígeno



Oxidación



#### 1.4.3. Densidad de corriente

La densidad de corriente es el flujo de electrones generados en la reacción de oxidación, el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, por consiguiente, refleja la facilidad que posee esa interfase para soltar y aceptar electrones.

#### 1.4.4. Rendimiento de la corriente

Es la proporción del peso del metal realmente depositado respecto a aquella que habría resultado si toda la corriente se usara para deposición.

#### 1.4.5. Polarización

Cuando a través de la separación entre un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia de potencial entre una y otra difiere del valor de equilibrio y a la diferencia entre estos dos valores se les da el nombre de polarización.

Cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las

velocidades de electrodeposición, anódicas y catódicas.

La polarización puede surgir por deficiencia del abastecimiento de reactivos o exceso de productos que toman parte de una reacción electroquímica denominada como polarización por concentración, y la polarización por activación, provocada por un lento paso de transferencia de carga.

Los efectos de la polarización pueden influir considerablemente en el carácter de los depósitos obtenidos, por ejemplo, si aumenta el valor de la densidad de corriente, la concentración de iones en la película que envuelve al cátodo tenderá a disminuir.

#### 1.4.6. Sobretensión

La variedad de metales que se utilizan como cátodo en los procesos de recubrimientos influyen seriamente en el caso de que el metal base es más electronegativo que el que va a electrodeponerse.

La diferencia entre el potencial de electrodo necesario para producir el paso de la corriente y el valor de equilibrio al no pasar corriente alguna se le llama sobretensión.

## 2. Diversos parámetros en baños electrolíticos

### 2.1. Introducción

En general un baño puede contener: ácidos, cloruros, iones complejos, sales, agentes aditivos, agentes humectantes y en ocasiones estas sustancias cumplen más de una función. El constituyente en un baño sirve en realidad para un propósito definido y debe estar en la presentación más favorable a la finalidad que se le asigne, ya que se ha comprobado mediante la experiencia que cualquier solución empleada para depositar la capa va a tener sus propias características y variables.

Solamente a través de la práctica se tenderá a lograr un baño eficaz. Sin embargo, es necesario conocer nuestras limitantes y los requerimientos necesarios en los baños.

### 2.2 Efectos de diferentes factores en baños electroquímicos

#### 2.2.1. Filtración

La mayor parte de los baños electrolíticos requieren purificación y filtración cuando se les prepara al principio. En particular, en los recubrimientos de abrillantado se requiere filtración continua y periódica, de lo que se concluye que los filtros son esenciales en cualquier recubrimiento electrolítico.

Algunas observaciones respecto a la filtración y a los métodos practicados destacan que el carbón activado elimina impurezas orgánicas por lo que es conveniente; pero al mismo tiempo, elimina los agentes humectantes y muchos agentes abrillantadores orgánicos. Se puede evitar esto excluyendo el peróxido de hidrógeno que es quien reacciona con la mayor parte de las materias orgánicas por medio del calentamiento y así evitar productos de la oxidación.

### 2.2.2. Agitación

La agitación implica una densidad de corriente más alta, aumenta la densidad límite de corriente para depósitos pesados y da una provisión fresca de sales y iones metálicos en el cátodo. La agitación puede ser de dos clases: movimientos del cátodo o movimiento de la solución. El primero se puede obtener por un movimiento mecánico alternativo. El movimiento de la solución se obtiene algunas veces por bombeo con filtración continua o cambiadores de calor, otras veces por agitación de hojas movidas por un motor en los baños.

Hay un grado de agitación que si es excedido no produce mayores ventajas, sino que puede ser perjudicial, ya que cualquier agitación debe de ser distribuida en forma uniforme para evitar deformaciones en la estructura de la apariencia y espesor de los recubrimientos.

### 2.2.3. Temperatura

Los aumentos de temperatura hacen crecer la conductividad del electrolito (asi como la velocidad de difusión) por lo que aumenta la disolución del ánodo; con esto, se produce un descenso en la polarización y una caída de voltaje. El aumento de temperatura estimula el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos. El aumento de la conductividad da por resultado un descenso de la concentración de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menos rapidez que a temperaturas bajas. Puesto que la polarización varía en razón directa de la densidad de corriente, como el aumento de temperatura produce esta polarización, puede resultar favorecida la formación de núcleos por el empleo de temperaturas más altas, de manera que pueda adoptarse una

densidad de corriente más elevada para el mismo valor de polarización. El desprendimiento del hidrógeno y la precipitación de óxidos disminuye, al reducirse la polarización. Es conveniente hacer notar que el aumento de temperatura es causa del desprendimiento de hidrógeno y de la precipitación de sales contaminantes. lo que afecta gravemente el depósito.

#### 2.2.4. Agentes de adición

La adición de ciertas sustancias a los baños electrolíticos, aún en cantidades pequeñas influyen marcadamente en la naturaleza física y en las propiedades mecánicas de los depósitos resultantes. El conocimiento de las propiedades de estos agentes hace aconsejable, en cada caso el uso de un determinado producto, en ocasiones basta un diminuto exceso para que el baño funcione peor que sin la adición. El añadir sustancias que porten cargas eléctricas o sustancias reductoras mejoran la calidad del depósito. Se ha hallado que una variada serie de productos orgánicos de elevado peso molecular, aumentan el espesor del recubrimiento, tienden a reducir el tamaño de los cristales sin tener que alterar el paso de corriente para el proceso electrolítico.

### 2.3. Propiedades en los baños electroquímicos

#### 2.3.1. Influencia del p.H.

Es importante distinguir entre la concentración de un ácido en solución y la concentración de los iones hidrógeno ya que este último medido en términos de p.H. expresa el grado de acidez. El uso de p.H's bajos en los baños, principalmente para metales menos nobles que el hidrógeno (níquel, zinc etc.), da como resultado depósitos más puros y más blandos. El p.H. de un electrolito que precipita un metal, tiene un

efecto notable en la naturaleza y aspecto del recubrimiento así como en el rendimiento de la corriente. La disminución del p.H., esto es, el aumento de la acidez influye favorablemente en el incremento de la conductividad y aumenta la polarización del depósito. Con esto se evita la precipitación de sales básicas pero se favorece el desprendimiento de hidrógeno.

### 2.3.2 Presencia del hidrógeno

Cualquier solución acuosa de una sal metálica contiene iones cargados positivamente del metal y también de hidrógeno. El hidrógeno capaz de difundirse a través de varios metales en forma atómica, una vez que estos átomos migran y forman moléculas en la superficie del metal no podrán desprenderse por lo que la concentración y la presión del gas hidrógeno ocasiona vacíos y burbujas en la deposición metálica.

La presencia de impurezas absorbidas sobre la superficie del cátodo hace que aumente el hidrógeno.

Defectos en recubrimientos metálicos tales como cuarteaduras, burbujas, mala adherencia etc. son resultado de la oclusión de hidrógeno y pueden prevenirse controlando en forma adecuada el voltaje, arreglo y distanciamiento de los electrodos, composición y temperatura del baño. Por lo general los efectos del hidrógeno en deposiciones ácidas dan menos problemas que en alcalinas.

### 2.3.3. Densidad de corriente

El aumento de la densidad de corriente eleva la capacidad de producción y disminuye el capital invertido en las instalaciones así como el espacio ocupado por unidad de producción. Si se aumentara aún más la densidad de corriente aumentaría el voltaje así como las

pérdidas por contacto por lo que disminuiría el rendimiento energético para cada proceso. La densidad de corriente esta referida a la superficie útil del electrodo y la máxima permisible para una deposición adecuada a cualquier elemento sólo puede ser determinada después de un estudio de los factores que intervienen. Se sabe que el giro rápido del electrolito o de los electrodos permite una densidad de corriente superior, lo mismo sucede con una concentración más alta de sal disuelta, así como también la presencia de pequeñas cantidades de ciertas sustancias añadidas como peptona o cola. que facilitan un depósito de corriente.

#### 2.3.4. Rendimiento de la corriente

El rendimiento es generalmente inferior al 100% obteniendose comunmente un 66% o incluso menos, lo que es debido a: la deposición de los elementos extraños, desprendimientos de gases, pérdidas mecánicas, vaporización del depósito a elevadas temperaturas, las reacciones secundarias del depósito en el electrolito o su disolución en los líquidos y las fugas de corriente.

#### 2.3.5. Concentración del ión metálico

Pudiera pensarse que una condición de las más importantes en los baños electrolíticos para lograr un recubrimiento que tenga consistencia uniforme, es la cantidad de metal agregada en el baño. La experiencia enseña que esto no siempre es cierto. El contenido de metal es importante, pero la concentración del ión en torno al cátodo es mucho más importante. Cualquier metal dado tendrá una mayor tendencia de pasar a la solución que contiene muy pocos iones de ese metal, que a una donde existe alta concentración de iones metálicos. Con un descenso en la

concentración de los iones metálicos aumenta la polarización catódica, disminuye el tamaño de los cristales y mejora el poder de penetración en interiores y profundidades de las piezas que se recubren. En general, el potencial de un electrodo metálico llega a ser más positivo cuando la concentración de los iones de este metal aumenta y viceversa. Por lo tanto, para que una solución sea práctica debe tener alta concentración de compuestos metálicos y baja concentración de iones metálicos.

#### 2.3.6. Buena conductividad

Para que un metal se pueda depositar de una solución mediante el paso de corriente eléctrica es necesario que la solución conduzca la electricidad. La adición de sales en los compuestos metálicos los hará buenos conductores, pues al añadir ácidos minerales se suministran iones de hidrógeno los cuales aumentarán el poder conductor en el baño.

#### 2.4. Características del ánodo

El ánodo (fig. 1.3) se está destruyendo, paulatinamente cede iones negativos y entra en contacto con la superficie catódica con el fin de balancear una reacción  $M \rightarrow M^{n+} + ne$ . por lo que su comportamiento desempeña un papel importante en el funcionamiento correcto de un proceso, ya sea en el rendimiento de corriente, poder de penetración o en el mantenimiento de la composición de la solución.

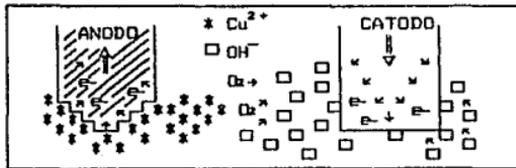


Fig.No.1.3: El metal anódico se desintegra, mientras que el material catódico permanece casi sin ser afectado.

Un ánodo soluble ideal debe reunir las siguientes características:

- a) Que no tenga asperezas y que se disuelva por igual bajo la influencia sólo de la corriente.
- b) Formación mínima de lodos.
- c) Disolución con alto rendimiento de corriente anódica.
- d) Alta corriente límite: esto se consigue teniendo una gran área para una cantidad de materia determinada.
- e) Máxima pureza para un costo razonable.

## 2.5. Preparación superficial

Antes de aplicar los depósitos electrogalvánicos, es necesario que el material sea sometido a un determinado proceso de preparación superficial. Cada etapa del proceso tiene sus propias características, cuyo objeto es la obtención de una superficie metálica "limpia". Esto no es necesariamente una absoluta limpieza, sino en general se requiere una superficie apropiada para aceptar un depósito metálico. El propósito deliberado de dejar contaminada la pieza metálica proporciona una producción de poros a través de los cuales tiene lugar la adherencia.

Una superficie adecuada es aquella que no contiene materiales extraños que interfieran con la formación de depósitos adherentes. Por consiguiente se efectúa la remoción de grasas, capas de óxido y en algunos casos costras de material dañado durante las operaciones mecánicas.

La selección de las etapas del proceso de preparación superficial apropiado para cada caso particular dependerá principalmente de la naturaleza del metal base y de la cantidad y origen de las impurezas e imperfecciones a ser removidas.

Los procedimientos para la preparación superficial de piezas de hierro y acero continúan en el campo de la limpieza de metales. Existe una gran variedad de métodos de limpieza, y su selección para un determinado trabajo está condicionada en gran parte al carácter, volumen de trabajo, tipo de recubrimiento que se va a emplear y en general a las condiciones económicas que imperan en el lugar de trabajo.

En términos generales las fases para una preparación superficial son las siguientes:

- 1.- Lavado: Remoción de contaminantes no adheridos.
- 2.- Pulido mecánico: Remueve la corteza dañada.
- 3.- Desengrase: Remueve aceites, grasas y compuestos remanentes debido al pulimento mecánico.
- 4.- Enjuague
- 5.- Decapado: Remoción de las películas de óxido.
- 6.- Enjuague

A continuación se describe cada una de ellas

#### 2.5.1. Lavado

Se riega y se baña, o limpia la pieza con un determinado líquido o

agua. Es raro que el lavado sea suficiente, tiene por fin eliminar de las superficies los cuerpos no grasos. El origen de las suciedades cuyo número es considerable proviene evidentemente de los diferentes estados de transformación del metal.

### 2.5.2. Pulido mecánico

En esta operación se remueven o suavizan imperfecciones del metal base rayaduras con relativas profundidades, marcas de herramientas y capas de óxidos. Se realizan por medio de telas o ruedas abrasivas fabricadas con lona, muselina, cuero, etc.; mientras que los abrasivos artificiales más comunes son el óxido de aluminio y el carburo de silicio.

### 2.5.3. Desengrase

De la naturaleza de las impurezas a remover, dependerá el tipo de desengrase aplicado, ya que puede consistir desde un simple lavado con un detergente hasta la combinación de varios tratamientos.

Los solventes orgánicos se utilizan para disolver la mayoría de los aceites y grasas, pero la inconveniencia de estos agentes es que la remoción de aceites y grasas en una superficie altamente contaminada produce que las impurezas de origen graso se resequen y adhieran más firmemente que antes de su aplicación. Aunque los solventes orgánicos pueden ser usados simplemente como soluciones de inmersión, es más común y efectivo emplearlos en forma de vapor, de esta manera, los vapores del solvente condensan sobre las piezas sometidas al desengrase arrastrando las impurezas hacia un depósito de solvente líquido. Los alcoholes tienen aplicación especial cuando se les utiliza para remover fundentes empleados durante el proceso de soldadura. Para el caso de componentes de instrumentos de medición se utilizan componentes de bajo

punto de ignición.

Los compuestos aceitosos o grasos sobre las superficies metálicas, pueden dividirse en dos grupos: los que son saponificables y los que no lo son; esto significa que pueden o no reaccionar con alcalis para formar jabón. Cuando se utilizan soluciones alcalinas para limpiar metales, se emplean silicatos, fosfatos o hidróxidos, lo que implica algo de saponificación de cualquier grasa que se localice en el metal.

Otro tipo de limpieza es la electrolítica, este proceso implica el paso de la corriente a través de soluciones alcalinas calientes entre 75 y 90<sup>o</sup>C, el artículo que se va a limpiar constituye uno de los electrodos. Si la limpieza es catódica las impurezas disueltas en el electrolito probablemente recubran al cátodo, además éste puede fragilizar el recubrimiento a causa del hidrógeno naciente. Por otro lado, si la limpieza es anódica, la pieza a tratar es envuelta con gas naciente, por ejemplo: el oxígeno que genera óxido sobre las superficies en metales susceptibles. Al combinarse estas técnicas se utiliza un período largo de limpieza anódica.

Generalmente se obtienen mejores resultados en los procesos utilizando la limpieza electrolítica, ya que se agrega a la acción detergente del electrolito la acción de arrastre de la evolución del gas sobre la superficie del metal base.

#### 2.5.4. Enjuague

El enjuague consiste en pasar por agua corriente, lo que ya ha sido lavado.

### 2.5.5. Decapado

Con los procesos para la preparación del metal mencionados hasta ahora se logra eliminar suciedad, grasa y materiales orgánicos presentes en la superficie metálica, acompañados con partículas ocluidas en la grasa. Sin embargo después de que la superficie ha sido limpiada frecuentemente existe una película de óxido incluso invisible que deberá retirarse para continuar el tratamiento galvánico.

El método utilizado para limpiar los óxidos (decapado), generalmente implica el uso de un ácido. El tipo y la concentración del ácido, su temperatura, y el tiempo de tratamiento varían con la clase y cantidad de óxido que se va a limpiar.

El decapado tiene el efecto de neutralizar la película alcalina originada por la limpieza alcalina, la cual aún después de un enjuague satisfactorio puede permanecer sobre el metal base. La limpieza de los óxidos se llama química cuando se sumerge la pieza en una solución de ácido clorhídrico o sulfúrico y el decapado es electrolítico si la pieza que se dispone como cátodo, se introduce en un electrolito, el cual contiene de un 20 a 30% de ácido sulfúrico, resultando que el óxido se reduce a metal perdiéndose una cantidad despreciable del mismo. Hay que tener cuidado, pues la pieza puede fragilizarse a causa de hidrógeno nascente cuando ésta tomó el lugar del ánodo. Las propiedades físicas del metal permanecen constantes, no obstante hay pérdida de metal en la disolución anódica.

### 3. Baños electrolíticos y caracter de recubrimiento

#### 3.1. Introducción

Cada baño electrolítico de cobre tiene sus propios componentes y procesos. No obstante el proceso electrolítico de cobre, tiene algunos aspectos comunes en su desarrollo y características que se considera pertinente mencionar.

En cualquier baño se conseguirán mejores resultados, si se respetan los límites de los constituyentes que se indican para cada baño. Cuando se agita la solución tiende a desaparecer la aspereza del depósito. Para un mejor rendimiento, el sistema debe estar perfectamente sellado. Una agitación mayor de la requerida por medio de aire, aplicada a la solución producirá un exceso de espuma lo que implicará recubrimientos negros, quemados y porosos.

#### 3.2. Equipo para proceso electrolítico

##### 3.2.1. Tanque

La construcción de los aparatos que se utilizan para preparar, contener y usar las soluciones electrolíticas, está determinada principalmente por la resistencia al ataque de las soluciones concernientes, la fuerza mecánica para las cargas en cuestión, y el costo incluyendo inversión, mantenimiento y depreciación.

Los tanques electrolíticos pueden ser de madera, hierro, concreto, barro cocido resistente, vidrio o materiales plásticos; pero ninguno de estos materiales posee todas las propiedades deseadas. Su capa de recubrimiento se debe inspeccionar y verificar que se encuentre en buen estado. La cuba se colocará en un lugar adecuado para ser

aislada electricamente a tierra, evitando también que la solución se ensucie. En ocasiones se emplean tanques auxiliares para preparar o guardar soluciones en las cuales hay que tener cuidado que tengan su capa recubierta al igual que los tanques principales.

### 3.2.2. Filtración

El filtro mantiene limpia la solución y ayuda a que la brillantez en el depósito sea más homogénea. Si alguna pieza extraña llegara a caer en la solución se tiene que quitar lo más pronto posible para evitar posteriores reacciones que podrían contaminar la solución.

### 3.2.3. Agitación

Frecuentemente es de desear el agitar las soluciones electrolíticas para aumentar la uniformidad de la composición y permitir el uso de densidades de corrientes más altas, que de esta forma se hacen posibles. La agitación en los baños se logra ya sea por aire comprimido, proporcionado mediante tubos perforados entre los ánodos y cátodos o mecánicamente, en el que el movimiento de los ánodos o de los cátodos de la solución es por medio de revolvedores.

En la figura No.1.4 se representa un esquema donde se muestran los componentes de una cuba electrolítica; a continuación se indica cada uno con su respectivo número asignado:

- 1.- Tanque
- 2.- Barra anódica
- 3.- Barra de trabajo
- 4.- Motor de baja velocidad para movimiento oscilatorio
- 5.- Anodos
- 6.- Ganchos para cargar piezas o el panel
- 7.- Perfil de material aislante
- 8.- Barra acopladora para producir movimiento oscilatorio
- 9.- Barra conductora
- 10.- Barra flexible



### 3.3. Limpieza de muestras

Por lo que concierne a la pieza que será recubierta, la aceptación del metal que recubrirá dependerá de su limpieza previa. Si se llegara a quedar alguna capa de suciedad, posiblemente no tenga brillo la superficie y la solución se perjudicaría. Al llevar a cabo la limpieza y el decapado, el metal consigue eliminar la capa de óxido y neutralizar los alcalis sin que la pieza sea atacada.

Cambiar el agua continuamente en el baño donde se sumergen los objetos a recubrir, y la calidad de enjuague que se les dé, son medidas para mejorar resultados.

### 3.4. Tipos de baños para cobrizar

Cuando requerimos ciertas propiedades y características en un cobrizado, es necesario recurrir a un determinado electrolito, pues hay diferentes composiciones de ellos y se dividen de acuerdo a lo expresado en la figura No.1.5. Su distribución más general es: baños de tipo cúprico ( $Cu^{++}$ ) para los ácidos, y de tipo cuproso ( $Cu^{+}$ ) para los alcalinos y estos a su vez se subdividen conforme a la composición que tengan.

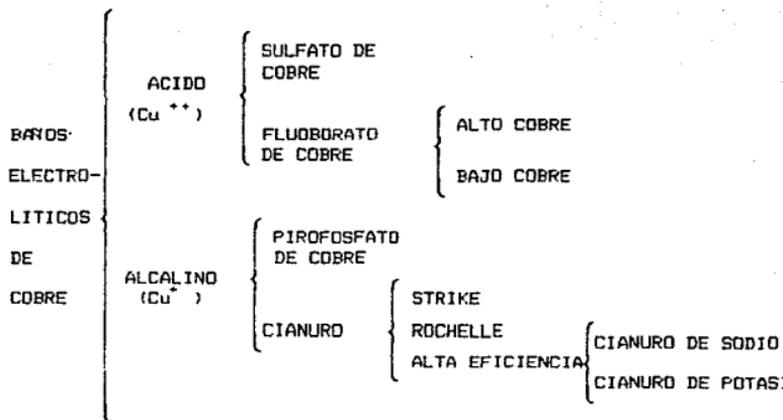


Fig. No. 1.5: Clasificación de baños electrolíticos de cobre.

### 3.4.1. Baños ácidos de cobre

Desde los inicios de la electrólisis comercial, se ha efectuado la deposición de cobre empleando sulfato de cobre. Su uso se extiende cada vez más en aplicaciones de niquelado, que requiere un depósito sustancial de cobre ácido y en la obtención de recubrimientos relativamente delgados para fines decorativos. Los tipos más comunes de baños ácidos son el sulfato de sodio y el fluoborato de cobre.

#### 3.4.1.1. Baños de sulfato de cobre

En la tabla No. 1.1 se presenta una formulación típica del baño ácido de sulfato de cobre y sus concentraciones límite.

SOLUCION DE SULFATO DE COBRE	CONCENTRACION	CONCENTRACION LIMITE
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Sulfato de cobre g/l	188	150-250
$H_2SO_4$ Acido sulfúrico g/l	74	45-110
<hr/>		
a 25°C		
Gravedad específica	1.165	
Resistividad a 21°C		4.2 ohm-cm

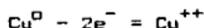
Tabla No. 1.1: Formulación típica de un baño de cobre ácido.

Los principales constituyentes de un baño ácido son el sulfato de cobre añadido en forma de sal:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . la función del ácido en el electrolito consiste en disminuir la resistividad y la concentración de iones  $Cu^{++}$  de cobre además, de incrementar la corrosión del ánodo. Los iones de cobre emigran al cátodo en donde toman del mismo cargas

negativas, que se encuentran como electrones convirtiéndose en átomos neutros y se depositan. Una corriente de electrones va entrando a través del cátodo, dandonos:



En el ánodo no se descargan los iones  $\text{SO}_4$ . Con el ánodo de cobre, pasa cobre a la solución en forma iónica que ha de constituir en compañía de los iones  $\text{SO}_4^{--}$  el nuevo sulfato de cobre, el cual sustituye al que se descompone para dar cobre metálico electrolítico por medio de la reacción anódica:



Generalmente el cobre se deposita en espesores considerables como se muestra en la figura No.1.6:



Fig. No.1.6: Carta para determinar la cantidad de cobre requerida para cubrir una área específica con un espesor de depósito específico.

En lo que se refiere a los materiales catódicos, a causa de la acidez que contiene el baño y la tendencia a la descomposición del sulfato, es difícil cobrizar directamente, a excepción de latones y demás aleaciones usadas de cobre, que son las que pueden resistir a la

acción química del baño, para los demás metales deben tratarse previamente para conseguir superficies conductoras.

Los defectos más comunes en esta clase de electrolito es la aparición de una película polvorienta oscura ocasionada por un exceso de corriente para el estado de agitación de la solución. Los ánodos tienden a oscurecerse a consecuencia del óxido de cobre, pero si el ánodo permanece brillante, es señal que hay sobrante de acidez. No obstante, si se pretende un elevado poder de penetración es necesario agregar ácido.

#### 3.4.1.2. Baño de fluoborato de cobre

El baño de fluoborato de cobre es análogo al que trabaja con sulfato ácido. Su composición se describe en la tabla No.1.2.

SOLUCION DE FLUOBORATO DE COBRE	BAJA CONCENTRACION	ALTA CONCENTRACION
FLUOBORATO DE COBRE		
$Cu(BF_4)_2$ g/l	224	448
Acido fluobórico		
$HF_4$ g/l	15	30
Acido bórico		
$H_3BO_3$ g/l	15	30
p.H.	1.2-1.7	0.2-0.6
Gravedad específica a 27°C	1.17-1.18	1.135-1.136
Resistividad a 27°C ohm-cm	7.3	

Tabla No.1.2: Formulación de baño ácido de cobre.

Pruebas hechas por varios autores demuestran que el baño de fluoborato permite trabajar con densidades de corriente más elevadas. Para conseguir las mismas densidades debe usarse un voltaje más alto en

el baño, la resistividad es mayor que en el baño de sulfato ácido. El fluoborato de cobre es más soluble que el sulfato de cobre. Si la concentración del ácido es tal que el p.H. es menor a 1.7, los depósitos son oscuros y quebradizos. El ácido bórico es adicionado para estabilizar el baño y prevenir la descomposición del fluoborato de cobre. Las impurezas orgánicas se originan de la descomposición de agentes de adición, pero pueden ser removidas de la solución con carbón activado apropiado. Un depósito denso con buena superficie, sin rugosidad y a un espesor de 50<sup>µ</sup> m. o más puede ser producido sin agentes adicionales.

### 3.4.2. Baños alcalinos de cobre

Cuando requerimos propiedades en un cobrizado que no se logran con el baño ácido, como por ejemplo, un baño que actúe con una actividad de limpieza apreciable sobre la superficie del sustrato, recurrimos al baño alcalino.

#### 3.4.2.1. Baño de Pirofosfato de cobre

COMPOSICION	g/l
Cobre pirofosfato. (compuesto de propiedad particular)	345
Hidróxido de potasio	18
Amoniaco(29%)ml/l	9.08

Tabla No. 1.3: Baño alcalino de cobre.

Este compuesto es altamente soluble con el cobre. El amoniaco ayuda a la corrosión del ánodo y contribuye al desarrollo del lustre del depósito y control del p.H.. Una elevada proporción de pirofosfato

puede aumentar la conductividad del baño. Las condiciones de trabajo como densidad de corriente y temperatura tienen un amplio rango. Pero si tiene un p.H. alto ocasionará una reducción en la corrosión del ánodo y si es bajo disminuye el poder de penetración. Los baños de pirofosfato de cobre no son sensibles a impurezas que generalmente se encuentran en las soluciones.

El pirofosfato de cobre se ha empleado como un constituyente esencial de soluciones dotadas de características de rápida deposición, gran rendimiento de corriente, alto grado de insensibilidad a las impurezas y producción de depósitos de fina textura con brillo excelente. Las anomalías que tiene el pirofosfato son su escasa solubilidad. Normalmente la totalidad de los constituyentes del baño se reúnen en forma sólida cuya mezcla se disuelve fácilmente en caliente.

#### 3.4.2.2. Baños de cianuros

Para la deposición de capas de fijación, desde hace tiempo se utilizan los baños alcalinos de cianuro de cobre. Además de la facilidad que tiene el cobre para depositarse de esta manera sirve como base para la deposición subsiguiente de otros metales, el baño alcalino ejerce una acción de limpieza considerable sobre la superficie del metal base. Los baños originales de este tipo se caracterizan por su contenido de bajo metal y elevado cianuro libre. el principal componente. como se puede observar en la tabla No.1.4. es el cianuro de cobre. sus iones se disocian como iones cuprosos  $Cu^+$  Los electrolitos cianurados deben ser alcalinos para evitar la formación del ácido cianhídrico. y en general tienen dos defectos: absorben rápidamente dióxido de carbono formando carbonatos. y en segundo lugar tiende a pasivar los ánodos solubles con bastante facilidad. Para mejorar el

rendimiento catódico y la corrosión del ánodo se añade sal de Rochelle. El carbonato sódico hace las veces de amortiguador. Los baños de cianuros pueden ser clasificados en tres categorías: Strike, Rochelle y de alta eficiencia.

TIPO DE BAÑO	STRIKE g/l	ROCHELLE		ALTA EFICIENCIA	
		típico	límites	típico	límites
		g/l	g/l	g/l	g/l
Cu CN	15	26	19-45	75	49-127
Na CN	23	35	26-53	93	62-154
o KCN	-	-	-	115	76-178
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15	30	15-60	-	-
Na OH	-	-	-	30	27-37
o KOH	-	-	-	42	31-52
Sal de Rochelle (KNaC <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	-	45	30-60	opcional	

Tabla No.1.4: Diferentes formulaciones de baños de cianuros.

El baño Strike es aquel que inicia un recubrimiento en el metal base y tendrá influencia en capas posteriormente aplicadas. Entre sus factores, se tiene que la corrosión de los ánodos aumenta con la concentración de cianuro libre. Cuando ésta no es suficiente, hay rugosidad en la superficie recubierta, pero al elevarse, la eficiencia del cátodo disminuye resultando depósitos más delgados por unidad de tiempo. La agitación en el baño producirá una composición uniforme, y aumentará la densidad de corriente que es proporcional a la brillantez.

La excelente adhesión de depósitos Strike puede ser atribuida a la

libertad de cianuros combinados con bajo contenido de metal. Los aditivos generalmente no son usados en estos electrolitos. El agregar en algunas ocasiones carbonato de sodio, (aproximadamente 15g/l) mejora la tersura del depósito, pero también disminuye el p.H..

Un complejo es la combinación que tiene la fórmula química de un compuesto doble pero que no resultan las reacciones propias del mismo por que las dos clases de iones en vez de conservar su individualidad se han fundido en un nuevo ión complejo.

La sal de Rochelle, que es un tartrato doble de sodio y de potasio forma un ión complejo de cobre que permite una buena corrosión del ánodo, con un contenido más bajo de cianuro liberado y produce eficiencias catódicas a densidades elevadas. En general, los depósitos son más brillantes que en los baños ácidos. Comparando los pesos de los depósitos se aprecia que un rendimiento del 50% de corriente suministrará un depósito igual del baño ácido con un rendimiento de casi el 100%. La sal de Rochelle a la larga experimenta una pérdida considerable, pero mediante análisis químico de la solución, puede ser repuesta periódicamente; desde luego, si se tiene idea del valor de esta pérdida, el análisis químico es omitido. Un aumento en la densidad de corriente, o la presencia de plomo causará un aumento en los esfuerzos de los recubrimientos.

Se llaman baños de cobre de alta eficiencia a los formulados y operados en condiciones que proporcionan una eficiencia en el ánodo y cátodo del 100%. La velocidad de deposición es elevada en comparación con la de cianuros Strike, o baños de Rochelle. Con este tipo de baño se obtiene el espesor deseado relativamente rápido y tiene prioridad la brillantez. Se ha demostrado que los depósitos de cobre de cianuro de

alta eficiencia pueden ofrecer una buena protección como recubrimiento inicial. Las características de este depósito tienen un profundo efecto principalmente en la resistencia a la corrosión.

Las altas densidades de corriente y la alta eficiencia del cátodo en este tipo de baño, son principalmente el resultado de alto contenido de metal en el recubrimiento, mayor brillantez y la solución resiste más con la concentración de carbonatos. Cuando la agitación es a través de aire y en condiciones de trabajo, se alarga la vida de la solución. Otra forma para retardar la descomposición es usar sales de potasio. Sin embargo, cuando tiene más prioridad el costo que la velocidad de deposición, entonces se emplearán sales de sodio. Los baños de cianuro de sodio y potasio que operan al 100% es de suponer que no tendrán buen poder de penetración. La distribución de metal sobre las partes recubiertas en el baño es buena; la razón es que la elevada concentración de sales y las altas temperaturas mejoran la conductividad y reducen la diferencia en densidad de corriente sobre protuberancias en la superficie.

### 3.5. Propiedades en depósitos decorativos

#### 3.5.1. Poder de penetración

Es una de las más importantes propiedades, que consiste en la facilidad que tenga el electrolito de producir depósitos de espesor uniforme sobre superficies irregulares.

Las características que deciden el poder de penetración son:

- a) La distancia entre los electrodos.
- b) Densidad de corriente sobre áreas localizadas de una superficie irregular.

El poder de penetración mejora si hay variación del potencial catódico con la densidad de corriente como se muestra en la figura 1.7:

Densidad de corriente ( $\text{amp}/\text{dm}^2$ )

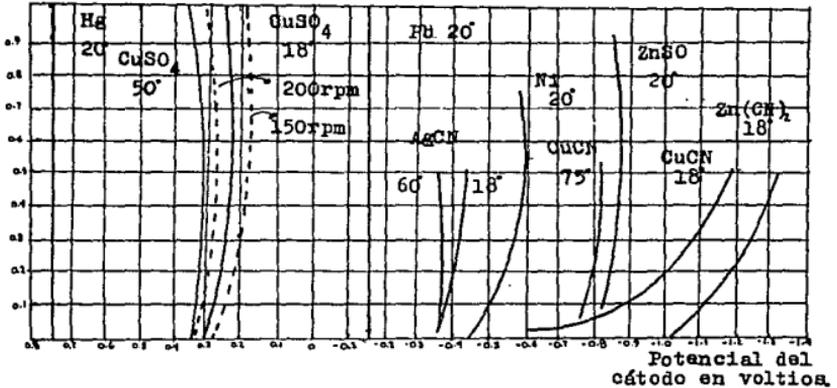


Fig No.1.7: Curvas típicas de polarización catódica.

Mientras que en los baños ácidos con sulfatos, cloruros y flouboratos, poseen pobre poder de penetración porque la eficiencia de corriente está cerca del 100%, tanto en altas como en bajas densidades. La mayoría de las sales conductoras y de sustancias que aumentan la polarización del cátodo tienden a mejorar la penetración. Las soluciones de cianuros penetran bien. los depositos obtenidos son muy regulares en peso, hay uniformidad en los depósitos sin interesar la distancia del ánodo.

### 3.5.2. Estructura de los depósitos

Los metales depositados electrolíticamente están formados por cristales e integrados por un gran número de unidades. El tipo de estructura que tenga el recubrimiento depende de la cantidad de núcleos formados o del crecimiento en los cristales existentes, ya que la mayor formación de los núcleos dará como resultado depósitos de grano más fino que contienen más cristales pequeños; mientras que el crecimiento de cristales, da por consiguiente pocos cristales pero grandes. La estructura de los depósitos se puede cambiar:

- a) Alterando las condiciones del baño y/o cambiando las condiciones del depósito, tales como densidad de corriente.
- b) Grado o nivel de agitación.
- c) Temperatura.

### 3.5.3. Propiedades mecánicas

Los recubrimientos se aplican fundamentalmente para la resistencia contra la corrosión. No obstante en otras aplicaciones se necesitan ciertas propiedades metalúrgicas. Un resumen de las propiedades se da en la tabla No.1.5. Estos valores ofrecen ordenes de magnitud, ya que según sean las condiciones de la electrodeposición, será el depósito y su espesor total.

CARGA DE ROTURA (Kg/mm <sup>2</sup> )	DEFORMACION ( % )	DUREZA (100g Knoop)	TENSIONES INTERNAS (Kg/mm <sup>2</sup> )
10 - 40	2 - 40	35 - 190	20 - 50

Tabla No.1.5 : Propiedades mecánicas de un depósito de cobre.

### 3.5.3.1. Dureza

Un metal duro admite mejor pulimiento que uno blando, por lo que cada metal tiene un tratamiento específico. En general, con el pulido o esmerilado de una superficie metálica, suele romperse los cristales convirtiéndose en una capa de grano fino, que es más débil que la original.

La reacción a una presión determinada ejercida sobre un recubrimiento, depende de la composición de la estructura que está relacionada con la composición de baños y condiciones de operación. Sin embargo, todos los métodos para medir la dureza de recubrimientos delgados, se ven influenciados por la dureza del metal base. Debido a esto, es costumbre hacer medidas de dureza, sobre recubrimientos relativamente gruesos, las propiedades de los cuales no son necesariamente las mismas de los depósitos usualmente delgados. Las pruebas de la dureza mediante rayado pueden conducir a resultados bastante significativos, especialmente en superficies duras siempre y cuando no penetre todo el recubrimiento.

### 3.5.4. Características del revestimiento

La función de los electrodepósitos, por su misma estructura, es la de cambiar y mejorar las propiedades superficiales de un sustrato entre las que se encuentran:

#### 3.5.4.1. Espesor

El espesor de un depósito dependerá de los fines a que se destine el objeto tratado ó de su recubrimiento posterior. Las películas decorativas tienen frecuentemente un espesor de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  m, porque

las condiciones corrosivas en que se encuentran son suaves, por ejemplo oxidación atmosférica.

El aspecto uniforme dependerá también de la propia disposición y espacio adecuado de las piezas que se van a cubrir.

#### 3.5.4.2. Adherencia:

Nuestra inclinación es hacia aquellos depósitos que forman películas para uso decorativo. Estos recubrimientos deben adherirse firmemente al metal y tener la consistencia necesaria del producto acabado.

"...La adherencia es la propiedad de un depósito de permanecer ligado a la superficie sobre la que se ha depositado a pesar de los esfuerzos hechos por separarlos." (5).

Cuando no existe adhesión los depósitos se desprenden al aplicarse cierta resistencia a la tensión como resultado de diferencias mecánicas o cambios de temperatura, provocado por:

- 1.- Material extraño incorporado al depósito.
- 2.- La existencia de una capa débil en la superficie del metal base.
- 3.- Tensiones presentes en el metal depositado.

Los depósitos se adhieren con más tenacidad a las superficies irregulares debido a la mayor oportunidad de anclaje físico que éstas proporcionan. La aplicación de agentes humectantes evita la porosidad de los depósitos y disminuye la tensión superficial, dando como consecuencia un marcado descenso en la formación de burbujas de hidrógeno que se pegan en la superficie metálica resultando una mejor adherencia.

### 3.5.4.3. Porosidad

la importancia de la porosidad de los recubrimientos depende de la relación electroquímica entre el metal de recubrimiento y el metal base. La formación de poros o picaduras en los depósitos, suele asociarse generalmente con la adherencia en la superficie catódica de burbujas de gas o partículas suspendidas. Es esencial que el metal se deposite en forma densa y compacta. Si el baño electrolítico está diluido, pero sin agitación, la distribución de iones metálicos en la superficie catódica que está en contacto con la solución, no es uniforme; por lo tanto se consigue un depósito metálico con poros y vacíos.

### 3.5.4.4. Resistencia a la corrosión

Si el metal de recubrimiento es electropositivo o catódico con respecto al metal base, por ejemplo, sustrato: hojalata y como recubrimiento: cobre, es preciso que las cubiertas que forman carezcan de poros si se desea evitar la corrosión. Por regla general los recubrimientos de cobre se aplican para otros fines muy distintos a la protección contra la corrosión, en muchos casos se prefiere el cobre debido principalmente a sus propiedades estéticas, térmicas y eléctricas favorables, pero no por que tenga características protectoras.

Cuando el cobre se expone al aire en atmósferas de humedad relativamente baja, se empaña fácilmente por un proceso en el que la ganancia del peso en función del tiempo se expresa por una relación parabólica v. por tanto, tienden a dar mayor protección cuanto mayor sea el espesor de la capa de óxido. Si la humedad es elevada se registra corrosión de picadura generalmente en piezas de acero. En el caso de los recubrimientos exentos de poros la película de empañado poco

agradable que se forma en condiciones de exposición a los agentes atmosféricos. se sustituye, en el transcurso del tiempo por una pátina verde que es característica de las superficies de cobre sometidas a estas condiciones.

#### 3.5.4.5. Brillantez

Para poder determinar cuantitativamente el brillo de una superficie metálica, cualquiera que haya sido el procedimiento implicado, se usan diversos instrumentos basados en procedimientos físicos, ya que la simple evaluación del brillo por la observación visual tiene un carácter marcadamente subjetivo y posee únicamente valor orientado.

Según la literatura los agentes de adición recomendados para soluciones ácidas de cobre son: tiurea, melaza o productos sulfonados de los compuestos. Estos aditivos dan lugar a la formación de depósitos brillantes, sin perjudicar la ductilidad o la sencillez de la operación. Con ésto se evita la operación de bruñido. La brillantez de los depósitos está relacionada con el perfeccionamiento de las orientaciones de los cristales del metal depositado.

#### 3.6. Pruebas para un cobrizado en general

Un recubrimiento se utiliza de acuerdo a las propiedades que se desean tener. Las principales propiedades que determinan el valor de un recubrimiento metálico para un propósito dado son: su espesor, su adherencia, protección que proporciona contra la corrosión, la abrasión y en particular en un depósito para ornato, el color y el lustre.

### 3.6.1. Prueba de adherencia

Después de que la muestra sea recubierta se comprueba la bondad de la adherencia por medio de su aspecto físico y pruebas físicas.

Aspectos físicos.- El aspecto de la muestra cobrizada puede ser granuloso y opaco o fino y brillante. Cuando el aspecto es granuloso y opaco no se tiene buena adherencia, en contraste si el aspecto es fino y brillante cumple con buena adherencia.

#### 3.6.1.1. Cinta adhesiva

La cinta se pega a la muestra y se vuelve a despegar, si la adherencia es buena, cuando se despega la cinta no se desprenden partículas del recubrimiento; y si al despegar la cinta se desprenden con ésta partículas del recubrimiento, entonces la adherencia que se obtiene es no satisfactoria.

#### 3.6.1.2. Doblado a 90°

La muestra se dobla a 90°, quedando así en escuadra, entonces se observa lo que pasa en la línea del doble: puede suceder que el recubrimiento se desprenda parcialmente o que permanezca intacto, entonces se tiene nula, regular o excelente adherencia: dependiendo del grado de desprendimiento.

#### 3.6.1.3. Bruído

Con un elemento punzo-cortante se fricciona la muestra, se tiene buena adherencia si el recubrimiento solamente se raya; por el contrario, si éste se desprende por zonas, no es satisfactoria la prueba.

### 3.6.2. Prueba de espesor

La figura No.1.6 ayuda a dar una idea del espesor de un cobrizado en general, (está representada en la página No.27, de ésta tesis).

### 3.6.3. Prueba de porosidad

La prueba de agua caliente detecta la porosidad de los depósitos de estaño sobre hierro. Depende de la inmersión de la muestra limpia en agua destilada con un p.H. entre 4,5 y 7 a una temperatura entre 95 y 100°C, durante seis horas, las manchas de orín aparecerán en cualquier punto, lo que hace resaltar los poros sobre el metal base.

### 3.6.4. Prueba de dureza

Los ensayos de dureza tienen que ser de tal manera que no se penetre al metal base y su influencia sea mínima. Es costumbre decir que para que una superficie resista al desgaste, se necesita que sea dura. Sin embargo, hay diferentes tipos de dureza para soportar diferentes clases de servicios: Brinell y Vickers, cada una con su respectivo método.

### 3.6.5. Prueba de lustre y brillantez

Los recubrimientos metálicos son ampliamente empleados por la protección que dan al metal base y lustre en la superficie, aunque a veces un uso restringido a la intemperie hace que pierdan su brillo.

Es comparativamente más sencillo para el común de las personas, aceptar que de dos superficies similares, una es más brillante que la otra, pero no que una superficie de oro sea más brillante que otra de cromo. Es también más difícil de diseñar un método o una especificación para asegurar un lustre alto y uniforme de artículos recubiertos por medios electrolíticos o catalíticos.

Frecuentemente se conocen métodos para medir la brillantez, uno de ellos consiste en indicar la cantidad de luz que refleja la pieza recubierta; sin embargo, estos métodos no son aplicables para el control o la inspección de artículos a recubrir. Para una inspección general, el método más adecuado es el empírico de observadores especializados, el que por otra parte es muy difícil hacer encajar en cualquier especificación.

II

COBRIZADO QUIMICO

1. Conceptos fundamentales

1.1 Cobrizado químico

La invención de recubrir metales químicamente se inicia accidentalmente en 1946 por Brenner y Riddel. Este singular método consiste en la deposición en un metal sobre un sustrato por medio de una simple inmersión en una solución acuosa apropiada a temperatura conveniente. Un agente reductor abastece los electrones para reducir iones metálicos por medio de la ecuación siguiente:



Mediante este proceso se ha logrado depositar materiales tales como: cobalto, cobre, cromo, paladio, níquel, etc., aunque sólo se ha llevado a producción industrial el níquel y en menor escala el cobalto y el cobre. De entre ellos, en el depósito de cobre se han desarrollado métodos que varían continuamente con el propósito de conocer requerimientos tecnológicos para lograr una óptima condición de recubrimientos como base para capas posteriores y para la fabricación de tablillas de circuitos impresos.

La deposición química es denominada también como " Electroless ", no electrolítico o químico, esta última variante es la que se emplea a lo

largo de este trabajo.

## 1.2. Constituyentes de una solución para llevar a cabo la deposición química

Para efectuar la deposición electrolítica del metal se requiere corriente continua que lleve a cabo la reducción de iones, en el caso del cobre, a cobre sobre el cátodo; en cambio, en el proceso químico autocatalítico, la reducción se logra empleando sustancias químicas reductoras. Así pues para una deposición química en un metal, normalmente se requiere:

- a) Un agente reductor.- Es el que provoca la reducción, el comunmente usado en un cobrizado es formaldehído, que en un medio alcalino oxida facilmente a ácido fórmico.
- b) Una sal que suministre el metal a depositar.
- c) Agua.
- d) Temperatura adecuada.
- e) Agentes complejantes.-Sustancias orgánicas que forman iones con los metales existentes, y cuando estos iones se descargan en el cátodo, el material orgánico se incluye automáticamente en el depósito.
- f) Estabilizadores y aceleradores.
- g) Superficie catalítica.- Es el lugar de encuentro para los reactantes y promueve su unión. Frecuentemente el sustrato metálico es el propio catalizador. pues al mismo tiempo que provee energía para acelerar la reacción química sin modificar el material de balance actúa como electrodo donde se realiza la reacción electrodinámica.

Por lo que respecta a los procesos químicos para recubrir, industrialmente se han instalado va en varios países: Estados Unidos, Unión Soviética, parte oeste de la República Alemana, etc.. En México

se efectúan niquelados químicos incipientemente a nivel industrial.

Entre los principales factores que se deben tener en cuenta para la operación adecuada de un sistema industrial es:

- a) La regeneración oportuna de la solución empleada para depositar.
- b) Control de las operaciones de filtración.
- c) Elección de materiales de construcción para los equipos, de manera que eviten la penetración de las sustancias químicas en ellos.
- d) Los equipos utilizados en las operaciones anteriores y posteriores a la etapa de recubrimiento son semejantes a los empleados para un proceso electrolítico. Sin embargo, el tanque de recubrimientos requiere de cualidades específicas (en el caso de un cobrizado químico pueden ser usados de plástico, como polietileno o polipropileno).
- e) Tener un modo de calentar apropiado.

La figura No.2.1 muestra el ejemplo de un diagrama de flujo de un proceso europeo (alemán) de niquelado químico.

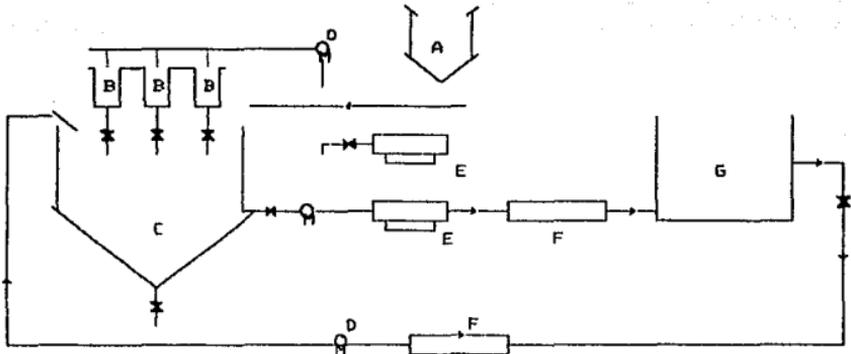


Fig. No.2.1: Instalación de níquelado químico por método Kanigen.

- A.- Tanque para preparación de las sustancias químicas
- B.- Tanques para dosificación de sustancias químicas
- C.- Tanque para regeneración de baño
- D.- Bomba
- E.- Filtro
- F.- Intercambiador
- G.- Tanque para proceso Ni quel Kanigen

### 1.3. Potencial mixto

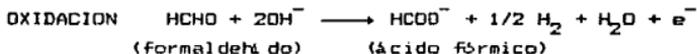
En la deposición química de los metales, en términos electroquímicos se dan dos procesos parciales: reducción de los iones del metal y la oxidación de un agente reductor. Cada una de estas reacciones establece su propio potencial de equilibrio simultáneamente y en sus respectivas áreas catódica y anódica. Estos procesos parciales adquieren un determinado potencial resultante que es llamado potencial mixto.

El potencial mixto varía de acuerdo con el tipo de agentes complejantes que se utilicen y con la concentración de reactantes. Desde el momento en que el objeto metálico entra en contacto con la solución las áreas catódicas y anódicas son parte de una misma pieza en las cuales se da un flujo de electrones inestable con el tiempo, (período de inducción) hasta alcanzar el potencial mixto (estado permanente). En esta etapa ocurre la deposición del metal.

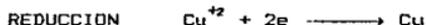
### 1.4. Reacciones en el cobrizado

La deposición del cobre por medio químico puede considerarse como una reacción de oxidación del agente reductor (reacción anódica) donde generalmente se usa formaldehído:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



juntas estas dos mitades de reacciones producirán el proceso de cobrizado químico:



la cual toma lugar en un sólo electrodo bajo un potencial mixto.

## 2. Diversos parámetros en baños químicos

En los depósitos sin corriente, las dificultades de encontrar soluciones convenientes son tales que se ha sacrificado una gran cantidad de control en el proceso. Para asegurarse de que ocurre la reducción en la superficie del sustrato y se obtengan resultados satisfactorios, es necesario considerar el efecto de diferentes parámetros que se mencionan a continuación.

### 2.1. Estabilidad del baño

Cuando se produce la deposición de cobre sobre la superficie catalítica hay una reacción competitiva, esto es, que al mismo tiempo que se deposita cobre en la pieza, también se forman partículas de óxido en dicho cobrizado, las partículas descomponen la solución y forman polvo de cobre. Este fenómeno indeseable puede controlarse por agitación. Ciertas sustancias en pequeñas concentraciones añadidas al baño pueden dar resultados efectivos por ejemplo: tiourea, cianuro o pentóxido de vanadio, etc., que probablemente retarden la tendencia de formar partículas de óxido cuproso. El carbonato adicionado a un baño que contenga tartrato mejora la estabilidad de la solución.

## 2.2. Efecto de diferentes factores en baños químicos

### 2.2.1. Filtración

En baños expuestos a la atmósfera puede iniciarse una descomposición por lo que es recomendable una filtración continua. En la filtración de aire por agitación, uno de los métodos para estabilizar los baños de cobrizado químico es adicionando de 40 a 250 gramos por cada litro de solución que contenga el baño.

### 2.2.2. Agitación

La agitación debe ser lo más homogénea posible, cuando este proceso es vigoroso tiende a formar burbujas de gas inertes a través del baño, teniendo el efecto de hacer inestable la solución. Por otro lado, la carencia de agitación produce diferencias de espesores significativos, sobre todo en piezas de geometría complicada (o en huecos), desigualdad de adherencia del depósito y aparición de manchas que da diferente coloración en la capa depositada.

### 2.2.3. Temperatura

La variación de temperatura afecta la cinética de la reacción, si aumenta, el tiempo de la deposición será menor, pero también aumentará la tendencia a la descomposición.

Generalmente en los datos disponibles en la literatura, se manejan temperaturas de 25 a 35 °C. En el cobrizado del zinc se da la aparición de burbujas arriba de los 30 °C. Para los baños que trabajan a temperaturas mayores de la ambiente, es necesario tener precauciones con el objeto de que la estabilidad permanezca. La adición de cianuro de sodio y el aumento de temperatura (60 - 75 °C) disminuye la densidad de burbujas de gas atrapadas en el sustrato con lo que mejora la

ductilidad del depósito.

El control de la temperatura puede llevarse a cabo utilizando el "baño maría".

#### 2.2.4. Agentes de adición

Se trata de diversas sustancias que sin ser necesariamente ingredientes básicos se añaden en pequeñas cantidades a los baños con el fin de producir un cambio benéfico en la naturaleza del depósito; por ejemplo, para mejorar la ductilidad se añade de 0.003 a 0.5 g/l de cianuro de sodio, pentóxido de vanadio 0.01 g/l y arsenito de sodio. Uno de los aditivos que mejoran en realidad la velocidad de deposición de cobre y la estabilidad de la solución es el ferrocianuro de potasio.

### 2.3. Propiedades en los baños químicos

#### 2.3.1. Influencia del p.H.

El p.H. deberá calcularse con cuidado para obtener un poder de reducción óptimo y con ello las máximas velocidades de deposición. Al mismo tiempo son necesarios aditivos para prevenir la formación de lodos y apartar los iones metálicos intermedios. La fuerza reductora del formaldehído se debe a la alcalinidad de los baños, los cuales operan entre un p.H. de 11 y 13, logrado mediante el empleo de hidróxido de sodio. El cálculo de la concentración del formaldehído y del hidróxido son graficados como función del p.H. en la figura No.2.2, donde se puede observar que debido a que el p.H. es proporcional a la velocidad de recubrimientos se tiene que un máximo para la velocidad de deposición se da en la vecindad de un p.H. de 12.8 y que puede predecirse cuando las curvas empiezan a converger rápidamente en ese punto. El efecto es que el p.H. aumenta conforme lo hace la concentración de

hidróxido; en tanto la curva del formaldehído tiende a permanecer constante para una concentración de 0.4 molar.

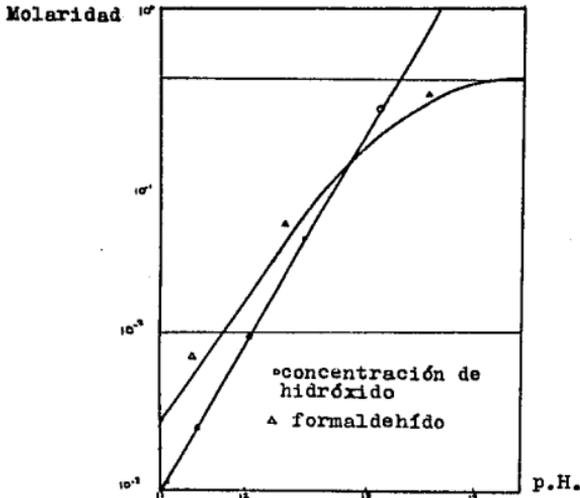


Fig. No.2.2: Cálculo de la concentración de formaldehído e hidróxido como función de el p.H.

### 2.3.2. Presencia del hidrógeno

Durante la deposición de cobre es frecuente que el recubrimiento vaya acompañado del simultáneo revestimiento de hidrógeno gaseoso. La presencia de alta densidad de burbujas que contienen hidrógeno disminuye la ductilidad. El hidrógeno en los cobrizados químicos existe en dos formas diferentes: difusible y residual. El hidrógeno difusible consiste de hidrógeno gaseoso o molecular que escapa completamente del metal base, y el residual es el que queda en el sustrato, generalmente en los límites de grano, afectando la estructura del mismo.

La figura No. 2.3 muestra como grandes burbujas son formadas en los límites de grano para un cobrizado químico.

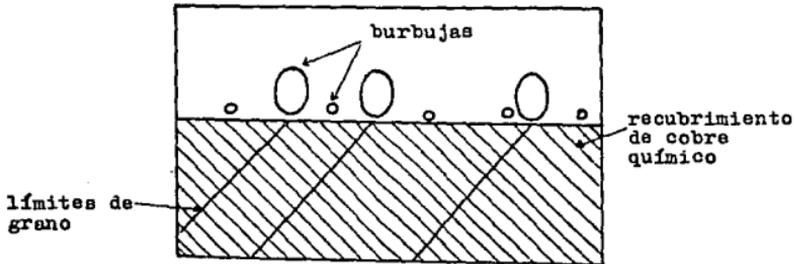


Fig. No.2.3: Burbujas de hidrógeno distribuidos sobre la superficie de un depósito de cobre.

### 2.3.3. Concentración del ión metálico

Cuando principia un recubrimiento químico, los iones metálicos presentan diferente comportamiento a través del tiempo. La velocidad inicial de deposición es independiente de la concentración de cobre, pero varía con la concentración de formaldehído. Lo contrario sucede hacia el final (cuando se establece el potencial mixto) del recubrimiento químico. Reduciendo la concentración del ión metálico en el baño, disminuye la tendencia a la descomposición con una disminución en la cantidad depositada.

## 2.4. Preparación superficial

La preparación superficial de la pieza sigue los mismos procedimientos que para un cobrizado electrolítico, a menos que el sustrato no sea catalítico.

### 2.4.1. Sustratos no catalíticos

Los sustratos no catalíticos, esto es, los metales más nobles que el cobre no pueden recibir un recubrimiento rápido por inmersión en una solución ácida (previa al cobrizado), por que son relativamente estables en este tipo de atmósferas. El problema para obtener un recubrimiento metálico adherente, en materiales no conductores por cobrizado químico (o electrolítico) está en los tratamientos anteriores de "sensibilización" con cloruro estañoso ( $\text{Sn Cl}_2$ ) que permite el "agarre" del depósito. Es necesario que la muestra reciba un tratamiento de activación inmediatamente antes del cobrizado químico para que la superficie absorba iones metálicos que actúan como catalizadores, frecuentemente es utilizado el cloruro de paladio ( $\text{Pd Cl}_2$ ) obteniéndose la siguiente reacción:



Esto significa que los iones estañosos proveen electrones los cuales absorben iones de paladio.

Para el trabajo que nos ocupa, no es recomendable el pulido a espejo de las muestras en ninguna de las superficies, por que presenta mayor susceptibilidad a la formación de burbujas (presumiblemente de hidrógeno).

### 3. Baños químicos y caracter de recubrimiento

Cahill fué el primero en proponer la reducción de cobre con formaldehído explicando la función de cada uno de los constituyentes como sigue:

Sulfato cúprico pentahidratado.-

Es la fuente de abastecimiento más usada del ión metálico de cobre para la preparación de diferentes tipos de soluciones.

Tartrato sodopotásico (sal de Rochelle).-

Su función es complejar el ión de cobre para prevenir su precipitación en forma de óxido cúprico.

Formaldehído.-

Es el agente reductor, pero su uso requiere ciertas precauciones, el incremento de su concentración hace inestable el baño.

Hidróxido de sodio.-

Se usa para conferir el carácter alcalino de la solución para que el agente reductor desempeñe su función satisfactoriamente.

Carbonato de sodio.-

Desempeña la función de agente complejante primario, algunos lo consideran como estabilizador.

Por más que se estimen variables y componentes básicos para un cobrizado químico, los requerimientos de ciertas características en el recubrimiento han originado modificaciones de variables y reemplazos así como eliminación y sustitución de dichos constituyentes para tener resultados favorables..

### 3.1. Tipos de baños para cobrizado químico

#### 3.1.1. Baño de While Cahill

Un ejemplo típico de una composición para cobrizar es propuesta por While Cahill, y está representada en la tabla No.2.1.

Sulfato cúprico	30 g/l
Carbonato de sodio	30 g/l
Tartrato sodopotásico	100 g/l
Hidróxido de sodio	50 g/l
Formaldehído (37%)	30ml/l
Temperatura	35 <sup>o</sup> C
Tiempo	1 minuto
p.H.	11

Tabla No.2.1: Constituyentes de un baño típico para cobrizado químico.

Por lo regular en todos los cobrizados químicos se utiliza como agente reductor el formaldehído o sus derivados. La desventaja de la solución para cobrizar sin corriente eléctrica, es la vida corta de ésta, en virtud de que se descompone espontáneamente teniendo un tiempo de vida media de 7 a 8 horas aproximadamente. Tal descomposición se debe a la presencia del agente reductor y a la de núcleos catalíticos. Una vez iniciada dicha descomposición seguirá por si sola hasta agotar la solución, muchas veces es violenta, genera vapor tóxico y a medida que aumenta la temperatura se desprenden gases y aparecen grumos.

### 3.1.2. Baño de cloruro de guanidina

Otro tipo de baño para cobrizar se representa en la tabla No.2.2:

CuSO <sub>4</sub>	0.0055 M
Tartrato sodopotásico	0.24 M
Paraformaldehído	0.47 M
NaOH	para dar un p.H.de 12.5.
Tiempo	1 hora.

Tabla No. 2.2: Constituyentes para un cobrizado químico usando cloruro de guanidina.

La solución de cobre electroquímico es modificado por la adición de cloruro de guanidina (guanidine hydrochloride), que es un monácido base equivalente al hidróxido de sodio. El cloruro de guanidina es un medio en la síntesis de sustancias farmacéuticas. Cuando esta sustancia es agregada en cantidades menores a 15 mg/l. se presenta un aumento en la capa depositada, excediendo a 15mg/l de cloruro de guanadina el espesor del recubrimiento permanece estable.

La estructura del deposito llega a ser rugosa y porosa simultaneamente a medida que la película crece. La composición del baño contiene más impurezas que un baño electrolítico, pero el potencial mixto cambia a un valor más negativo y favorece la oxidación del formaldehído. Desde el punto de vista cinético y termodinámico la presencia de cloruro de guanidina aumenta la velocidad de deposición.

### 3.1.2. Baño de cloruro de guanidina

Otro tipo de baño para cobrizar se representa en la tabla No.2.2:

CuSO <sub>4</sub>	0.0055 M
Tartrato sodopotásico	0.24 M
Paraformaldehído	0.47 M
NaOH	para dar un p.H.de 12.5.
Tiempo	1 hora.

Tabla No. 2.2: Constituyentes para un cobrizado químico usando cloruro de guanidina.

La solución de cobre electroquímico es modificado por la adición de cloruro de guanidina (guanidine hydrochloride), que es un monoácido base equivalente al hidróxido de sodio. El cloruro de guanidina es un medio en la síntesis de sustancias farmacéuticas. Cuando esta sustancia es agregada en cantidades menores a 15 mg/l, se presenta un aumento en la capa depositada, excediendo a 15mg/l de cloruro de guanadina el espesor del recubrimiento permanece estable.

La estructura del depósito llega a ser rugosa y porosa simultáneamente a medida que la película crece. La composición del baño contiene más impurezas que un baño electrolítico, pero el potencial mixto cambia a un valor más negativo y favorece la oxidación del formaldehído. Desde el punto de vista cinético y termodinámico la presencia de cloruro de guanidina aumenta la velocidad de deposición.

### 3.1.3. Baño de hipofosfito

Buenos resultados se han obtenido usando como agente reductor el formaldehído o sus derivados. Sin embargo, este tipo de baños genera un vapor tóxico y sólo puede operar a un p.H. de aproximadamente 12.5. Se está empezando a emplear un hipofosfito como reductor en un cobrizado químico lográndose alta estabilidad, no da humos inhalantes durante la operación y puede operar a un bajo p.H.. En la tabla No.2.3 se muestran sus constituyentes.

Sulfato de cobre	0.024 M
Sulfato de níquel	0.002 M
Acido bórico	0.5 M
Hipofosfito de sodio	0.27 M
Citrato de sodio	0.052 M
Tartrato sodopotásico	0.052 M
Oxalato	0.1 M
Glicina	0.1 M

Tabla No. 2.3: Constituyentes de un cobrizado químico utilizando hipofosfito.

Cuando se usa esta sustancia no se puede catalizar de forma semejante la oxidación de hipofosfito; el mecanismo de la reacción es diferente al de los baños que usan formaldehído como agente reductor, por lo que una adecuada cantidad de iones de níquel debe existir junto al reductor hipofosfito para lograr recubrir. Por otro lado, una cierta cantidad de ácido bórico debe ser adicionado simultáneamente para mantener una alta

velocidad de deposición pues aumenta la reducción del ión níquel. La cinética de este baño usa citrato de sodio como agente complejante, pero el mecanismo de la reacción en detalle aún no está claro.

### 3.2. Propiedades del depósito

Las propiedades mecánicas no son muy significativas, cuando los depósitos tienen un espesor muy pequeño. No obstante, algunas veces se requieren depósitos de 2.5 a 25 mm ó más y las propiedades como ductilidad y densidad de corriente pueden ser importantes.

La resistencia a la tracción es casi idéntica a la que presenta un objeto con baño electrolítico ácido de cobre, mientras que la ductilidad es más baja. Respecto a la conductividad es relativamente igual a la de un depósito electrolítico. Pero en todos los casos hay que considerar que la topografía del sustrato, la temperatura del baño, agentes aditivos, y la velocidad de deposición son las variables que afectan el carácter de los depósitos, por ejemplo la ductilidad mejora aumentando la temperatura y disminuyendo la cantidad depositada.

Textura: Hasta el momento no hay teoría aceptada sobre el mecanismo de la formación de la textura. En algunos casos los aditivos determinan la orientación del cristal por lo que controlan la textura del cobrizado químico. La dependencia del acabado radica en la naturaleza del sustrato y la composición.

#### 3.2.1. Estructura del depósito

El tamaño de grano es un importante factor que afecta las características físicas de materiales cristalinos así como la dureza. Aunque no hay una relación conocida entre la ductilidad y el tamaño de

grano; puede suponerse que la disminución del tamaño de grano bajará la ductilidad en vista del efecto de las burbujas de hidrógeno en los límites de grano.

Desarrollos sobre la orientación de los cristales y estudios microscópicos demuestran que los depósitos policristalinos en cobrizados químicos son rugosos y porosos.

### 3.3. Aplicaciones

Como de los baños químicos el más conocido y desarrollado es el de níquel, la literatura destaca sus aplicaciones, las cuales se juzga conveniente mencionar, pues hay que tomar en cuenta que en depósitos electrolíticos, previo a un recubrimiento de níquel y/o cromo va una capa de cobre; por lo que pueden surgir ciertas aplicaciones del cobrizado químico.

Los recubrimientos químicos en general son útiles para recubrir en el interior de superficies de cilindros, tubos, y otros artículos con superficies cóncavas y geometrías complejas. Los tanques de los carros (pipas) son revestidos en el interior con níquel por medio de una adaptación electroquímica. (va que no se utiliza el mismo equipo que para los baños comunes) entonces aumenta la utilidad y la vida del tanque cuando éste contiene soluciones corrosivas. Los pistones de aluminio son cubiertos posteriormente para proteger las muescas del anillo del pistón, las superficies internas de cuerpos de válvulas son cubiertas con níquel sobre una base comercial. Por lo tanto sus aplicaciones están en todas aquellas partes que no pueden ser cubiertas electrolíticamente con una aceptable uniformidad en el espesor.

El uso de un cobrizado químico se ha desarrollado en la fabricación

de paredes conductoras y circuitos impresos debido a un espesor uniforme. Así mismo este tipo de recubrimiento con cobre se puede emplear en recubrimientos decorativos para piezas artesanales metálicas.

III

DESCRIPCION DE LA EXPERIMENTACION REALIZADA

1. Planteamiento del problema

En el mercado hay una gran variedad de artesanías y piezas decorativas de cobre. No obstante, en algunas ocasiones el cobre no cumple con ciertas propiedades que ayudarían al propósito decorativo, por ejemplo: la pieza mantiene un aspecto agradable por un período de tiempo muy corto por lo que sería deseable que el objeto se encontrara libre de manchas de velo. Otra cuestión es: Las figuras de cobre cuentan con diversos tipos de geometría, No obstante, su acabado puede ser hasta cierto punto "tosco", pues el material no tiene la suficiente maleabilidad para dar detalles finos y pequeñas características que harían más curiosa la pieza, mejorando su apariencia.

El hecho de que el objeto decorativo sea 100% de cobre, implica un precio considerable, sobre todo si la figura es de una área o espesor significativo, aunque finalmente la función que desempeñara sería solamente cuestión de estética. Estas situaciones conducen a intentar en este trabajo cobrizados sobre piezas de ornato y de materiales como hojalata, zinalco, y pewter a fin de vislumbrar las posibilidades de su aplicación.

## 2. Descripción de los materiales a cobrizar

### 2.1. Hojalata

La hojalata es una chapa fina de acero extradulce, (baja en carbono) cubierta con una capa adherente de estaño, es una lámina muy suave y maleable, además de ser muy comercial y de bajo precio.

De este material se seleccionaron diversas figuras, unas con lustre otras opacas, y con diferente geometría, como se muestran en las figuras No.3.1 y 3.2, en las que se representa un candelero y una regadera pequeña utilizada algunas veces como florero. Ambas tienen un aspecto brillante, el costo de la primera pieza varía de \$500 a \$1000 cada una, y para la regadera el precio es de \$1000 a \$2000 cada pieza. Las figuras que se eligieron estuvieron libres de manchas de óxido y lacas.

Ninguna pieza adquirida de hojalata se le efectuó pulido, ya que perderían sus detalles. Así pues estaban listas para llevar al taller a cobrizar por medios electrolíticos. El lavado previo que necesitan los metales para recubrirse, los mismos talleres se encargan de realizarlo.

En la tabla No.3.1 se describen las figuras a cobrizar con sus respectivas características.

Cabe aclarar que para seleccionar todas las piezas a cobrizar también se estimó que figuras similares en tamaño y forma existieran en el mercado pero de cobre.



Fig.No.3.1 : Candelero de hojalata

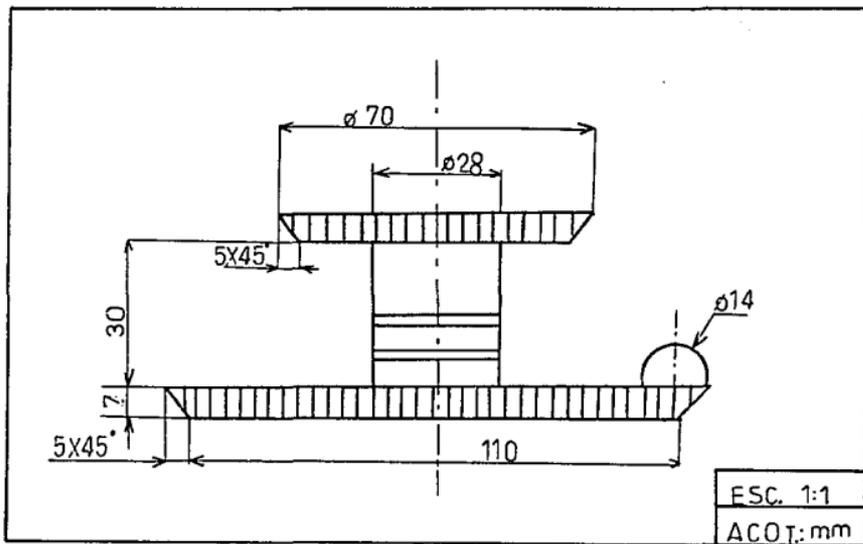
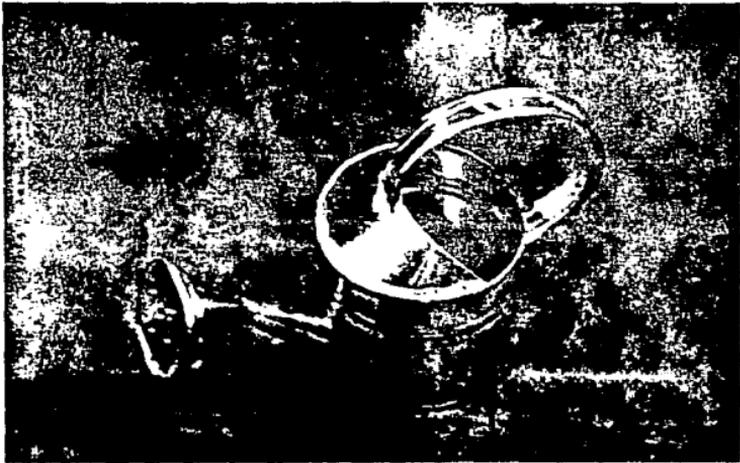


FIG. 3 2 DIMENSIONES DE CANDELERO DE HOJALATA



**Fig. No. 3.3: Regadera de hojalata**

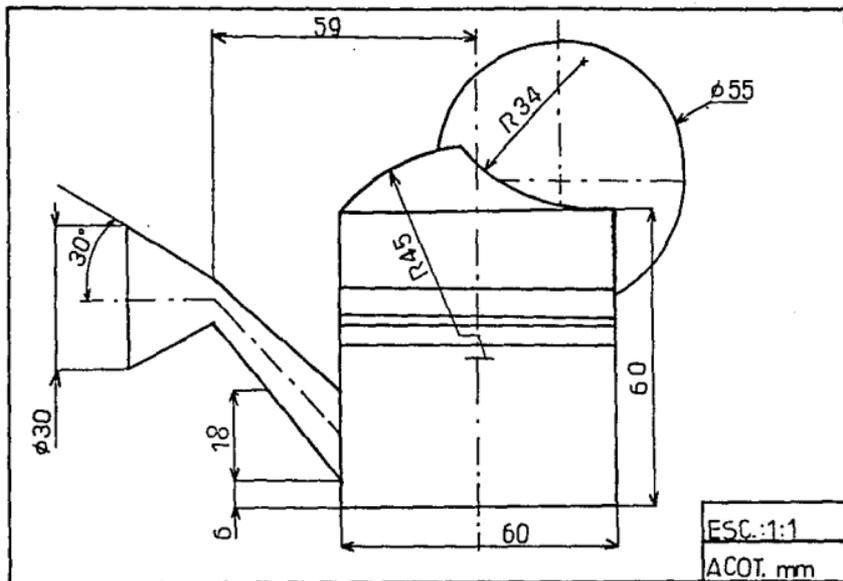


FIG 3.4: DIMENSIONES DE UNA REGADERA DE HOJALATA

No. de PZAS.	DESIGNACION	MATERIAL	AREA EN cm <sup>2</sup>
3	CANDELERO LUSTRE	HOJALATA 317.68	317.68
3	REGADERA	HOJALATA LUSTRE	359.44
3	TINA	HOJALATA SIN LUSTRE	172.78
3	CUBETA	HOJALATA SIN LUSTRE	100.66
3	CENICERO	PEWTER	109.75
3	PORTA-RETRATO	PEWTER	67.00
3	CANDELERO	PEWTER	62.31
9	MUESTRAS	ZINALCO	11.62

Tabla No. 3.1: Características de las piezas a cobrizar.

## 2.2. Zinalco\* (Zinc-Aluminio-Cobre)

Se trata de un grupo de aleaciones Zinc-Aluminio-Cobre, con alto contenido de aluminio (20 a 30%) que se han empezado a aplicar en una serie de accesorios domésticos y de maquinaria. Tanto desde el punto de vista económico como de propiedades físicas y mecánicas. Estas aleaciones pueden ser, extruidas, laminadas, maquinadas, dobladas, acuchadas, ensambladas por remaches, pernos y soldadura. Debido a que en el mercado no se encuentran figuras de ornato de esta aleación se trabajó sobre las probetas que se representan en la figura No.3.5

Estas piezas fueron pulidas con lija de agua grado 400, 500 y 600, enjuagadas y frotadas con limpiador (alquil aril sulfonato de sodio, sulfato de alcoholes grasos).

\*Marca registrada por la U.N.A.M.

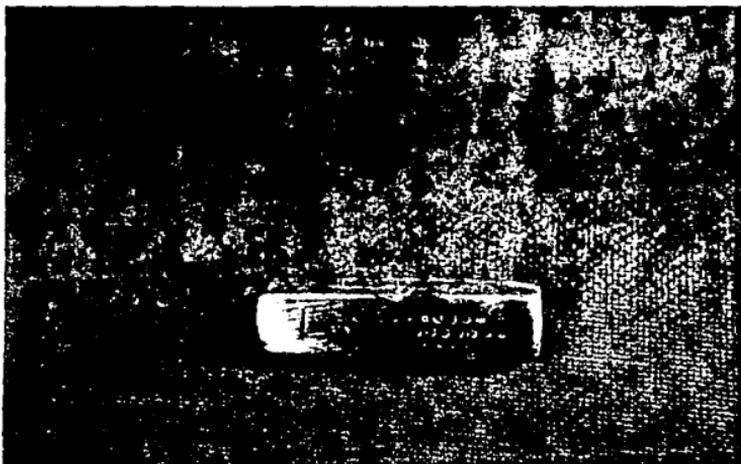


Fig. No.3.5.: Piezas de Zinalco

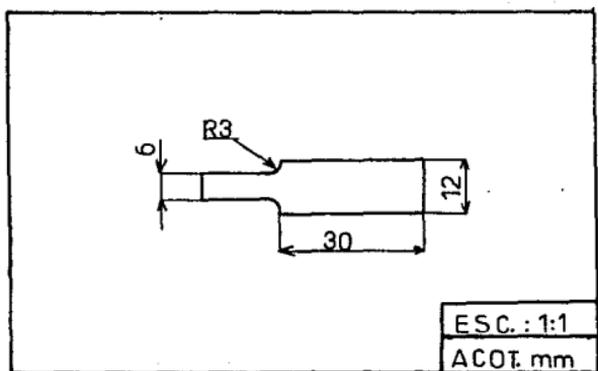


FIG. 3.6: DIMENSIONES DE  
UNA PIEZA DE ZINALCO

### 2.3. Pewter

Literalmente pewter es una palabra de origen francés cuyo significado es peltre. El peltre es una aleación de zinc, plomo y estaño, que generalmente se utilizaba para la fabricación de utensilios de cocina. Después con el avance tecnológico el aluminio vino a sustituirlo, razón por la cual actualmente a figuras de decoración de aluminio o material ferroso brillante se les designa que están elaboradas de pewter. Sin embargo, para quienes trabajan artículos de ornato de alta calidad el pewter es una aleación de 91 % de estaño, 7 % de antimonio y 2 % de plomo o cobre. Esta aleación es de una consistencia adecuada para trabajar figuras y detalles diminutos con calidad.

Ahora bien como la aleación de la que consiste el peltre no es la apropiada para emplearse en piezas de adorno y el material de aluminio requiere un preparado especial en su superficie para un cobrizado electroquímico satisfactorio además de que en el mercado sus artículos decorativos son grandes, sin detalles y de geometría simple, se eligen para cobrizar electrolíticamente figuras de pewter de la composición (Sn, Sb, Pb), como la que se muestra en la figura No.3.7.

Cabe aclarar que aunque el significado de pewter sea peltre en el transcurso de ésta tesis se maneja el término pewter debido a que su composición difiere a la del peltre.



Fig. No. 3.7: Cenicero de pewter

El costo de la pieza fue de \$10,000 , pues no es tan comercial como la hojalata. Estos artículos de ornato más bien se encuentran en casas de prestigio, su color es sate aunque esté laqueado, o en su color natural, la mayoría con apariencia delicada.

### 3. Experimentación

#### 3.1. Cobrizado electrolytico

Se llevaron a cobrizar las figuras de hojalata, Zinalco y pewter en tres diferentes talleres. Para poderlas cobrizar los talleres solamente requirieron saber la composición de cada una y que estuvieran libres de lacas, óxidos, escorias, rebabas, etc. En dos de los talleres, manifiestan que el cobrizado que efectúan es de tipo ácido. La casa restante realizó baños alcalinos sobre las figuras, pero por cuestiones de políticas del taller, impidieron el conocimiento de los compuestos y técnicas que condujeron a este tipo de recubrimiento. Unicamente se limitaron a informar que la pieza recibiría una previa preparación en ácido y que el tipo de baño era alcalino, además de no hacerse responsables del tiempo que perdure la apariencia lograda en el objeto.

#### 3.2. Cobrizado químico

El cobrizado químico se realizó sobre los mismos materiales base, con las mismas figuras y cantidades que se recubrieron electroliticamente (hojalata, pewter, zinalco). Sin embargo, como el cobrizado por medios químicos aún no se ha comercializado, los recubrimientos de las piezas se llevaron a cabo en el laboratorio.

### 3.2.1. Preparación superficial

Para las piezas de hojalata y pewter se probaron diversos métodos de limpieza. Finalmente se lavaron en una primera etapa con agua corriente y jabón y, se dejaron secar. Después se frotaron con acetona y se secaron. Las piezas de zinalco fueron lavadas con un líquido limpiador (alquil aril sulfonato de sodio, sulfato de alcoholes grasos), se pulieron con lijas de agua grado 400, 500 y 600, y se enjuagaron y frotaron con el mismo limpiador.

### 3.2.2. Preparación del baño

La composición del baño propuesta por White Cahill:

(Cantidad de sustancia)  
por litro de agua

Sulfato cúprico	36 g/l
Carbonato de sodio	36 g/l
Sal de Rochelle	120 g/l
Hidróxido de sodio	60 g/l
Formaldehído	36 ml

según la bibliografía, tiene ciertas características en su composición recomendables para uso de artículos de decoración y conductores. Por lo que realizamos una amplia gama de modificaciones variando principalmente la cantidad de formaldehído desde 50 hasta 125 %, el sulfato cúprico de 28 a 56 g/l, el carbonato de sodio y la sal de Rochelle, del 75 al 125 %. Asimismo, como se detalla más adelante, se adicionó tiourea. Todo ello se efectuó inicialmente sobre pequeñas porciones de los mismos materiales. El proceso se realizó a diversas temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 40°C y se estudiaron tiempos desde 5 hasta 40 minutos.

Concluida esta etapa de valoración inicial se llevó a cabo el recubrimiento químico de las piezas completas, empleando los siguientes parámetros:

- a) 125% de formaldehído
- b) Temperatura ambiente
- c) 20 minutos de inmersión

A partir de estos parámetros se encontraron tiempos particulares para cada pieza.

Las condiciones usadas para la preparación de la solución final y las etapas correspondientes, se indican a continuación:

- a.- En un recipiente se ponen 600 ml de agua corriente para disolver 36g de sulfato cúprico.
- b.- En otro recipiente se disuelven 36g de carbonato de sodio y 120g de sal de Rochelle en 300 ml de agua.
- c.- Previamente se disuelven 60g de hidróxido de sodio en 300ml de agua usando un recipiente diferente.
- d.- Finalmente se pone el formaldehído con previa medición en la probeta.
- e.- Al carbonato y la sal de Rochelle ya disueltos se agrega al sulfato cúprico agitando.
- f.- Se agrega el hidróxido de sodio a la solución del paso anterior.
- g.- Por último al recipiente donde está el carbonato, la sal, el sulfato cúprico y el hidróxido de sodio se le añade el formaldehído poco a poco y agitando.
- h.- La solución se vacía al recipiente, que puede ser de vidrio o plástico, donde se efectuarán los baños.

Dado que las características básicas a evaluar de los recubrimientos, son que alcancen: un aspecto agradable, brillantez, uniformidad, etc., se determinó realizar una valoración visual de los depósitos a través de la cual se seleccionan las condiciones de realización del proceso más favorables.

IV

PRESENTACION DE RESULTADOS

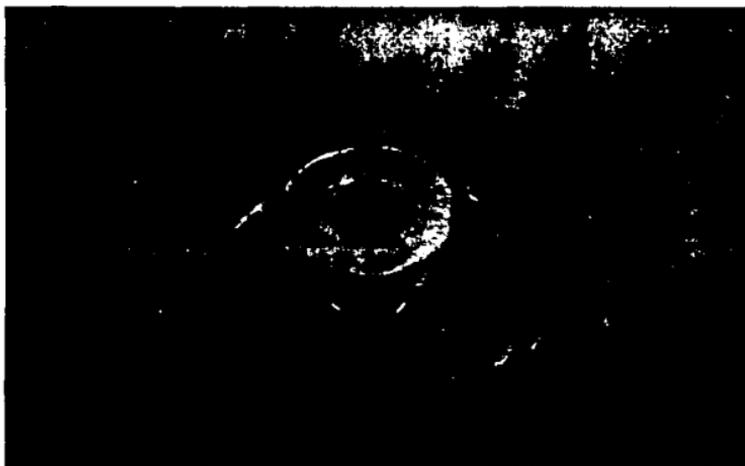
1. Proceso electrolítico

En dos de los talleres, las piezas resultaron de la siguiente manera: Todas las figuras sin importar su aleación, o forma, tuvieron un cobrizado de aspecto mate como si se hubieran pintado, sin lustre, que tendía a oscurecerse rápidamente, incluso en un día (algunos con manchas de óxido). Para las piezas que están constituidas por diversas partes, las manchas de óxido nacen en los lugares de unión.

En la tercer casa que señala haber utilizado un baño tipo alcalino, para cobrizar electrolíticamente, todas las figuras cubiertas adquirieron características que mejoran su apariencia decorativa: Brillantez, sin porosidad, sin manchas de óxido, y su aspecto obtenido perduró por más tiempo.

Todos estos rasgos se presentaron en las figuras de hojalata, zinalco y pewter. El brillo fué mayor para las piezas de hojalata y menor para las de pewter.

En la figura No.4.1 Se exhibe una de las piezas que resultó con características previamente mencionadas al cobrizarse mediante un proceso ácido.



**Fig. No. 4.1: Candelero de hojalata cobrizado  
electrolíticamente, baño ácido.**

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

-79-

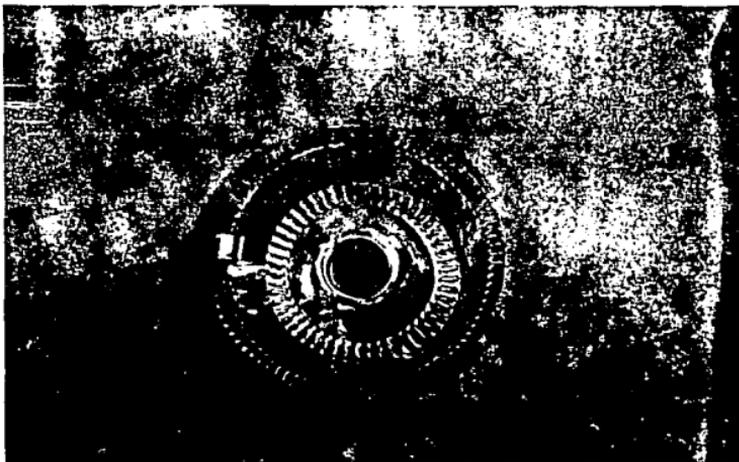


Fig. No. 4.2: Candelero cobrizado electrolíticamente  
con un tipo de baño alcalino.

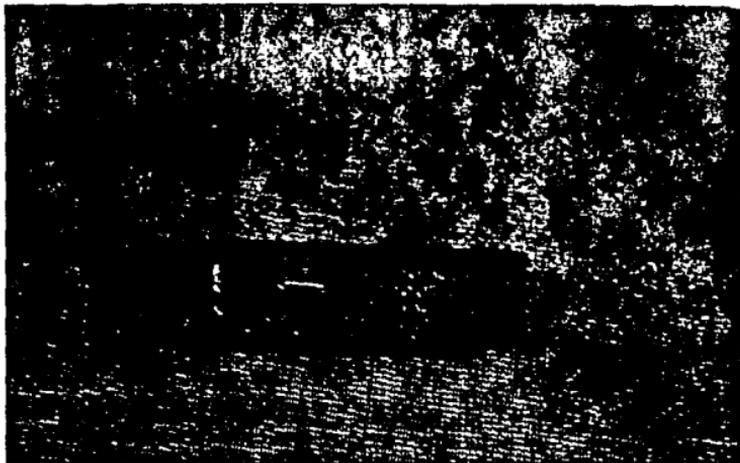


Fig. No. 4.3: Pieza de Zinalco cobrizada  
electrolíticamente con un  
tipo de baño alcalino.

En la figura No.4.2 se representa la pieza de hojalata con baño alcalino y en la figura No.4.3 las piezas de zinalco.

## 2. Proceso químico

Se encontró que la preparación previa era muy importante pues en las figuras que tenían más lustre inicial, su recubrimiento fue rápido con un color claro, mientras que las opacas tardaban más, pero el recubrimiento tenía consistencia ( el depósito resulta con mejor "agarre"). Como se observan en las figuras No. 4.4, 4.5 y 4.6 respectivamente.



Fig. No. 4.4: Pieza de hojalata con acabado brillante cobrizada químicamente.



Fig. No. 4.5. : Tina de hojalata opaca.



Fig. No. 4.6: La figura anterior cobrizada  
químicamente.

El tiempo de recubrimiento encontrado experimentalmente fue diferente dependiendo de las características de cada pieza. En la tabla No.4.1 se representan los tiempos aproximados de recubrimiento de cada figura.

Designación	Tiempo en minutos
Candelero de hojalata	15
Regadera de hojalata	20
Tina de hojalata	25
Cubetas de hojalata	25
Cenicero de pewter	15
Portaretrato de pewter	10
Candelero de pewter	10
Muestras de zinalco	10

Tabla No. 4.1: Tiempos de recubrimiento de las piezas.

Algunas de las características observadas tanto en el proceso como en el aspecto de las piezas cobrizadas se mencionan a continuación. Así por ejemplo la solución tiende a recubrir en menos tiempo cuando se han cobrizado una o dos figuras previamente en una misma solución, (ello se asocia al agotamiento de Cu. en la solución).

Por otro lado, se encontró que con un exceso de tiempo en el baño, el color va cambiando dando la apariencia de que se hubiese aplicado pintura, aunque el espesor resultó con una buena uniformidad.

Se observó que si en lugar de efectuar la agitación en la composición donde la pieza era sumergida; se vaciaba la solución sobre la pieza a cobrizar (lo que sería en realidad un baño) se adquiriría una rápida uniformidad en la película, además de que es posible observar cuando la figura ha sido recubierta totalmente.

Por lo regular el baño preparado recubre bien de 3 a 4 piezas, inmersas cada una con su respectivo tiempo. La duración del baño es muy corta, conforme pasa el tiempo (de una hora y media a dos) tiende a precipitarse y despedir humos tóxicos, resultando depósitos oscuros y manchados.

Cuando el baño no ha empezado a descomponerse, la condición de filtración es satisfactoria, ya que después las partículas de metal quedan atrapadas y la solución filtrada no recubrirá. Es pues claro lo importante que resulta llevar a cabo esta operación frecuentemente si se piensa en aplicaciones industriales.

Debido a que los recubrimientos no resultaron brillantes y el baño no es estable se intentó agregar a la misma solución descrita, como lo señalan varios autores, una pequeña porción de tiourea  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ : 0.5mg/l. Esta sustancia en cantidades más pequeñas no se distingue su efecto en la capa, y en porciones mayores el depósito es oscuro pero con más lustre. Esta característica se muestra en la figura No. 4.7.



**Fig. No. 4.7: Pieza bañada con una solución  
para cobrizar excedida en tiurea.**

Otros resultados añadiendo la tiourea (0.5mg) a la composición descrita en la página 74 fueron los siguientes:

Cuando aún no estaba totalmente recubierta, la figura empieza a tomar un color cobre "viejo" con cierto brillo. Representado en la figura No. 4.8.

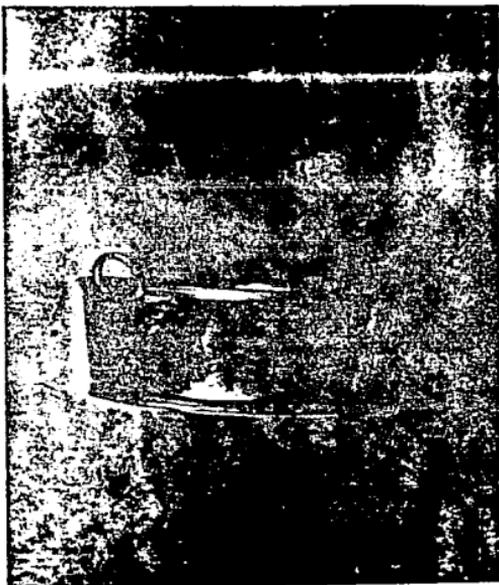


Fig No. 4.8: Cobrizado químico con  
0,5 mg de tiurea.

Si continuamos bañando la pieza las zonas cobrizadas tienden a obscurecerse hasta tener un aspecto parecido al de la figura No. 4.7.

Respecto a la estabilidad del baño agregando la sustancia, se observó que su precipitación se retarda alrededor de media hora en comparación con la solución sin tiourea.

### 3. Consideraciones económicas

#### 3.1. En proceso electrolítico

El recubrimiento electrolítico es un método que permite combinar las valiosas propiedades de un metal con las útiles propiedades de otro. Además algunos materiales son escasos y otros demasiado costosos, excepto si se usan sólo como cubierta sobre uno más abundante y barato. La economía de los electrorrecubrimientos como operación de manufactura depende de las especificaciones del proceso y los requerimientos del producto. Para la selección de un mejor método es necesario un estudio y una evaluación de los métodos alternos disponibles.

El costo de los recubrimientos electrolíticos puede ser aproximado por la suma con los siguientes costos.

- 1.- Proceso previo al acabado
- 2.- Desarrollo para el electrodepositado
- 3.- Proceso después del acabado
- 4.- Gastos generales para todo el proceso
- 5.- Costo de materia prima
- 6.- Costo de manufactura
- 7.- Supervisión
- 8.- Gastos por depreciación, reemplazos y reparación del equipo.

Estos factores individuales varían con los requerimientos de una aplicación específica, la forma de la parte a recubrir, el tipo del metal base y el metal que cubrirá. Al tratar sobre los efectos de aumentar la velocidad de deposición, necesitan ser considerados en detalle: la influencia sobre el proceso y la manufactura, la energía eléctrica y los gastos de los demás factores.

### 3.2. Proceso químico

En cuestiones económicas sobre recubrimientos químicos, solamente hay información del níquel e indican que el costo de los productos químicos: hipofosfito de sodio y cloruro de níquel consumidos es alrededor de cuatro veces el costo de químicos y ánodos consumidos por medios electrolíticos.

Para el cobrizado químico los resultados han sido satisfactorios usando como sustratos polímeros ya que sus precios han ido bajando durante los últimos años. Los plásticos moldeables y muy rígidos son viables económicamente.

## 3.3. Estimaciones económicas

### 3.3.1. Proceso electrolítico

Respecto al factor económico todas las casas que realizan electrodepósitos, recubren pequeñas piezas a granel, calculan que un kilogramo de piezas de hojalata a cobrizar costaría de "\$ 5,000 a \$10,000 el kilogramo". Enfatizan que lo más costoso de este proceso es la materia prima y el equipo, y no el consumo de energía como varias personas suponen.

Como en los recubrimiento hay precios standard, solamente a granel, en las piezas que se cobrizaron electrolíticamente no hubo control de precios, pues mientras que para uno, cobrizar cuatro pequeñas piezas metálicas fué objeto de cortesía, para los otros dos talleres tuvo un valor de \$10, 000 y \$20. 000 por las cuatro piezas respectivamente, cabe aclarar que como las figuras eran de tamaño semejante ninguno prestó atención a su forma y tamaño.

El taller que entregó los mejores cobrizados correspondieron al precio de \$ 10, 000 por los cuatro objetos.

### 3.3.2. Proceso químico

De acuerdo con las mínimas cantidades que se pueden adquirir en el mercado se obtuvieron las siguientes cotizaciones:

Sulfato cúprico	500g	\$ 46,082.00
Carbonato de sodio	250g	\$ 2,500.00
Tartrato sodopotásico	250g	\$ 4,530.00
Hidróxido de sodio	500g	\$ 29,040.00
Formaldehído	900ml	\$ 19,000.00

Tabla No. 4.2

Basándonos en estos precios la solución empleada para cobrizar químicamente tuvo un costo de \$ 10,445.00. la tiourea tiene un precio significativo en cantidades comerciales, 100g cuestan \$ 28,000 . , pero la cantidad utilizada para intentos de estabilización del baño y

brillo del depósito, tienen un costo despreciable, por lo que no se consideró en la anterior suma.

Una muestra final acerca de los costos de las piezas se presenta en la tabla No. 4.3:

DESIGNACION	MATERIAL	COSTO DE C/U.*	COSTO DE C/U.* EN COBRE
Candelero	hojalata	\$ 500	\$ 10,000
Regadera	hojalata	\$ 1,000	\$ 25,000
Tina	hojalata	\$ 2,000	\$ 8,000
Cubeta	hojalata	\$ 1,000	\$ 9,000
Cenicero	pewter	\$ 8,000	\$ 9,000
Portaretrato	pewter	\$ 7,500	\$ 10,000
Muestras	zinalco	No existe en el mercado	\$ 4,000

\* En pesos mexicanos.

Tabla No.4.3: Comparación de costos de las piezas que se cobrizaron y de las mismas, pero en cobre sólido.

El equipo necesario para depositar el metal, es factible pues es el elemental de cualquier laboratorio (balanza analítica, vasos de precipitado de diferentes tamaños, tina para el baño, etc.). No se necesita ninguna fuente de energía por lo que se evitaron gastos extras al costo anteriormente indicado de un cobrizado químico.

v

#### OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

- 1.- Se ha desarrollado un procedimiento para revestir con cobre objetos de geometrías diversas y diferentes materiales, con propósitos decorativos.
  
- 2.- Dos de las características atractivas de este procedimiento son: la uniformidad del depósito, independientemente de la geometría a recubrir, (lo cual se hizo evidente en las piezas revestidas) y el aspecto agradable que se logra en los diversos materiales utilizados además de que su perduración es mayor en comparación con el proceso electrolítico.
  
- 3.- La limitante principal a mejorar consiste en alcanzar una mayor estabilidad del baño a nivel industrial, a través de la adición de diferentes sustancias "estabilizadoras" (sin sacrificar en exceso la velocidad de deposición) y el empleo de sistemas de filtración cada vez más eficientes.
  
- 4.- Un factor importante también que requiere estudios adicionales es la evaluación de que tan tóxico sea el baño (sobre todo pensando en sus aplicaciones a nivel industrial), particularmente en lo que se refiere a vapores de formaldehído.

5.- Aún cuando se requiere un estudio más profundo y delimitado, el proceso de cobrizado químico parece tener una condición competitiva en precio que puede convertirse en un factor digno de consideración, tomando en cuenta la elevación frecuente del costo de la electricidad para el proceso electrolítico.

6.- En referencia al punto anterior se considera dentro de los materiales utilizados, como la opción más digna de ser tomada en cuenta, la del uso de hojalata (cuyo precio es bastante bajo) como metal base para elaborar piezas de geometría muy diversa y diseños atractivos que, cobrizada químicamente puede resultar de aspecto agradable y a un precio mucho más bajo que el de las piezas de cobre sólido.

7.- Para conseguir un aspecto atractivo, es necesario contar con una superficie previa al proceso de deposición con un acabado pulido y efectuar las operaciones de limpieza de un modo adecuado.

BIBLIOGRAFIA

1.- INGENIERIA ELECTROQUIMICA

C. L. Mantel.

Editorial Reverte.

---

2.- MANUAL DE INGENIERIA DE LOS  
RECUBRIMIENTOS ELECTROLITICOS.

A. Keneth Graham.

Editorial C. E. C. S. A.

---

3.- GALVANOTECNIA Y GALVANOPLASTIA.

Blum - Hogaboom.

Editorial C. E. C. S. A.

---

4.- METALS HANDBOOK 8th Edition.

Vol. 2 " Heat Treating, Cleaning and Finishing "

American Society for Metals.

---

5.- GALVANOTECNIA TECNICA Y PROCEDIMIENTOS.

Glaxman - Farkas.

Ediciones Cedej.

---

6.- RECUBRIMIENTOS Y PROTECTORES DE LOS MATERIALES.

Burns - Bradley.

Ediciones Interamericanas.

-----o-----

7.- TESIS: " EFECTO DE LA APLICACION DE TRATAMIENTOS  
TERMICOS EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION  
DE DEPOSITOS QUIMICOS DE NIQUEL / FOSFORO  
SOBRE ACERO DE BAJO CARBONO ".

Maestría en Ciencias de Materiales  
Barba Pingarrón Arturo.

México, D. F. 1985 I. P. N.

-----o-----

8.- MODERN ELECTROPLATING.

Edited by Frederick A. Lowenheim.

The Electrochemical Society Series.

Third Edition.

-----o-----

9.- RECUBRIMIENTOS ELECTROLITICOS.

Samuel Field. A. Dudrev Werll.

Editorial Gustavo Gili.

-----o-----

10.- FUNDAMENTOS DE TRATAMIENTO Y PROTECCION  
DE SUPERFICIES METALICAS.

Gabe D. R.

Editorial Alhambra.

-----o-----

11.- CORROSION ENGINEERING.

Fontana, Mars, Greene, N.  
Mc Graw - Hill International.  
Student Edition.

---

12.- RECUBRIMIENTOS ELECTROLITICOS

BRILLANTES.  
Enrique Julve Salvadó.  
Ediciones Cedel.

---

13.- " NODULE FORMATION IN ELECTROLESS COPPER BATHS ".

R. Junginger.  
Journal Electrochemical Society.  
Vol. 135, Pag. 2294. 1988.

---

14.- " MECHANISM OF HYPOPHOSPHITE - REDUCED

ELECTROLESS COPPER PLATING " .  
Journal Electrochemical Society.  
Vol. 136, Pag. 72. 1989.

---

15.- " EFFECTS OF GUNIDINE HYDROCHLORIDE ON ELECTROLESS  
COPPER DEPOSITION " .

Journal Electrochemical Society.  
Vol. 133, Pag. 1344. 1986.

---

16.- POSTOLKO JANUSZ

"Obtención, propiedades y aplicaciones  
industriales de recubrimientos de Níquel"

II Encuentro de investigación metalúrgica.

Instituto Tecnológico Regional de Saltillo, 1980.

-----  
o  
-----