



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

153
Dejen
1995

RECUBRIMIENTOS QUIMICOS DE
COBRE Y NIQUEL SOBRE ZINALCO

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO MECANICO ELECTRISISTA
P R E S E N T A
NAOMI T. QUIROZ GUTIERREZ



DIRECTOR: M.C. ARTURO BARBA PINGARRON

FALLA DE ORIGEN

MEXICO. D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS:

A Arturo Barba Pingarrón por su apoyo y dirección para la realización de este trabajo.

A Patricia Castillo por su entusiasmo y compañerismo.

A Jesús e Higia por su amor y enseñanzas.

A Gisela y Jesús por haber crecido conmigo.

A José Luis por hacerme la vida más alegre.

A todos los amigos que he tenido la fortuna de conocer a lo largo de la vida.

A los Hombres y Mujeres sin rostro por reafirmar al ser humano como digno y valioso.

Se agradece a la DGAPA, ya que los insumos utilizados para el desarrollo de este trabajo se obtuvieron a través del proyecto IN304792.

INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCION	1
CAPITULO II: GENERALIDADES DEL ZINALCO	3
2.1 ANTECEDENTES DEL ZINALCO	3
2.2 CONSTITUYENTES DEL ZINALCO	4
2.3 PROPIEDADES FISICAS DEL ZINALCO	5
2.4 MICROESTRUCTURA DEL ZINALCO	7
2.5 CAMPOS DE APLICACION DEL ZINALCO.	10
CAPITULO III: NOCIONES SOBRE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	11
3.1 TRATAMIENTOS MECANICOS	14
3.2 RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES	16
CAPITULO IV: DEPOSICION METALICA	18
4.1 ELECTRODEPOSICION	19
4.1.1 POTENCIAL DE ELECTRODO	21
4.1.2 SOBRETENSION	25
4.1.3 DENSIDAD DE CORRIENTE	26
4.1.4 RENDIMIENTO DE CORRIENTE	26
4.1.5 POLARIZACION	26
4.2 PARAMETROS DE LOS BAÑOS ELECTROLITICOS	27
4.2.1 TEMPERATURA	28
4.2.2 AGITACION	28
4.2.3 FILTRACION	29
4.2.4 AGENTES DE ADICION	29
4.3 DEPOSICION QUIMICA	30
4.3.1 MONTAJE Y OPERACION DE LOS BAÑOS	32
4.3.2 DEPOSICION QUIMICA EN RELACION AL SUSTRATO	32
4.3.3 RELACIONES DE DEPOSICION Y COMPOSICION DE LA ALEACION	35
4.4 EFECTO DE LOS DIVERSOS PARAMETROS	37
4.4.1 EFECTO DE LA TEMPERTURA	37
4.4.2 EFECTO DEL PH	38
4.4.3 EFECTOS DE LA COMPOSICION DEL BAÑO	42
4.4.4 EFECTO DE LOS CONTAMINANTES	49
4.4.5 EFECTO DE LA CARGA DEL BAÑO	50
4.4.6 EFECTO DE LA AGITACION	51
4.4.7 EFECTO DE LA EDAD DEL BAÑO	52

CAPITULO V: NOCIONES SOBRE EL PROCESO DE PREPARACION DEL SUSTRATO	53
5.1 PREPARACION SUPERFICIAL	53
5.2 PULIDO MECANICO	54
5.3 DESENGRASE	56
5.4 DECAPADO	57
CAPITULO VI: DESARROLLO EXPERIMENTAL Y PRESENTACION DE RESULTADOS	58
A. REALIZACION DEL PROCESO DE RECUBRIMIENTO.	
6.1 PREPARACION DE LA MUESTRA	58
6.2 PREPARACION DEL BAÑO QUIMICO	59
6.3 COBRIZADO	60
6.4 NIQUELADO	62
B. EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO	
6.5 PRUEBAS DE ADHERENCIA	68
6.5.1 ESTIMACION VISUAL	69
6.5.2 PRUEBA DE LA CINTA ADHESIVA	69
6.5.3 PRUEBA DE DOBLADO	69
6.5.4 ENSAYO DE BRUÑIDO	70
6.5.5 ENSAYO DE CHOQUE TERMICO	70
6.6 ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	71
6.7 DIFRACCION DE RAYOS X	74
6.8 PRUEBAS DE CORROSION	78
6.8.1 POTENCIAL DE CORROSION	79
6.8.2 METODOS PARA EVALUAR EL POTENCIAL DE CORROSION	79
6.8.3 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL	81
6.8.4 DIAGRAMA DE EVANS	82
CAPITULO VII: CONCLUSIONES	91
FUENTES DE FIGURAS Y TABLAS	94
BIBLIOGRAFIA	99

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

En el presente trabajo se realizó un estudio concerniente a la factibilidad de aplicar recubrimientos químicos de cobre y níquel sobre zinalco. La finalidad de aplicar estos recubrimientos es mejorar su apariencia, además de protegerlo contra la corrosión y el desgaste. El zinalco ha provocado gran interés desde los estudios precedentes a su creación, al ser la concretización de una solución a la problemática de dependencia hacia las importaciones de aluminio y la posible sustitución de otras aleaciones.

En la primera parte de él, se da un breve bosquejo histórico acerca del zinalco, seguido de una explicación del mismo, sus componentes, propiedades y utilización práctica.

A continuación, se definen y justifican lo que son los recubrimientos superficiales. El cobrizado y níquelado que se investiga en el presente trabajo es del tipo químico (en inglés, electroless) que es relativamente novedoso, en contraposición con el más difundido y utilizado que es el electrolítico. Se puntualizará sobre este tipo de recubrimientos, especialmente en el químico que es el que nos ocupa.

Se desarrolló un trabajo experimental para caracterizar bajo que parámetros se consigue un mejor acabado sobre las piezas, mismo que ha sido evaluado desde la simple inspección óptica, en sus características como apariencia, uniformidad, brillo, adherencia, etc. hasta su revisión por medio difracción de rayos X y del microscopio óptico.

Consideraciones económicas son tomadas también en cuenta. Se variaron diversos parámetros, como son diferentes tipos de baños, cantidades de los reactivos, temperaturas y tiempos de

inmersión, con la finalidad de estabilizar y alargar la vida útil de la solución acuosa que va a servir como baño sin perjuicio del sustrato a ser recubierto y el recipiente en el que está contenido dicho baño.

Después de ser aplicado el recubrimiento, éste es sometido a diferentes pruebas de adherencia y se observa su comportamiento al reaccionar sobre dos medios diferentes en las pruebas de corrosión.

Al conferirle otro acabado superficial al zinc, y de esta forma mejorar sustancialmente su aspecto, se posibilita la ampliación de sus aplicaciones, objetivo último de este trabajo.

CAPITULO II. GENERALIDADES DEL ZINALCO.

2.1 ANTECEDENTES DEL ZINALCO.

En México, así como en la mayoría de los países latinoamericanos no disponemos de bauxita que es el mineral del cual se obtiene habitualmente el aluminio; esto, aunado a los altos costos de energía eléctrica, conduce a importar aluminio en forma de producto terminado. El máximo consumo de aluminio (70%), lo realiza la industria de la construcción. En contraposición, en territorio mexicano existen vastos yacimientos del mineral de zinc (México ocupa el quinto lugar a nivel mundial).

La mayor parte de la producción se exporta en forma de materia prima a bajo costo y es subutilizada a nivel nacional.

En el Instituto de Investigaciones Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México, con apoyo de la Organización de Estados Americanos, a mediados de los setentas, se desarrollaron proyectos de investigación para solucionar esta problemática de dependencia de las importaciones de aluminio.

Los estudios tomaron dos caminos, siendo la primera alternativa encontrar la técnica para obtener el aluminio de otros minerales de los que si existen yacimientos en Latinoamérica, esta corriente se reveló poco viable, de momento, por los costos tan altos que demandaría; la otra alternativa estaba encaminada a sustituir el aluminio por materiales existentes en la región.

Fue así, como en el IIM se desarrolló una nueva aleación basada en el zinc, con el objeto de aumentar su consumo y sustituir al aluminio.

El zinalco conserva las características de fundición y vaciado que tienen las aleaciones de zinc, pero con propiedades mecánicas superiores, también posee la posibilidad de ser extruido, laminado o forjado.

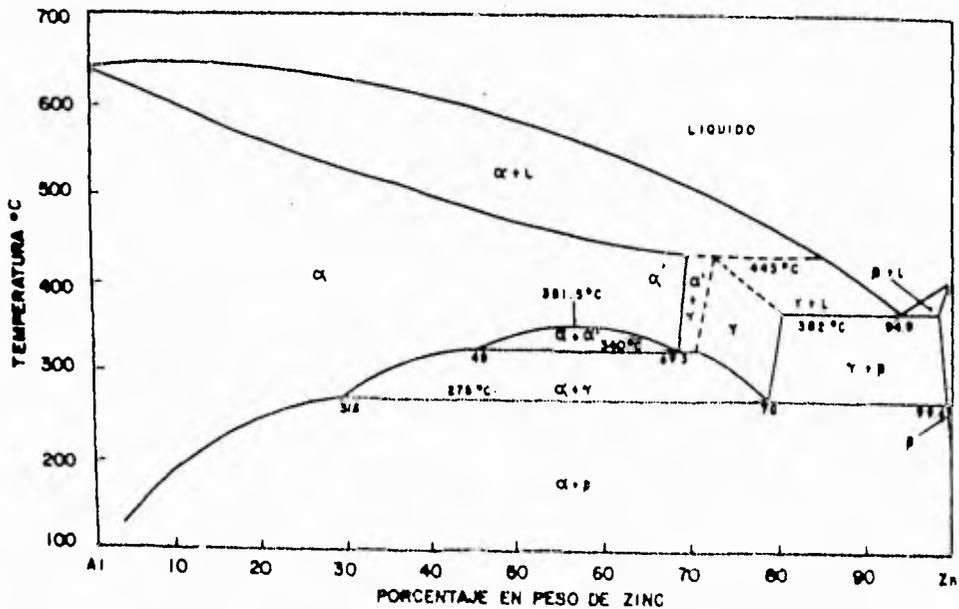
2.2 CONSTITUYENTES DEL ZINALCO

El Zinalco, prácticamente es el eutéctico del sistema Zn-Al, modificado con diversos aleantes, lo cual ha dado origen a una nueva familia de aleaciones entre las cuales se encuentran en forma comercial el Zinalco I y Zinalco II.

El zinalco está sujeto a un continuo programa de caracterización de propiedades tanto a nivel industrial, como en laboratorios de Universidades e Institutos del país, que permiten incrementar los conocimientos acerca de este material, dando una imagen real acerca de los avances y limitaciones de esta aleación.

En la fig. 2.1¹ se muestra un diagrama de fases del sistema Aluminio-Zinc, base de estas aleaciones.

FIG 2.1:



IMPORTANTE: LAS NOTAS PRESENTADAS JUNTO AL NUMERO DE LAS FIGURAS Y TABLAS INDICAN LAS FUENTES DE DONDE FUERON TOMADAS Y APARECEN AL FINAL DEL PRESENTE TRABAJO.

La existencia de la fase γ aún está en discusión, algunos autores suponen que es una solución sólida con la estructura de aluminio.

2.3. PROPIEDADES FISICAS DEL ZINALCO.

En la tabla 2.1² se muestran las propiedades físicas del Zinalco.

TABLA 2.1:

PROPIEDADES FISICAS DEL ZINALCO

Temperatura de Fusión	421 a 481 °C
Densidad	5.4 g/c.c.
Módulo elástico	110-130 GPa.
Conductividad eléctrica	37%
Conductividad térmica	37%
Coefficiente de expansión térmica	25 μ m/mm k
Color	Blanco grisáceo

Tiene un intervalo de solidificación bastante amplio de 421 a 481°C, esto permite inyectarlo en estado cuasiliquido a los moldes, lo que produce una menor contracción durante la solidificación.

Posée bajo punto de fusión en comparación con el aluminio, latón, bronce o hierro de fundición, permitiendo ahorros considerables de energía (funde casi con el doble de rapidez que el aluminio y tres veces más rápido que el bronce).

Su dureza es superior a la de las aleaciones de aluminio y del cobre y es ligeramente menor de las de fierro maleable de fundición.

La tabla 2.2³ nos muestra las características y propiedades físicas del zinalco y diversos materiales.

TABLA 2.2:

TABLA COMPARATIVA DE CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL ZINALCO Y DIVERSOS MATERIALES

MATERIAL PROPIEDAD	ZINALCO I				ZINALCO II		ZAMAX 5	ALUMINIO 380	LATON	BRONCE	FIERRO GRIS
	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION POR INYECCION	EXTRUIDO	LAMINADO	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION POR INYECCION	FUNDICION POR INYECCION	FUNDICION POR INYECCION	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION EN ARENA	FUNDICION EN ARENA
DENSIDAD (GRM/CM ³)	5.4				5.4		6.7	2.74	8.5	8.88	7.4
PUNTO DE FUSION (°C)	421-481				421-481		380-386	540-595	925-940	762-428	1232
COEFICIENTE DE EXPANSION TERMICA (°K-1)	26				26		26.9	21.8	20	18.5	11.9
CONDUCTIVIDAD TERMICA (W m-1 °K-1)	126				126		132	96	90	47	-
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (% I.A.C.S.)	38				38		26	27	20	10	6
RESISTENCIA A LA TENSION (MPa)	290-300	310-320	380-410	270-290	350-390	400-420	280-330	324	230	240	214
ESFUERZO DE CEDENCIA (MPa)	280-300	290-310	280-320	300-310	260-270	340-370	-	158	117	124	124
DEFORMACION MAX. (%)	3-5	8-10	30-35	80-100	5-8	6-10	7	3.5	30	20	2
DUREZA R ₀	50-55	60-65	40-55	25-30	65-80	55-70	80-85	80-85	60	65	210
RESISTENCIA AL IMPACTO (J)	2.3	2.3	7.8	8.9	2.3	2.3	50-60	2.3	15	15	54-88
MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPa)	110-130				110-130		-	71	90	80	172

Su densidad lo coloca en una posición intermedia entre el acero y el aluminio, lo que llena un vacío entre estos dos materiales que son los que más aplicaciones ingenieriles tienen. Es 31% más ligero que el acero y aunque pesa el doble que el aluminio su resistencia mecánica, semejante a la de un acero bajo carbono, permite diseños ligeros. Es 18% más ligero que el Zamak (aleación más conocida del zinc), 30% más ligero que el hierro de fundición y 40% más ligero que el latón.

Su expansión térmica, que reviste importancia en situaciones como ajustes de ventanas o fundiciones de precisión es muy similar a la del aluminio.

2.4 MICROESTRUCTURA.

Como en todos los metales, las propiedades del zinalco dependen de su microestructura, que es una mezcla de dos fases: una fase alfa rica en aluminio con menos del 1% de zinc disuelto y una beta rica en zinc con menos del 0.5% de aluminio disuelto y en ambas fases hay una cierta cantidad de cobre disuelto. Un análisis por microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de las aleaciones nos muestra que la microestructura es la misma para las aleaciones con cobre y sin cobre, esto es, a esta composición el cobre no produce fases nuevas, ni precipitados en las fronteras de grano.

La estructura bifásica cambia de geometría con el tratamiento térmico.

La forma geométrica que toman las fases dependen de la trayectoria seguida durante el enfriamiento a partir de una temperatura superior a 280°C, pero inferior a 420°C, que es la región en donde adquiere una estructura cúbica de caras centradas F (idéntica a la del aluminio).

Si se enfría rápidamente, la estructura resultante está formada por granos muy finos de fase alfa y beta, mientras que si se enfría lentamente las fases alfa y beta se arreglan en forma de láminas alternadas dando una estructura perlítica similar a la de los aceros. En ambos casos los granos y las láminas son tan finos que solo son observables con la ayuda de técnicas de microscopía electrónica, mostrando que el número de dislocaciones de los microcristales de fases alfa o beta es muy pequeño (una por grano), de manera que casi podemos considerar a estas fases cristales perfectos.

En las figuras 2.2a) y b)⁴ se muestran las estructuras granular y perlítica del Zinalco.

FIG. 2.2a:

Estructura de granos en Zinalco templado

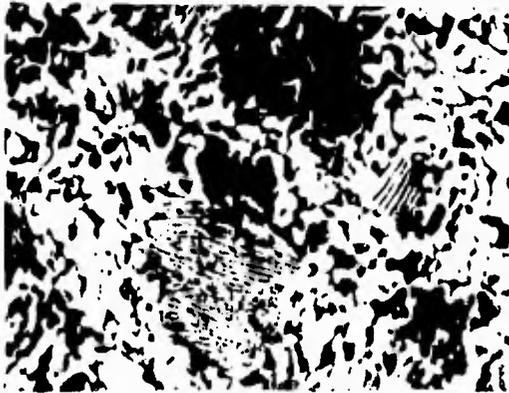


FIG. 2.2b:

Estructura perlítica del Zinalco



La estructura granular fina (obtenida en un enfriamiento de agua con hielo) es la que presenta carácter superplástico. La mayoría de los reportes publicados sobre estudios de las aleaciones Zn-Al se han concentrado en sus propiedades de superplasticidad.

La superplasticidad, es la propiedad que tienen algunas aleaciones metálicas de deformarse varios cientos por ciento antes de fracturarse. La superplasticidad en las aleaciones de Zn-Al sólo se presenta a temperaturas superiores a los 200°C y a la temperatura ambiente la aleación no se puede deformar más de un 15%, sin embargo al añadir pequeñas cantidades de cobre, la ductilidad de la aleación aumenta, lo mismo que su resistencia mecánica. A la concentración de cobre contenida en el zinalco se logra máxima ductilidad (~200%), después la resistencia mecánica sigue en aumento, pero la ductilidad se reduce.

Esta es una de las propiedades más sorprendentes de la aleación, se comporta como un plástico a temperaturas de 0.5 a 0.6 de su temperatura de fusión (en Kelvin) y obtiene un comportamiento similar al acero a temperatura ambiente.

Esta propiedad denominada superplasticidad, se origina en un mecanismo de deformación en la cual los granos que componen el metal se resbalan uno sobre otro en lugar de utilizar el mecanismo de dislocaciones, que es el mecanismo clásico en la deformación de metales de uso ingenieril.

Por medio de difracción de electrones se ha determinado que existe una orientación preferencial en los granos (textura). Se ha encontrado que la presencia de cobre retrasa la descomposición de la fase de alta temperatura γ . Las muestras deformadas analizadas muestran que los granos tienen el mismo tamaño y distribución que antes de la deformación. La presencia de cobre obliga a los granos a crecer en una dirección privilegiada y esta orientación facilita el desplazamiento de un grano sobre otro.

2.5. CAMPOS DE APLICACION DEL ZINALCO.

El objetivo original del zinalco es sustituir al aluminio para así disminuir su importación. Sin embargo, debido a sus propiedades, se hace susceptible a ser usado en sustitución de otros materiales tales como el latón, las fundiciones y el bronce.

Gran parte de las importaciones de aluminio son destinadas al ramo de la Construcción. La posibilidad de extruir el zinalco para la producción de una gran variedad de perfiles arquitectónicos, abre una nueva perspectiva a la Arquitectura e Ingeniería, ya que estos perfiles tienen alta resistencia mecánica y pueden ser soldados para la fabricación de naves para bodegas o nuevas formas de ventanas. También es posible obtener piezas de zinalco troquelado, ejemplo de esto sería el conformado de fichas y llaves para cerraduras y candados.

Otro ejemplo de aplicaciones potenciales lo dan los productos laminados. El conformado de láminas se puede hacer de la manera tradicional o a través de procesos donde se aprovecha la superplasticidad del zinalco, en los cuales se pueden utilizar métodos semejantes a los del plástico, con el correspondiente ahorro de troqueles y desgaste de moldes. La lámina en su estado normal podría aplicarse en la fabricación de muebles de cocina, y la lámina en estado superplástico podría abrir nuevas técnicas en la fabricación de automóviles, a través de la producción sin soldadura semejante a las de fibra de vidrio.

La maquinabilidad del zinalco es excelente, muy parecida a la del latón para maquinado rápido, los tornillos fabricados con esta aleación tendrían la propiedad de tener alta resistencia a la corrosión y no formar par eléctrico ni con el aluminio ni con el acero, pudiéndose usar tanto en torres eléctricas como en ensamblaje de ventanas.

CAPITULO III

NOCIONES SOBRE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.

Después de manufacturado un componente, ya sea todo, o partes de sus superficies deben ser procesadas ulteriormente para impartirles ciertas propiedades o características.

Los tratamientos superficiales se hacen necesarios para:

- a) Mejorar la resistencia al desgaste, erosión e indentación.
- b) Controlar la fricción (superficies deslizantes en herramientas, superficies de desgaste en maquinaria, levas, cojinetes, etc.).
- c) Reducir la adhesión, por ejemplo, en contactos eléctricos.
- d) Mejorar la lubricación (modificaciones superficiales para retener los lubricantes).
- e) Mejorar la resistencia a la corrosión (láminas metálicas para automóviles u otros usos a la intemperie).
- f) Mejorar la resistencia a la fatiga (soportes y flechas de diámetro múltiple).
- g) Reconstruir superficies en componentes desgastados.
- h) Mejorar rugosidad superficial (apariciencia, ajuste dimensional y características a la fricción).
- i) Impartir características decorativas, color o una textura superficial especial.

Se han desarrollado diversas técnicas usadas para modificar la estructura superficial y las propiedades que resultan convenientes y aplicables a ciertos grupos de materiales para poder impartirles esas características deseables.

Estos tratamientos superficiales se pueden dividir en: tratamientos mecánicos y recubrimientos.

En la tabla 3.1⁵ se presentan ejemplos algunos recubrimientos usuales para diversos materiales y su función.

TABLA 3.1

**RECUBRIMIENTOS USADOS PARA
VARIAS FUNCIONES**

FUNCION	RECUBRIMIENTO
REDUCE EL DESCASTE	CARBURO DE TITANIO, NITRURO
REDUCE LA FRICCION	PTFE (TEFLON),DISULFURO DE MOLIBDENO
INCREMENTA LA FRICCION	TITANIO
MEJORA LA LUBRICACION	COBRE, PLOMO
INCREMENTA LA TEMPERATURA O LA CAPACIDAD DE CARGA	NIQUEL QUIMICO
PREVIENE ADHESION	CAPA DE PLATA/ORO
INCRUSTAR PARTICULAS	INDIO, PLOMO
REDUCIR ABRASION CORROSIVA	CAPA DE CROMO
RETENER FLUIDOS LUBRICANTES	FOSFATADO, NYLON
RECONSTRUIR SUPERFICIES	ACERO CON ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL
REDUCIR RUGOSIDAD	CAPA DE PLATA
PREVENIR EROSION	POLIURETANO, NEOPROPENO
PREVENIR EROSION POR PARTICULAS	ALEACIONES DE COBALTO, MOLIBDENO

La tabla 3.2⁶ nos indica tratamientos superficiales sugeridos para algunos metales de uso ingenieril.

TABLA,3.2

**TRATAMIENTOS SUPERFICIALES SUGERIDOS
PARA ALGUNOS METALES**

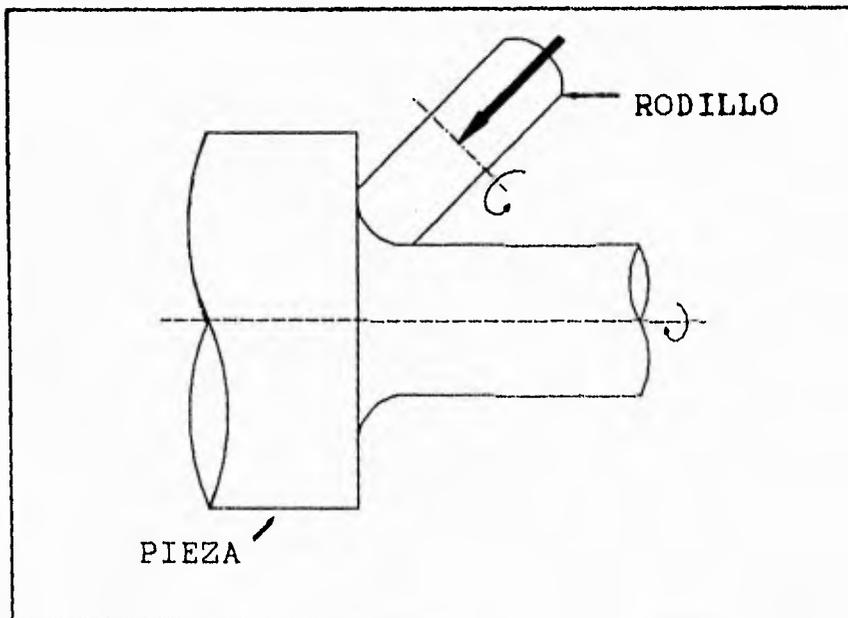
METAL	TRATAMIENTO
ALUMINIO	ANODIZADO, FOSFATADO, Y CROMATADO.
ACERO	EVAPORACION, CROMATADO, FOSFATADO, ENDURECIMIENTO POR INDUCCION, ENDURECIMIENTO POR FLAMA, NITRURADO LIQUIDO.
ZINC	EVAPORACION, ANODIZADO, FOSFATADO, CROMATADO.

3.1. TRATAMIENTOS MECANICOS.

Existen diversas técnicas en uso para mejorar mecánicamente las propiedades superficiales y acabado de los componentes como son el granallado, laminado para acabado, recubrimiento mecánico; las superficies, además, pueden ser endurecidas por medios térmicos para mejorar sus propiedades friccionales y de desgaste como el endurecimiento de capa tradicionales (carburizado, carbonitrurado, cianurado, nitrurado, endurecimiento a la flama y endurecimiento por inducción).

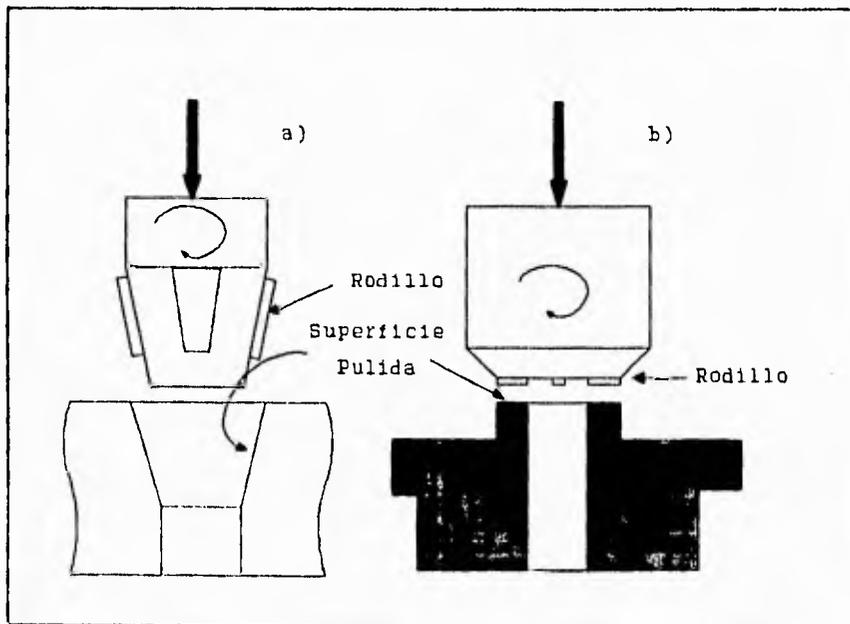
La fig. 3.1⁷ nos muestra como el filete de un eje escalonado es laminado para inducir esfuerzos superficiales residuales a compresión para mejorar su vida a la fatiga.

FIG. 3.1:



La fig. 3.2^B muestra ejemplos de estos laminados giratorios de (a) una superficie cónica y (b) una superficie plana.

FIG. 3.2:



3.2. RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES.

Entre estos podemos mencionar:

En la deposición por vapor, los espesores de la capa son usualmente de unos cuantos micrómetros, ésta se divide en deposición por vapor físico y químico. Entre los físicos (PVD) hay tres tipos: evaporación por arco o al vacío, chisporroteo (sputtering) y recubrimiento iónico, en el cuál el sustrato es sometido a reacciones químicas por gases que contienen componentes químicos de los materiales a depositar.

En las figuras 3.3a) y b)⁹ se enseña las ilustraciones esquemáticas de los procesos de vaporización físicos y químicos.

FIG. 3.3.a
ESQUEMA DEL PROCESO PVD:

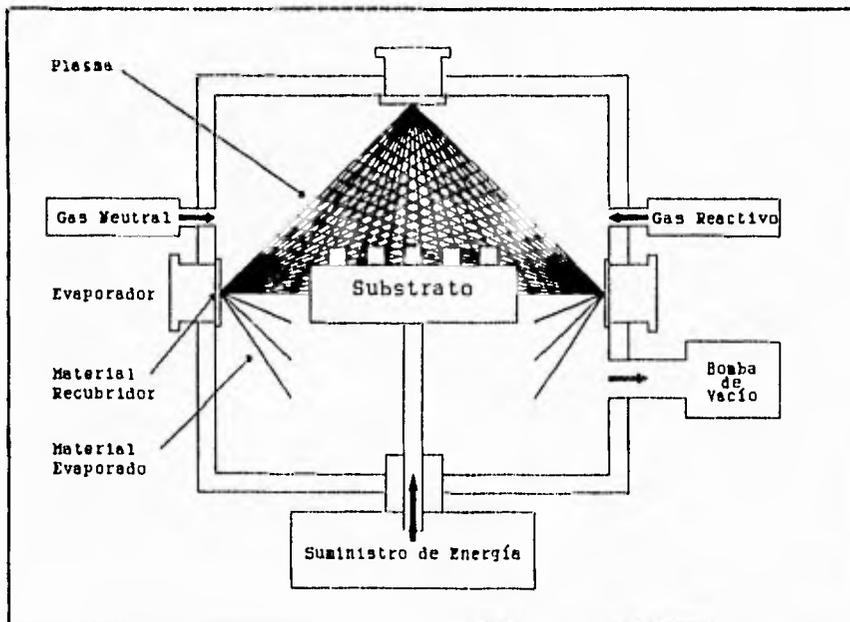
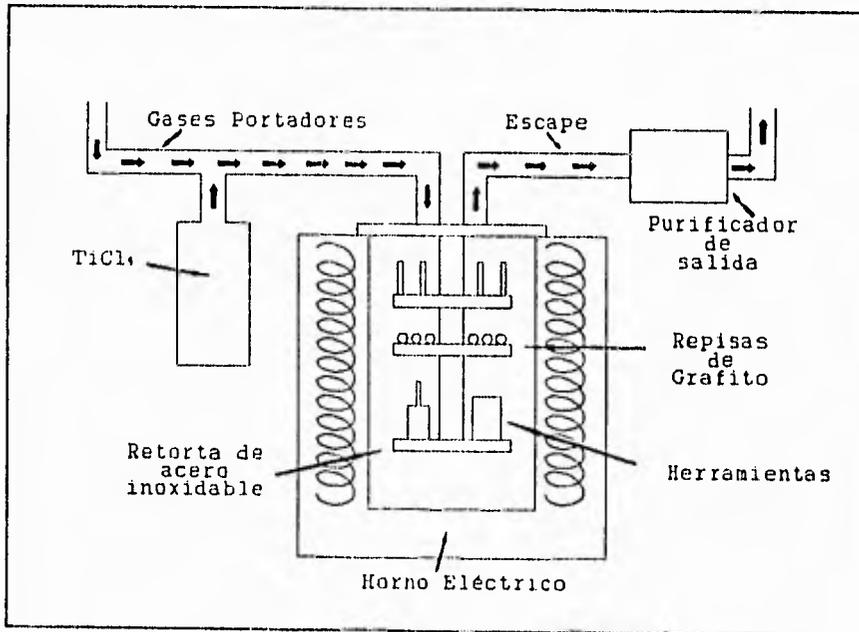


FIG. 3.3.b
ESQUEMA DEL PROCESO CVD:



Contamos también con el recubrimiento electrolítico, recubrimiento químico, anodizado, porcelanizado y recubrimientos cerámicos. Alternativamente, en algunos casos se puede cubrir con una variedad de recubrimientos orgánicos, películas y laminados, este es el caso de pinturas y barnices.

CAPITULO IV. DEPOSICION METALICA.

Los componentes son diseñados en esta época sobre bases de ahorro en peso y costo con el decremento de material superfluo, los materiales de construcción son empujados a sus límites naturales y uno debe observar el proceso de terminado del metal para proveer propiedades superficiales que el sustrato no posee intrinsecamente.

En la primera mitad del siglo XIX, la deposición metálica estaba destinada al desarrollo de recubrimientos para propósitos decorativos y métodos para su aplicación. Actualmente se pone énfasis hacia una necesidad funcional de los recubrimientos.

Los metales son depositados en un medio (usualmente acuoso) por medios electrolíticos o autocatalíticos (químicos). De este modo, tanto los metales puros como un amplio rango de aleaciones pueden ser utilizadas como recubrimiento. Estos metales son utilizados principalmente sobre sustratos metálicos, sin embargo, gracias a métodos de pretratamiento apropiados, una amplia gama de plásticos e incluso cerámicos pueden ser metalizados usando baños químicos.

Dos de las funciones más importantes de los recubrimientos son controlar la corrosión y el desgaste, al ser estos las fuentes principales de pérdidas económicas, pues no solo reduce el tiempo de vida de la maquinaria industrial, sino que también implica costos de mantenimiento y reemplazo de partes.

Dado que los problemas de corrosión ocurren en la superficie, por algún tratamiento superficial pueden ser reducidos o eliminados. Es aquí donde la deposición de recubrimientos metálicos desde un medio acuoso ofrece soluciones prácticas, siendo capaces de depositar estos metales en un espesor adecuado y con propiedades definidas.

Además de la protección contra corrosión y desgaste, puede haber otros requerimientos del recubrimiento como son comportamiento mecánico y térmico, propiedades eléctricas, soldabilidad, etc.

La deposición metálica puede ser clasificada en dos encabezados: electrolítica y química.

Actualmente, más del 95% de la deposición metálica por soluciones acuosas es electrolítica. Tres razones justifican esto: primeramente, la electrodeposición es más antigua y técnicamente más estudiada que la deposición química, un rango más amplio de aleaciones pueden ser depositadas electrolíticamente y la electrodeposición es presumiblemente menos cara.

La deposición sin electricidad es de importancia industrial básicamente para cobre, níquel y ciertas aleaciones de base níquel. De menor importancia son las aleaciones de cobalto, plata y oro. Aunque son más caros los químicos para la deposición química, su uso industrial continua incrementándose.

4.1. ELECTRODEPOSICION.

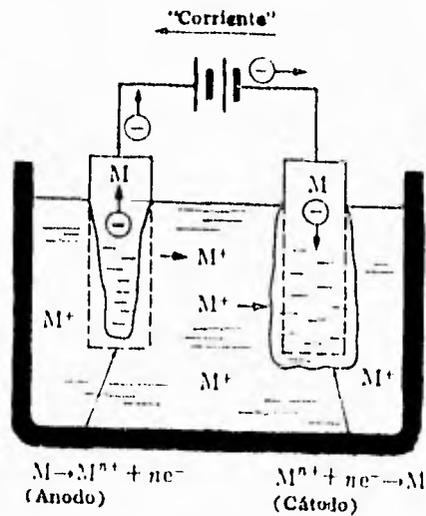
Se podría decir que la electrodeposición es el proceso opuesto de la corrosión. Los iones metálicos se desprenden del electrolito cuando se suministra a cada uno de un electrón para producir átomos metálicos.

La ley de Faraday rige el principio fundamental de la electrólisis: la corriente pasa a través de una solución denominada electrolito, entre dos electrodos conductores conocidos como ánodo y cátodo. Los cambios ocurren principalmente en los electrodos. En recubrimientos electrolíticos el metal es disuelto desde el ánodo liberando oxígeno a través de él y el metal o hidrógeno es depositado en los cátodos.

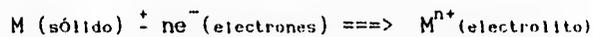
La cantidad de cualquier elemento (o elementos) liberados, ya sea por el ánodo o cátodo durante un proceso electrolítico es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución.

En éste esquema, el cátodo recibe electrones del circuito externo, se lleva a cabo la reacción y la deposición procede. A medida que esta reacción continúa, el ánodo suministra los electrones al circuito externo a través de la fuente de electrones, que son suministrados comunmente por una corriente directa. Los electrones vienen de los átomos metálicos del electrodo izquierdo o ánodo, que estan siendo oxidados a un nivel de valencia más alto. El ánodo sufre corrosión como lo muestra la figura 4.1.¹

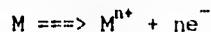
FIG. 4.1:



Para que se lleve a cabo el recubrimiento electrolítico en una pieza metálica, los electrodos deberán ser de diferente material debido a que cada uno tiene una estructura atómica diferente y como consecuencia, una reactividad eléctrica diferente, en la solución prevalece la neutralidad eléctrica. Cuando se hace pasar la corriente a bajo voltaje, los iones positivos de la disolución son atraídos hacia el cátodo, cargado negativamente, en donde se neutraliza su carga y quedan en libertad. Los iones negativos se desplazan hacia el ánodo quedando neutralizados. Por consiguiente:



Hay una pérdida de metal en el ánodo cuando la corriente eléctrica la abandona para pasar al electrolito:



Mientras que en el cátodo, la corriente eléctrica sale del líquido y al no poderse llevar material consigo lo deposita en la superficie metálica, la corriente continúa circulando por el hilo de contacto hasta cerrar el circuito eléctrico.

4.1.1. POTENCIAL DE ELECTRODO.

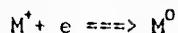
Los metales se degradan con el tiempo de muy diversas formas, o simplemente se disuelven en el medio que los envuelve, esto es porque existe un potencial entre el metal y la solución adyacente cuando no hay corriente. Cada metal tiene una fuerza impulsora para solubilizarse, la cual se mide con un voltaje.

El metal absorbe y almacena una determinada cantidad de energía, su valor está relacionado con la cantidad de energía que

se utilizó para su obtención a partir de su mineral, por consiguiente, para cada metal-solución hay un potencial específico bajo condiciones estandar. Todo metal se observa en equilibrio en una solución de sus propios iones (solución de un gramo lón por litro de solución en condiciones estandar).

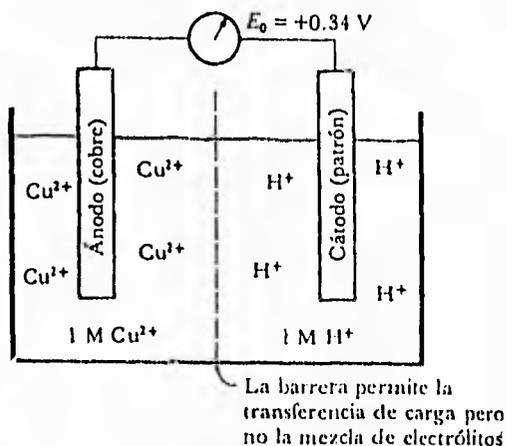
Para establecer estas condiciones se coloca un electrodo del metal a ensayarse en una solución de concentración molar. Una membrana semimpermeable divide la celda. En la otra mitad de la celda se coloca un electrodo de platino en una solución de concentración uno molar de iones de hidrógeno (producidos por un ácido). Una corriente de hidrógeno se burbujea alrededor del electrodo de platino. Por lo tanto el platino solo 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.



La fig.4.2² muestra una semicelda utilizada para medir el potencial electródico del cobre en condiciones estandar.

FIG. 4.2:



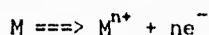
Si la concentración es mayor que uno molar el voltaje impulsor es correspondientemente menor.

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

Al sumergir un metal M_1 en una solución de sus sales M^{n+} para compararlo con otro metal diferente M_2 también en contacto con sus sales M^{n+} , la lectura de la diferencia de potencial resultante entre las dos muestras no nos indicaría nada respecto a cual de los dos metales tiene el mayor voltaje, si no se cuenta con el valor absoluto de cada una de las interfases metal-solución se debe elegir una configuración de referencia.

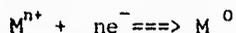
En los conductores electrolíticos se produce transferencia de masa en la cual se dan reacciones químicas en cada límite eléctrico-electrolítico.

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 del metal ganando electrones.



desarrollándose potenciales positivos.

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

La tabla 4.1³ muestra la serie galvánica de las aleaciones de uso ingenieril más comunes, el medio es agua de mar. A-activo, P-pasivado.

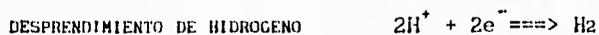
SERIE GALVANICA DE LAS ALEACIONES COMUNES

<p>Grafito Plata Acero 12% Ni, 18% Cr, 3% Mo--P Acero 20% Ni, 25% Cr--P Acero 23 a 30% Cr--P Acero 14% Ni, 23% Cr--P Acero 8% Ni, 18% Cr--P Acero 7% Ni, 17% Cr--P Acero 16 a 18% Cr--P Acero 12 a 14% Cr--P 80% Ni, 20% Cr--P Inconel--P 60% Ni, 15% Cr--P Níquel--P Metal monel Cobre-níquel Níquel-plata Bronces Cobre Latones 80% Ni, 20% Cr--A Inconel--A 60% Ni, 15% Cr--A</p>	<p>Catódico ↑</p> <p>↓ Anódico</p>	<p>Níquel--A Estaño Plomo Soldaduras plomo-estaño Acero 12% Ni, 18% Cr, 3% Mo--A Acero 20% Ni, 25% Cr--A Acero 14% Ni, 23% Cr--A Acero 8% Ni, 18% Cr--A Acero 7% Ni, 17% Cr--A Ni-resist Acero 23 a 30% de Cr--A Acero 16 a 18% de Cr--A Acero 12 a 14% de Cr--A Acero 4 a 6% de Cr--A Hierro fundido Acero al cobre Acero al carbono Aleación de aluminio 2017-T Cadmio Aluminio, 1 100 Zinc Aleaciones de magnesio Magnesio</p>
--	------------------------------------	---

En los conductores electrolíticos se produce transferencia de masa en donde se dan reacciones químicas, cuando la valencia de un elemento aumenta en un proceso químico, esto es, se produce una reacción de disolución, la reacción se llama oxidación y si disminuye tiene lugar una reducción, que es una reacción química en la interfase donde la finalidad es suministrar hidrógeno o eliminar oxígeno. Todas las transformaciones electroquímicas deben ser consideradas como reacciones de oxidación-reducción, ambas cantidades son cualitativamente equivalentes.

Durante el proceso de electrólisis, todos los iones en solución transportan corriente y la contribución de un ión individual depende de la concentración y la movilidad. En el cátodo se forma un exceso de cationes y los de potencial de descarga 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 típicas para los electrodos son:

PARA CATODO:



PARA ANODO:



4.1.2 SOBRETENSION.

La variedad de metales que se utilizan como cátodo en los procesos de recubrimiento influye seriamente en el caso de que el metal base sea más electronegativo que el que va a depositarse.

A 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.

4.1.3. 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.

4.1.4. 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 la deposición.

4.1.5 POLARIZACION.

Cuando a través de la separación entre un electrodo y una disolución circula una corriente intensa, la diferencia entre estos dos valores se le da el nombre de Polarización.

Cualquier desviación que halla de la condición de equilibrio desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las velocidades de electrodeposición anódica y catódica.

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 de 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 en la película que envuelve el cátodo tenderá a disminuir.

4.2. PARAMETROS DE BAÑOS ELECTROLITICOS.

Existen fórmulas referidas a un baño en particular, 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 de un baño sirve en realidad para un propósito definido y debe estar presente en la presentación y cantidad más favorable a la finalidad que se le asigne, ya que se ha comprobado mediante la experiencia que cualquier solución empleada en un depósito cualquiera va a tener sus propias características.

Solo a través de la práctica se tenderá a lograr un baño eficaz. Sin embargo, es necesario conocer las limitantes y requerimientos para cada tipo de baño específico.

En cualquier proceso electrolítico se necesita un depósito de cristales finos de gran tenacidad y adherencia. La regulación de las condiciones de trabajo más eficaces desde un punto de vista económico, es igual para muchos procesos electrolíticos, ya que las soluciones se agitan, calientan, filtran,, etc. con los mismos dispositivos y mecanismos utilizados para otras sustancias. Resulta pues que, en ocasiones es conveniente generalizar sobre el efecto que producen algunos parámetros en cualquier tipo de recubrimiento electrolítico.

Las variables de temperatura, densidad de corriente y agitación están correlacionadas con el funcionamiento del recubrimiento electrolítico, de modo que se acostumbra controlar a las tres a través de la estandarización del instrumento. Así, el aumento de la temperatura y la agitación permite, en general, obtener eficiencias de corriente más elevadas. Es recomendable trabajar con los valores más altos de temperatura y densidad de corriente siempre que sean compatibles con las limitaciones impuestas por la calidad de depósito requerida.

4.2.1. TEMPERATURA.

Los aumentos de la temperatura hacen crecer la conductividad del electrolito (así como la velocidad de difusión) por lo que aumenta la disolución del ánodo, lo que 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 menor rapidez que a temperaturas bajas. Ya que la polarización varía en razón directa con la densidad de corriente, y ya que el aumento de la temperatura reduce esta polarización, puede resultar favorecida la formación de nódulos de manera que puede adoptarse una densidad de corriente más elevada para el mismo valor de la polarización.

El aumento de temperatura es causa del desprendimiento de hidrógeno y de la precipitación de sales contaminantes.

4.2.2. AGITACION.

La agitación implica una densidad de corriente, aumenta la densidad límite de corriente para depósitos más pesados y da una provisión fresca de sales y iones metálicos en el cátodo. La agitación puede ser de dos clases: movimiento 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 intercambiadores de calor, otras veces por agitación de hojas movidas por un motor en los baños.

Si la agitación se excede de la velocidad óptima es perjudicial, evitando gradientes excesivos de velocidad o la

formación de vórtices o torbellinos, pues la solución debe ser distribuida de forma uniforme para evitar deformaciones en la estructura, apariencia y espesor de los recubrimientos.

4.2.3. FILTRACION.

Los baños requieren purificación y filtración cuando se les prepara. En particular los recubrimientos de abrillantado requieren tanto filtración continua como filtración periódica. Entre los métodos practicados destaca el de carbón activado que elimina impurezas orgánicas, pero al mismo tiempo elimina los agentes humectantes y muchos agentes abrillantadores orgánicos, pudiéndose evitar excluyendo el peróxido de hidrógeno que es el que reacciona con la mayor parte de las materias orgánicas por medio del calentamiento y así evitar productos de la oxidación.

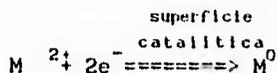
4.2.4. AGENTES DE ADICION.

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 añadir sustancias que porten cargas eléctricas o sustancias reductoras mejoran la calidad del depósito. Una variedad de productos orgánicos de elevado peso molecular aumenta el espesor del recubrimiento y reduce el tamaño de los cristales sin tener que alterar el paso de corriente para el proceso electrolítico.

4.3. DEPOSICION QUIMICA.

En el año de 1946 se inicia el recubrimiento químico de los metales por los científicos A. Brenner y G. Riedel, originalmente se le dio el nombre de "Electroless plating" por ser un método para recubrir objetos sin el empleo de electricidad. El experimento consistió en recubrir un cuerpo metálico con una aleación amorfa de níquel, por medio de una reducción autocatalítica controlada de los iones Ni^{++} en la superficie del metal base usando aniones de hipofosfito $(H_2PO_2)^-$ en un medio acuoso, sin el empleo de una fuente externa de corriente eléctrica. El término se utiliza para referirse a la formación continua de depósitos metálicos desde soluciones acuosas sobre cuerpos sólidos, a través de reacciones redox autocatalíticas.

La deposición de un metal ocurre por medio de una simple inmersión en la solución acuosa del sustrato a cierta temperatura. Un agente reductor abastece de electrones para reducir iones. La característica del recubrimiento es la reducción selectiva de los iones metálicos solo en la base de un sustrato catalítico (metal base) sumergido en una solución acuosa y por la deposición continua en ese sustrato a través de la acción catalítica del depósito mismo. Un agente químico reductor en solución surte los electrones para llevar al metal a la forma elemental.



en donde $2e^{-}$ son los electrones aportados por el agente reductor.

Sin embargo, como indica la reacción, la acción de reducción ocurre sobre la superficie catalítica. Esto es evidente, ya que una vez que la deposición es iniciada en la superficie, el metal existente depositado debe actuar por sí solo como catalizador para que la deposición continúe.

Usualmente los depósitos han sido producidos con níquel, paladio, cobre, oro, plata y una variedad de aleaciones incluyendo uno o más de estos metales.

Se puede afirmar con certeza que el proceso inicial que tiene lugar sobre la superficie metálica en la deposición química son los cambios en las reacciones de transferencia. Esto es especialmente cierto para aquellos metales catalíticamente activos que son menos nobles que el níquel mismo.

La operación de un baño de níquelado químico es diferente de la mayoría de los sistemas de recubrimiento y se debe tener más cuidado en su mantenimiento, en parte debido a que interfieren más iones externos.

Todos los baños químicos tienen una vida finita que puede ser un número determinado de baños, dependiendo del tipo. Tanto la rapidez de deposición como el contenido de fósforo en el depósito y por lo tanto todas las propiedades del recubrimiento, dependen mayormente del pH del baño y la temperatura de operación.

En general, el operario de una línea de recubrimiento químico debe estar alerta de los problemas derivados de un baño muy estable que ocasionaría bajas velocidades de deposición o recubrimiento escalonado, por el otro lado, insuficiente estabilidad podría resultar en una deposición espontánea en las paredes del tanque.

La prueba de un buen baño químico (independientemente de calidad del depósito) es la amplitud de su rango de operación.

Un baño capaz de formar depósitos de composición uniforme sobre un amplio rango de pH y temperatura ofrece al operador un campo más amplio que aquel cuya operación es restringida con respecto a los mismos parámetros.

4.3.1. MONTAJE Y OPERACION DE LOS BAÑOS.

Debido al gran número de tipos de baños químicos, solo pueden ser dadas líneas generales como recomendaciones de montaje y operación de estos baños.

A nivel mundial, las casas dedicadas a los recubrimientos superficiales manejan alrededor de 200 formulaciones de níquelado químico, y tan solo en Alemania están en uso 100 diferentes tipos. Las instrucciones que otorgan las firmas que desarrollan y prueban los baños deben ser siempre facilitadas.

Normalmente los reactivos son contenidos en recipientes de acero inoxidable o tanques plásticos, una continua filtración es lo más común, al tiempo que es recomendable la agitación por aire o el movimiento mecánico de la pieza.

El calentamiento del baño es casi invariablemente directo básicamente en calentadores de acero inoxidable, utilizando ya sea vapor o electricidad.

La preparación de un baño químico se basa usualmente en una o dos soluciones, están mezcladas con agua desionizada para dar una dilución adecuada.

Se eleva el baño a la temperatura correcta y se mide su pH siendo ajustado al pH requerido con ácido sulfúrico, sosa caústica o amoníaco y está listo para su uso.

4.3.2. DEPOSICION QUIMICA EN RELACION CON EL SUSTRATO.

La superficie a ser recubierta debe ser capaz de iniciar la reacción de deposición, ya sea que la superficie sea catalíticamente activa o ésta sea activada por deposición de nucleación de un metal catalítico adecuado. Tanto el cobre como el níquel son en sí mismos catalizadores para la posterior deposición de níquel y cobre. De modo que el proceso continuará aún después

que la superficie del sustrato original se haya oscurecido totalmente y seguirá hasta que el material sea retirado del tanque. Es entonces posible producir recubrimientos del rango del milímetro de espesor.

Los sustratos pueden ser clasificados como sigue, en términos de su actividad catalítica del proceso de deposición química:

Clase 1. Materiales Intrínsecamente Catalítico-activos:

Existen metales que son capaces de sostener una deposición química sin ayuda. El cobre y el níquel son de este tipo, ambos pueden iniciar y mantener la deposición catalítica.

Clase 2. Materiales Extrínsecamente Catalizados:

Las superficies de estos materiales no son catalíticamente activas por sí mismas. De modo que una nucleación de un metal intrínsecamente activo (clase 1) debe depositarse en la superficie para impartir una actividad catalítica. Se distinguen tres divisiones:

a) Materiales metálicos que son menos nobles que el material a depositar en el electrolito usado. Cuando estos son inmersos en la solución, la nucleación de níquel sobre ellos es por un proceso de cementación y que permite que la deposición química se lleve a cabo.

b) Materiales metálicos que son más nobles que los materiales a depositar en los baños a ser usados, en consecuencia, la reacción de cementación no tendrá lugar para producir una nucleación catalítico-activa. En este caso será necesario aplicar (¡muy brevemente!) un pulso de corriente catódica o algo que ponga en contacto con la pieza de metal menos noble. Una vez que el material recubridor nucleado está presente en la superficie, el proceso de deposición química es catalítico.

c) Materiales no metálicos para los cuales una nucleación catalítico-activa (clase 1) debe ser depositada antes de la

Inmersión en el baño químico. Después de una "sensibilización" (p.e. solución de cloruro de estaño), la superficie es expuesta a una solución de cloruro de paladio cuando los átomos metálicos de paladio se depositan en la superficie.

Debe hacerse notar que la designación de un metal comprendido entre las clases 1 y 2a así como la 2c pueden variar de acuerdo con el tipo de proceso de deposición química a ser usado.

Existen algunos elementos, que aun a bajas concentraciones y tratándose de un material clase 1, pueden bloquear la acción catalítica. En el caso en que el metal mismo está constituido por el metal "bloqueador", su superficie debe ser oscurecida primero ya sea con electrodeposición o algún otro proceso de recubrimiento, de ser posible con un metal catalíticamente activo.

En el caso de superficies aleadas, la regla es que si el constituyente mayoritario de la aleación puede ser cubierto químicamente, la aleación lo será también. Esto es cierto aun cuando el constituyente minoritario es un material "bloqueador", siempre y cuando su concentración no exceda de cierto porcentaje. En algunos casos se requiere un paso de pretratamiento.

Para baños químicos basados en hipofosfito, los metales catalíticos (clase 1) son, en general, los metales deshidrogenados catalíticamente del grupo VIII de la tabla periódica, cobalto (alcalino solamente), níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino. Estos metales, son susceptibles de ser recubiertos químicamente.

Los materiales de la clase 2a, que incluyen al acero, aluminio, berilio y titanio. Los materiales de la clase 2b comprenden al cobre, plata, oro y carbono.

Los elementos bloqueadores en los baños de hipofosfito son el zinc, cadmio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y azufre.

De las aleaciones técnicamente importantes, las siguientes pueden ser satisfactoriamente recubiertas: aceros de baja y alta aleación, hierro fundido y aleaciones cobre-zinc (latón), aleaciones cobre-estaño (bronces), otras aleaciones base cobre comercialmente disponibles y la mayoría de las aleaciones de aluminio.

Después de una activación catalítica apropiada, los materiales no metálicos (clase 2c) pueden ser igualmente recubiertos por un baño químico, preferiblemente en soluciones de hipofosfito neutrales o alcalinas, a altas temperaturas

Un pH y temperaturas de operación altos en baños que contienen borohidruros de sodio hacen menos viable el metalizado de plástico que los baños de hipofosfito y aquellos que usan aminoboros operando en un rango de pH de 5 a 9 y a una temperatura de 60°C.

4.3.3. RELACIONES DE DEPOSICION Y COMPOSICION DE LA ALEACION.

La cinética de las reacciones químicas gobierna no solo la relación del metal depositado, sino también la composición de la aleación formada.

En la literatura existen numerosas referencias a la cinética de los procesos, especialmente en un medio ácido. Los efectos de la mayoría de los parámetros individuales de operación y los componentes de la solución han sido estudiados y reportados. Los estudios frecuentemente se contradicen unos a los otros y la explicación para esas discrepancias descansan en la compleja dependencia de las rapidezces de deposición de los diversos parámetros involucrados.

Una expresión para la velocidad de deposición, y también del crecimiento del espesor en un tiempo dado, se puede escribir así:

$$d = f(T, \text{pH}, C_M^+, \text{CRED}, \text{CoRED}, O/V, K, B, S, n_1, n_2, \dots)$$

donde:

T = temperatura de deposición.

pH = pH de la solución.

C_M^+ = Concentración del material a depositar.

CRED = Concentración del agente reductor.

CoRED = Concentración del agente reductor gastado
(p.e. ortofosfito)

O/V = Area superficial: razón de volumen. (capacidad del tanque).

K = Tipo y concentración del complejante.

B = Tipo y concentración del acelerador.

S = Tipo y concentración del estabilizador.

n_1 = Otros factores como agitación, grado de la misma y contaminación del baño.

De todos estos parámetros, son en general los valores de temperatura y pH, así como el tipo y concentración del estabilizador, los que más afectan la velocidad de deposición.

Hay ecuaciones análogas entre la ecuación precedente y la composición de la aleación, la velocidad de deposición y la composición del electrolito. La ecuación para dicha relación sería:

$$CLM = f(T, \text{pH}, C_M^+, \text{CRED}, \text{CoRED}, O/V, K, B, S, n_1, n_2, \dots)$$

Donde CLM es el contenido de fósforo, boro, talio, plomo u otro metales aleados en el depósito.

4.4. EFECTO DE LOS DIVERSOS PARAMETROS.

4.4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La temperatura es el más importante de los parámetros que afectan la velocidad de deposición. La mayoría de las reacciones de oxidación y reducción comprendidas en todo el proceso requieren energía en forma de calor y esto es cierto para todo tipo de baños y valores de pH.

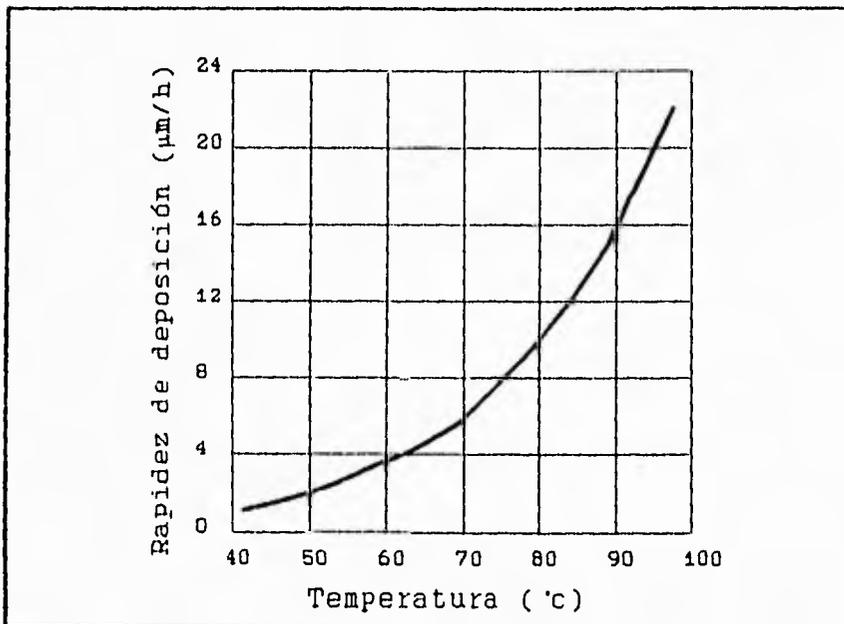
Dado que muchos de los pasos de la reacción, especialmente en el caso del niquelado, solo tienen lugar significativamente por arriba de 50°C, el baño químico de tipo ácido en particular, debe operar a temperaturas significativamente mayores a ese valor.

Virtualmente todos los baños de hipofosfito ácidos operan entre 85 y 95°C. Lo mismo es cierto para baños borohidradados alcalinos. Tan solo unos cuantos baños de hipofosfito de alcalinos a neutrales son capaces de operar desde temperatura ambiente hasta 70°C sobre un amplio rango de pHs, (como es también el caso del cobrizado).

Puede ser que una rapidez de deposición resulte atractiva, pero esto puede resultar contraproducente debido a una posible inestabilidad del baño a esas temperaturas.

Por todo esto se concluye que un adecuado control de temperatura es imprescindible en los baños químicos. En este contexto debe destacarse que solo en los baños donde es utilizada agitación vigorosa, la temperatura del baño es uniforme y esto es especialmente cierto para el electrolito adyacente a la zona de calentamiento. Un sobrecalentamiento local es un peligro que debe prevenirse a toda costa y una adecuada agitación del aire resguardará a la solución de este efecto indeseable. El adecuado funcionamiento de los termostatos que controlan la temperatura del baño debe ser chequeado periódicamente, usando un termómetro de mercurio u otro medio.

Es cierto en todos los casos, en estos baños, que la rapidez de deposición se incrementa al incrementarse la temperatura. Como se muestra en la figura 4.3.⁴

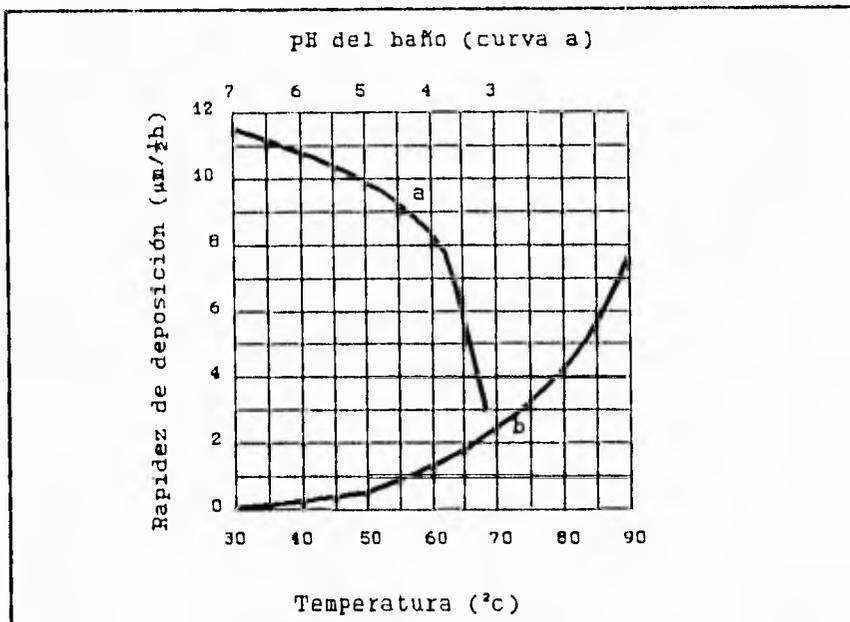


4.4.2. EFECTO DEL PH.

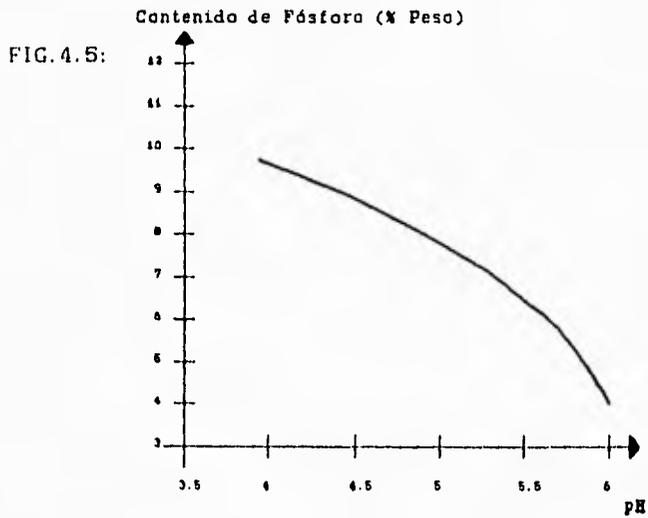
La concentración iónica de H^+ se incrementa cuando los iones del metal se reducen para formar el recubrimiento metálico. La implicación práctica de esto es que el pH descenderá conforme la deposición se lleve a cabo. Por este motivo, los baños químicos deben incorporar un amortiguador durante la operación. Los iones de OH^- deben ser suministrados por una dosis continua de alcali diluido (NH_4OH o NaOH).

La rapidez de deposición en los baños de hipofosfito ácido es especialmente sensible al pH de la solución. La fig.4.4⁵ ilustra esto.

FIG.4.4:

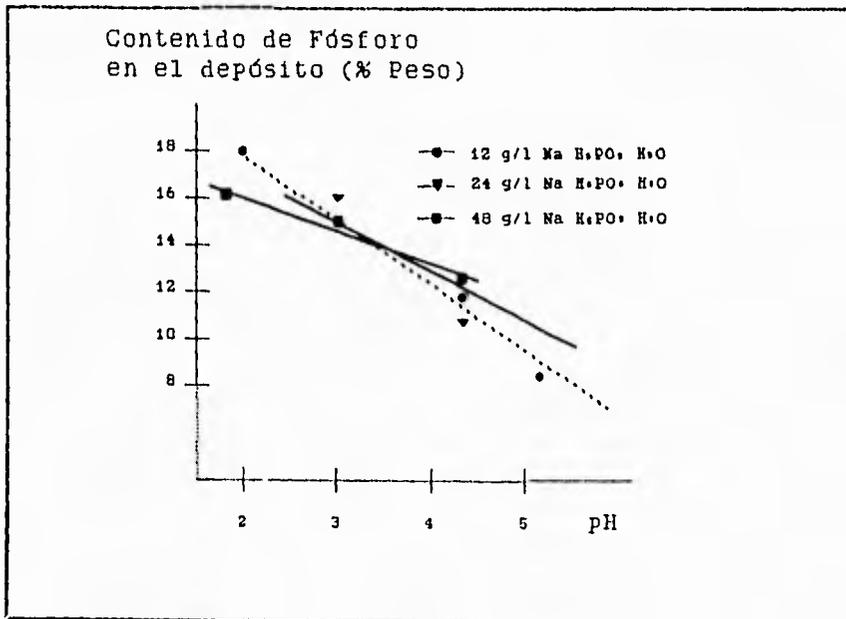


Más información se puede obtener viendo el efecto del pH en el contenido de fósforo que en el efecto de la temperatura sobre el contenido de fósforo en el depósito. En general, a menor pH en el baño, mayor es el contenido de fósforo en el depósito como se muestra en la fig.4.5.⁶



El gradiente del % de fósforo vs curva de pH depende de la relación de sal de níquel sobre hipofosfito. A mayor concentración de hipofosfito, y por lo tanto mayor el exceso de agente reductor, menor sería el efecto del pH. Un ejemplo lo da la fig.4.6.⁷

FIG. 4.6:



El aumento del pH tiene los siguientes efectos:

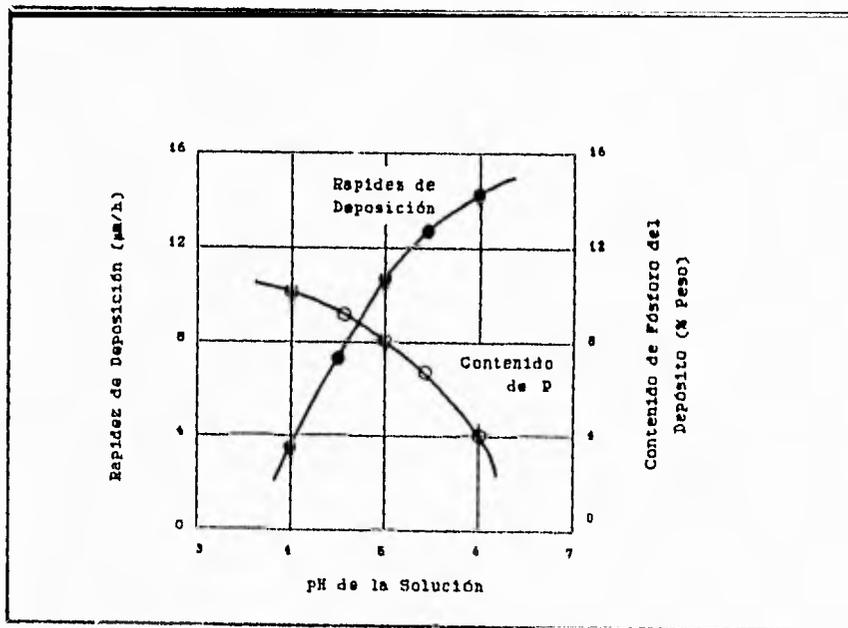
a) Incrementa la rapidez de deposición, de un modo más o menos lineal dependiente del pH a una temperatura dada.

b) La modificación de la reacción del hipofosfito desde un modo catalítico a uno homogéneo. A consecuencia de esto puede producirse una descomposición espontánea de la solución con una deposición de níquel.

c) Disminución de la solubilidad del fosforo de níquel. La deposición de componentes indeseados pueden iniciar la descomposición y a menudo produce depositos rugosos.

d) Reducción en el contenido de fósforo en el depósito. La figura 4.7.^B muestra la dependencia de la velocidad de deposición y el contenido de fósforo en el depósito con respecto a la variación del pH.

FIG. 4.7:



La disminución del pH conduce a:

a) Prevención de la deposición de sales básicas e hidróxidos.

b) Decremento del poder reductor del hipofosfito.

c) Una acción amortiguadora más efectiva de especies en el baño.

d) A pHs inferiores a 4, ocurre un retardo en la deposición y ataque del recubrimiento por la solución.

El pH debe ser controlado de modo que su valor óptimo se mantenga. Este óptimo representaría una adecuación de varios factores. La selección del pH de operación también tiene implicaciones en términos de las propiedades del depósito obtenido, debido a que tanto los esfuerzos internos como la adhesión varía en función del pH del baño (como menciona Riedel).

4.4.3. EFECTOS DE LA COMPOSICION DEL BAÑO.

Las mejores formulaciones químicas constituyen un cálculo cuidadoso de optimización del sistema. Cada constituyente químico afecta la rapidez de deposición y el contenido de fósforo del depósito. En algunos casos esos efectos son muy pronunciados, mientras en otros son tenues.

En general, la rapidez de deposición es tenuemente afectada por la concentración de cobre o níquel en la solución. La rapidez de deposición empieza siendo proporcional a la concentración de níquel en la solución, llegando a un punto en que esta rapidez de deposición disminuye drásticamente hasta alcanzar un máximo, después se puede continuar la adición del metal, pero su rapidez de deposición disminuirá. Esta débil dependencia en la concentración se muestra en las figuras 4.8.⁹ y 4.9.¹⁰

FIG. 4.8:

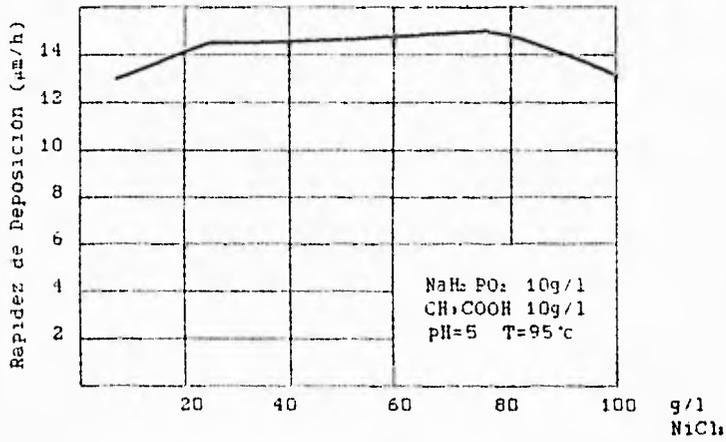
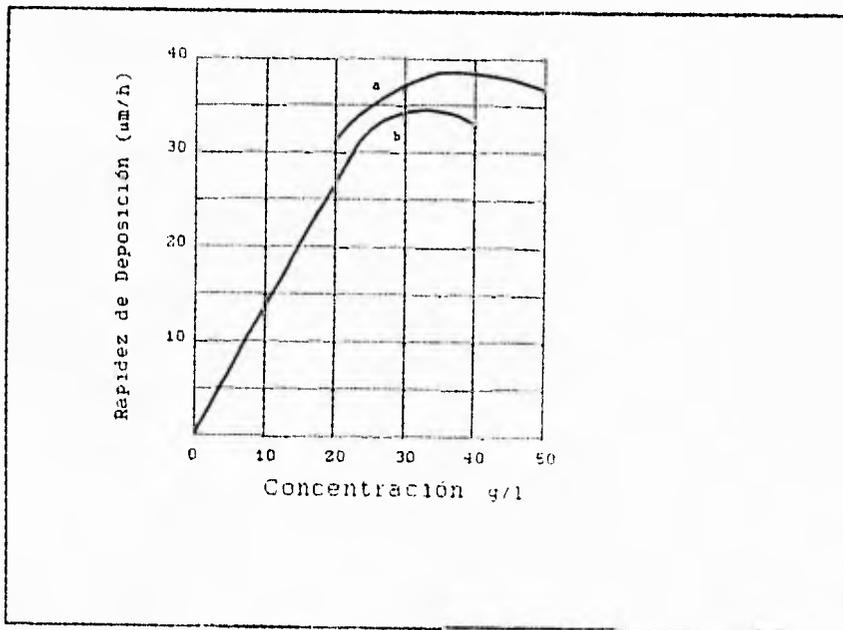


FIG. 4.9:



El efecto de la concentración del agente reductor sobre la rapidez de deposición es mucho más marcado, siendo el parámetro más importante en la relación de concentración del material este agente reductor.

El hipofosfito de sodio es capaz de reducir los iones de níquel sobre rangos muy amplios de pH ($\text{pH} > 3$). En la práctica, un mol de níquel depositado consume alrededor de tres moles de hipofosfito (5.4g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por un gramo de metal depositado). Sin embargo, en ciertos sistemas, parte del agente reductor es reducido catalíticamente en la superficie recubierta.

Inequivocamente, el incremento de la concentración de hipofosfito no afecta la rapidez de deposición, una vez que la relación de hipofosfito sobre las concentraciones de complejante orgánico se mueven fuera de los límites óptimos.

Se deben observar las siguientes condiciones producto de la experiencia:

a) La concentración de hipofosfito debe estar entre 0.15 y 0.35 mol/l.

b) La relación molar óptima $\text{Ni}^{2+} / (\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ debe mantenerse entre 0.25 a 0.6, preferentemente entre 0.3 y 0.45.

Una vez que esta relación molar cae por debajo de 0.25, se obtiene un depósito café, mientras que en soluciones en donde la relación excede 0.6, la deposición es muy lenta.

Mientras mayor es esta relación, menor es el contenido de fósforo del depósito.

Cuanto mayor es la concentración de hipofosfito, mayor es el peligro de una descomposición espontánea de la solución. La eficiencia disminuye cuando la relación molar $\text{Ni}^{2+} / (\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ aumenta.

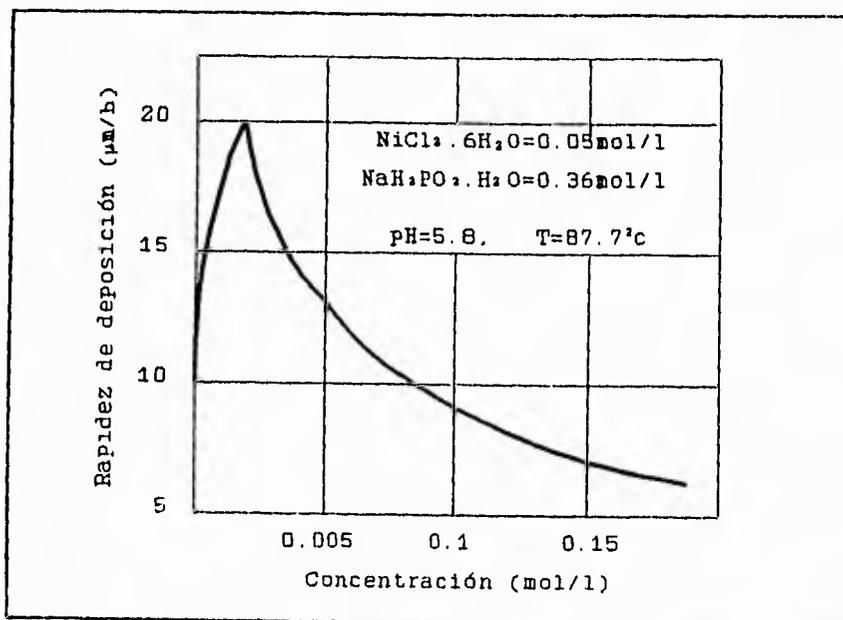
El contenido de fósforo de los depósitos de níquel se gobierna de manera similar. Trabajando a un pH de aproximadamente 5, se encontró que el contenido de fósforo en los depósitos está relacionado con la concentración de hipofosfito.

No hay una teoría definida para describir el efecto de los ácidos orgánicos en los baños químicos, ya sea en su efecto sobre la rapidez de deposición o en la composición del depósito, aun cuando no hay dudas acerca de los efectos beneficios de adicionar estos ácidos, especialmente los mono y bi-carboxílicos. Al parecer realizan una doble función, siendo complejantes por un lado y agentes amortiguadores por el otro, además de asegurar que el pH del baño no caerá muy rápidamente.

Esta en duda si estos ácidos orgánicos forman un cierto rango de complejos de níquel, de ahí que se reduzca la concentración de iones de níquel libres que se encuentran en solución. Esto estabiliza el baño y detiene la precipitación de fosfitos de níquel. Esto permite que la eficiencia de un complejante dado sea caracterizado en términos de la concentración de fosfito límite que permite el propio complejante. La comprobación de esto, es la tendencia de estos complejantes a retardar la reacción, hasta un extremo, gobernado por la concentración en el baño.

Se ha encontrado que la rapidez de deposición alcanza un valor máximo a una concentración dada de estos ácidos. Un ejemplo de esto lo da la fig. 4.10.¹¹ que muestra la relación entre la concentración de ácido succínico y la rapidez de deposición a un valor de fijo pH.

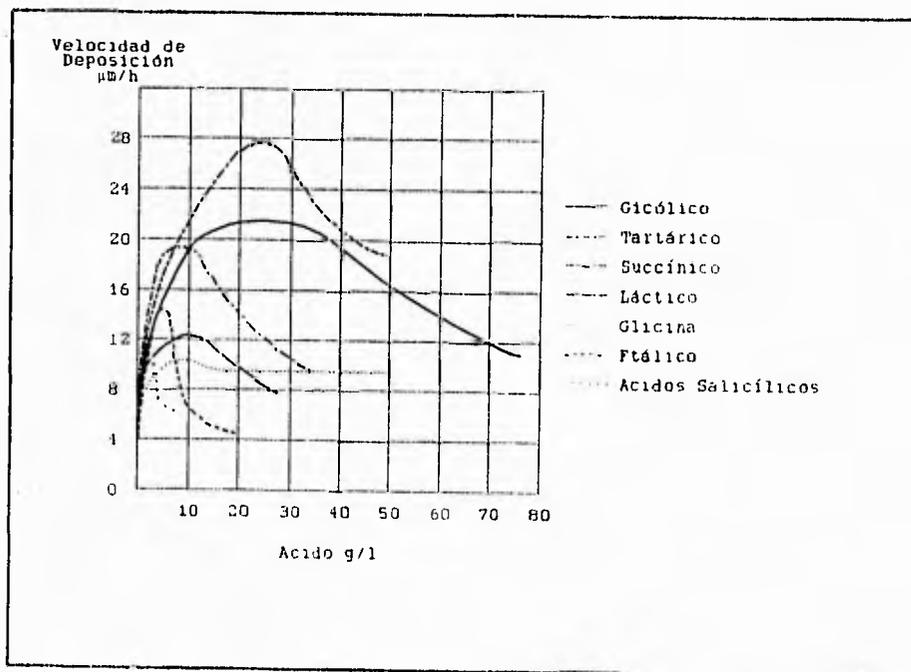
FIG. 4.10:



Así como el ácido glucólico, el más simple de los ácidos hidrocarbocílicos, el ácido láctico se ha encontrado favorable. El ácido láctico es un raro ejemplo de un aditivo orgánico que actúa no solo como complejante, sino agente amortiguador, el cual a su concentración óptima, también actúa como un acelerador.

La fig. 4.11¹² muestra la presencia de máximos en la rapidez de deposición para varios ácidos orgánicos. Se puede ver por ejemplo que el ácido tartárico (un ácido hidroxicarboxílico) no es aconsejable en baños de hipofosfito ácidos. Esto es, tiene una acción complejante muy pronunciada, es decir atrapa todos los iones de níquel libres como complejos estables, como se puede ver por la reducción en la rapidez de deposición. También se sugieren que ciertos efectos especiales, desligados de la acción amortiguadora sean tomados en cuenta. Tal es el caso del ácido ftálico que es un excelente amortiguador, pero no genera grandes mejoras en la velocidad de deposición.

FIG. . 4.11:



Los miembros minoritarios de las series homólogas de los ácidos carboxílicos saturados (H_2COOH y CH_3COOH) son agentes complejantes pobres y cuando son usados se debe tener cuidado de adcionar otros agentes estabilizadores. Es común usar la combinación de ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos como lo son los ácidos propiónico y láctico. Los ácidos carboxílicos no saturados se usan raramente. Existen datos disponibles sobre la asimilación del hidrógeno atómico durante la saturación de componentes no saturados y estos pueden ser usados para explicar el decremento de las eficiencias de los agentes reductores.

El efecto de los estabilizadores, aceleradores, agentes humectantes, abrillantadores, agentes reductores de esfuerzos, y otros aditivos varían de caso en caso sobre la rapidez de deposición.

Para las aplicaciones prácticas de recubrimientos químicos debe tenerse en cuenta que:

Los estabilizadores sirven para estabilizar el baño. De modo que el material debe ser depositado solo en la superficie del sustrato a ser recubierto, no en el fondo del tanque, ni en los agitadores, ni en los dispositivos calentadores. Los estabilizadores más conocidos son: iones de metales pesados, sulfuros orgánicos e inorgánicos, compuestos de selenio y telurio, compuestos óxidos como lo son los compuestos orgánicos saturados y alifáticos. La concentración del estabilizador en el baño es generalmente muy baja y, a mayor deposición, menores son las rapidezces de deposición.

Si demasiado metal es depositado sobre las paredes del tanque, es un indicativo de que el nivel de estabilizador debe ser incrementado; si por el contrario se forman coloridos depositos en los bordes y esquinas del sustrato y la cantidad de material depositado es pequeña, la concentración del estabilizador está

siendo inferior a lo adecuado. En condiciones de operación constante (pH, temperatura, etc.) la rapidez de deposición puede ser una guía confidencial para estabilizar la concentración.

4.4.4. EFECTO DE LOS CONTAMINANTES.

En la práctica se introducen contaminantes en los baños los cuales sirven como estabilizadores. Metales como el plomo, cadmio, cobre, zinc, hierro y aluminio fueron encontrados como constituyentes de aleaciones que han sido recubiertas electrolíticamente.

Las concentraciones aceptables límite dependen mayormente del tipo de baño químico en cuestión. Los efectos de los contaminantes sobre la calidad del depósito y los métodos de tratamiento de los baños contaminados se señalaron antes para el caso específico del baño ácido de hipofosfito, a un pH de 4.2 a 5.0.

En algunos casos, exceder las concentraciones tolerables tiene un gran efecto sobre la calidad del recubrimiento, hay niveles de impurezas tolerables en los citados baños, en los mismos se ve como en algunos casos la única solución después de excederse estos niveles es descargar el baño entero y comenzar nuevamente con una solución fresca.

Se puede ver que los contaminantes pueden ser clasificados en dos grupos. El primer grupo que incluye al plomo y al cadmio afecta el proceso de deposición aún a concentraciones muy bajas. Estos metales se incorporan en el depósito a una proporción extremadamente grande, en términos de sus concentraciones en la solución, y esto provee los medios para su remoción selectiva por su deposición en una superficie "falsa", la cual se usará para eliminar los excedentes antes de introducir la superficie que realmente nos interesa recubrir.

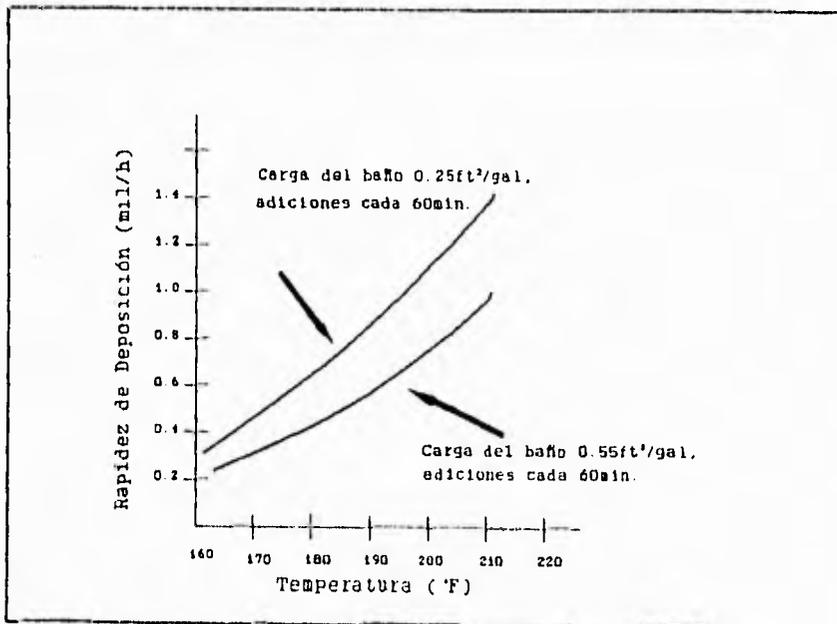
El segundo grupo incluye los metales zinc, hierro y aluminio. Estos metales no son codepositados en un rango de pHs que va de 4.6 a 4.8 y su concentración en solución puede entonces incrementarse. Sin embargo, dado que sus niveles de tolerancia son mucho mayores que los del primer grupo, tienden a interferir menos que estos.

4.4.5. EFECTO DE LA CARGA EN EL BAÑO.

Carga del baño es el término usado para definir la relación de área superficial de trabajo inmerso sobre el volumen de la solución en el tanque.

La carga del tanque también afectará el contenido de fósforo del depósito. A menor carga del baño, menor será el contenido de fósforo.

En la fig.4.12¹³ se ve el efecto de la carga y la temperatura sobre la rapidez de deposición.



4.4.6. EFECTO DE LA AGITACION.

Aunque la agitación del baño y el movimiento de la pieza no son absolutamente necesarios para la deposición química de níquel, es usualmente recomendable. La base para esto es presumiblemente que a mayor razón de difusión (a temperaturas altas) y a mayor convección, mayor será la eficiencia de los reactantes transportados a la superficie del sustrato a ser recubierto y se remueven mejor los productos de la reacción. Esto es especialmente cierto para secciones con perfiles agudos o con grandes depresiones, o cavidades así como cuando se pretende recubrir las paredes interiores de tubos. Es en el caso del cobrizado donde se observa más el requerimiento de una agitación, pues la vida útil del baño se incrementa o decrece drásticamente en función de este parámetro, para una cantidad de estabilizador dada.

La agitación de la solución se realiza más frecuentemente por inyección de aire, circulación por bombeo o por agitación simple. El movimiento de la pieza, que es sin duda mucho más difícil para artículos grandes o pesados puede ser llevado a cabo por medio de barriles, tambores o canastillas.

Se ha visto que la rapidez de deposición de los baños ácidos se aumenta por el movimiento de la pieza, si otras condiciones permanecen constantes. Esto podría ser explicado en términos del incremento del pH en la capa difusora.

Los experimentos con soluciones corrientes muestran que en general, para poder producir depósitos uniformes no es necesario altas velocidades de flujo, sino una agitación intensiva cerca de la superficie de trabajo.

4.4.7. EFECTO DE LA EDAD DEL BAÑO.

Los baños para recubrimientos químicos tienen una vida finita. La edad del baño también está definida por el número de veces que el contenido iónico del metal a depositar (g/l) es consumido y abastecido. Cuando su vida útil se ha acabado el baño entero debe ser desalojado, ya que la resistencia a la corrosión y otras propiedades importantes del depósito se deterioran severamente.

La rapidez de deposición en un baño ya viejo decaerá precipitadamente. Esto es, a pesar del agente reductor y el valor del pH de operación, la oxidación y descomposición de los productos interfieren finalmente con la deposición del metal.

Desafortunadamente, parece no haber literatura disponible para la máxima concentración permitida de ortofosfito o para los correspondientes productos de oxidación de agentes reductores basados en boro. Presumiblemente no hay un criterio inequívoco para determinar como dicho valor máximo puede ser reconocido y por lo tanto no hay un punto en el cual un baño pueda seguir siendo usado. El níquel puede ser depositado desde un baño aún después de 20 inmersiones previas. El papel de los agentes complejantes es indudablemente importante para esto.

También el contenido de fósforo varía con la edad del baño, inclusive cuando ha sido trabajado a condiciones constantes. El contenido de fósforo del depósito se incrementa al elevarse la concentración de ortofosfito en el baño, aunque que tan aplicable es esta observación, es aún incierto.

La regeneración de un baño químico viejo, por simple intercambio iónico es extremadamente difícil. En estos casos se usaría electrodiálisis para remover las sales gastadas del electrolito. Usualmente lo que se hace después de que ha envejecido el baño y las propiedades del recubrimiento resultan ser deficientes es desalojar el depósito y utilizar un baño nuevo.

CAPITULO V

NOCIONES SOBRE EL PROCESO DE PREPARACION DEL SUSTRATO.

Este apartado intenta introducir en el proceso de preparación de los materiales que se desea recubrir, dado que varias muestras de zinalco se someterán a un baño químico de cobre y níquel. No solamente se desea recubrir de manera uniforme los objetos, sino que además es preciso obtener depósitos finos, brillantes y con buena adherencia, que satisfagan ciertas necesidades técnicas.

Las propiedades finales del material dependerán de la preparación, formulación, método y control del proceso. Se modificaron variables tales como rugosidad de la pieza, composición del baño y temperatura hasta lograr condiciones de operación óptimas.

Los depósitos son generalmente de naturaleza cristalina, cada uno de los granos está formado por un gran número de celdas unitarias que poseen todas las cualidades de un cristal. Las propiedades de los depósitos metálicos dependen del tamaño y disposición de los granos.

5.1. PREPARACION SUPERFICIAL.

Para que el recubrimiento adherente pueda ser depositado en forma adecuada sobre el metal base dado, es necesario que éste sea sometido a un determinado proceso de preparación superficial. Cada una de las etapas del proceso representa diferentes aspectos de limpieza, cuyo objetivo final es la obtención de una superficie metálica que acepte convenientemente la deposición.

Así, la superficie ideal sería aquella constituida en su totalidad por átomos del metal base, pero lograr esta condición es virtualmente imposible, aún en el laboratorio. De tal forma que una superficie satisfactoria sería aquella que no contenga materiales extraños que interfieran con la formación del depósito

adherente. En general, lo anterior implica la remoción de grasas, películas de óxido, y en algunos casos cortezas de material dañado durante operaciones mecánicas.

La selección de las etapas en el proceso de preparación superficial adecuado, a cada caso particular, depende en primer lugar de la naturaleza del metal base y de la cantidad y origen de las impurezas e imperfecciones a ser removidas. Los metales ferrosos, en relación a los no ferrosos, generalmente requieren de varias etapas durante el proceso.

Definitivamente el grado de contaminación guarda una relación directa con el número de etapas necesarias durante el proceso de preparación superficial.

Un ciclo típico de preparación superficial incluye las siguientes etapas:

1. Lavado para remover contaminantes no adheridos.
2. Pulido mecánico para remover la corteza dañada durante las operaciones mecánicas.
3. Desengrase, para remover aceites, grasas y compuestos remanentes debidos al pulido mecánico.
4. Enjuague.
5. Decapado, para remover películas de óxidos.
6. Enjuague.

5.2. PULIDO MECANICO.

El pulido mecánico es una operación empleada para remover o suavizar imperfecciones en el metal base, tales como rebabas, rayaduras de relativa profundidad, cavidades, marcas de herramientas, excedentes del maquinado y capas de óxido.

Esta operación puede ser realizada mediante telas o ruedas, a las cuales está adherido un abrasivo. Este proceso remueve el metal, lenta o rapidamente y origina deformación plástica sobre la superficie.

Los abrasivos naturales, comunmente usados en las ruedas para pulir, contienen de un 57 a un 75% de óxido de aluminio, y el remanente consiste en óxido de fierro y algunas impurezas. Estos abrasivos son generalmente más económicos que los artificiales, además son particularmente útiles para pulir metales de baja dureza. Cuando los abrasivos naturales se aplican a los metales relativamente duros pierden su consistencia.

El óxido de aluminio y el carburo de silicio son los abrasivos artificiales más utilizados. Estos son más duros, uniformes, durables y sencillos de controlar que los abrasivos naturales, se aplican eficientemente para pulir metales relativamente duros, debido a que los granos del óxido de aluminio son altamente cortantes y están contenidos por un material aglutinante de excelente calidad. El carburo de silicio tiene una mayor dureza que el óxido de aluminio, como consecuencia, los granos gastados se fracturan fácilmente y aparecen nuevos granos cortantes, incrementandose de esta forma la vida útil del abrasivo.

Anteriormente a la introducción de telas abrasivas, la rueda era el único medio para pulir una superficie. Las ruedas abrasivas se fabrican en una gran variedad de materiales, los más usuales son la lona o muselina, cuero, fieltro, fibra y lana.

Para las series de experimentos realizados las piezas son preparadas con ruedas abrasiva con lijas de numeración: 250, 350, 400, 600, 1000 y tela abrasiva de fieltro con óxido de aluminio como abrasivo para darle a la pieza un acabado a espejo.

Se parte de la hipótesis de que a mejor acabado superficial en la pieza a recubrir, mejor será la adherencia y características deseables del recubrimiento. Sin embargo, la verificación de este postulado está expuesto a comprobación experimental, que se tratará en el siguiente capítulo.

5.3. DESENGRASE.

El desengrase puede consistir desde un simple lavado con algún detergente, hasta una combinación de varios tratamientos, debido que la naturaleza de las impurezas a remover puede variar ampliamente.

Los solventes orgánicos se utilizan para disolver la mayoría de los aceites y grasas, incluso los compuestos aplicados durante el pulido mecánico. Una desventaja presentada por estos agentes de desengrase es que la remoción de aceites y grasas en una superficie altamente contaminada puede originar que las impurezas de origen no graso se resequen y adhieran aún más firmemente que antes de su aplicación.

Los solventes orgánicos pueden ser usados simplemente como soluciones de inmersión, se prefiere emplearlos en forma atomizada, de esta forma los vapores del solvente condensan sobre la superficie de la pieza sometida a desengrase, arrastrando las impurezas hacia un depósito de solvente líquido.

El desengrase ultrasónico viene a resolver el problema de adherencia de partículas secas, se lleva a cabo por medio de vibraciones a velocidad ultrasónica. Las piezas se introducen en un fluido disolvente de la grasa como son acetona o alcohol, se selecciona el tiempo en el que se someterá la pieza a limpieza. La máquina empieza a trabajar, permitiendo con esta vibración que aún las partículas grasas que se encuentren depositadas en cavidades o ángulos de difícil acceso se separen de la pieza y se disuelvan en el medio.

5.4. DECAPADO.

Después del pulido mecánico y desengrasado se ha logrado eliminar suciedad, grasa y materiales orgánicos presentes en la superficie metálica. Sin embargo, después de que la superficie ha sido tratada, podría quedar una película de óxido, a veces no visible a simple vista que deberá retirarse para continuar un tratamiento químico.

A este método se le llama decapado y generalmente lleva implícito el uso de un ácido. El decapado tiene el efecto de neutralizar la película originada por una limpieza alcalina.

Un decapado químico se realiza al sumergir la pieza en una solución de ácido clorhídrico o sulfúrico y un decapado electrolítico se realiza cuando la pieza se dispone como ánodo introduciéndose en un electrolito. El electrolito 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 del hidrógeno naciente al tomar el lugar del ánodo. Las propiedades físicas del metal permanecen constantes, no obstante hay pérdida del metal en la disolución anódica.

Cabe destacar la importancia de un posterior enjuague a cada paso de preparación de la pieza previa a la inmersión del baño.

CAPITULO VI DESARROLLO EXPERIMENTAL Y PRESENTACION DE RESULTADOS

A. REALIZACION DEL PROCESO DE RECUBRIMIENTO.

En este trabajo, se encontraron las formulaciones y desarrollaron las técnicas para lograr recubrimientos de cobre y níquel que presenten propiedades convenientes para hacer competir al Zinalco con otros materiales como el aluminio y plástico que le llevan ventaja cuando la apariencia es un factor importante cuando se escogen.

Con estos tratamientos se le puede aportar características decorativas y de protección contra la corrosión que le hacen competitivo con estos otros materiales.

6.1. PREPARACION DE LA MUESTRA.

Para realizar las pruebas a nivel laboratorio se prepararon muestras que han sido cortadas de una lámina de zinalco en secciones rectangulares de 2x3.5 con 4mm de espesor. A éstas se les hizo un barrenado de donde penderán al ser inmersas en el baño.

Después se les hace un desbaste convencional con lijas de carburo de silicio de las numeraciones siguientes: 350, 500, 600, 800 y 1000. También se realizó acabado espejo para algunas.

Se realizaron varias pruebas y se pudo comprobar que un mejor acabado superficial es logrado a mayor graduación de la rueda abrasiva, siendo con las número 800 y 1000 las que dieron mejores calidades de recubrimientos. Contrariamente a lo esperado cuando se sometieron las muestras a un pulido espejo, la calidad fue deficiente para diversos valores de composición y temperatura del baño. Hecho el recubrimiento, aparecieron grumos en la superficie de la muestra principalmente en el cobrizado.

El desengrase se lleva a cabo con ayuda del limpiador ultrasónico, el fluido desengrasante que se utilizó fue acetona, el tiempo de inmersión para la limpieza es de 3 minutos.

Se comprobó que la acetona es un desengrasante potente para limpiar las muestras, pero su utilización puede también ser contraproducente, ya que el secado de la acetona después del baño ocurre muy rápidamente al contacto con el aire y al desecarse la gota mancha la superficie. El efecto de esta mancha ocasionada por la gota en la superficie del material puede ser desastroso, pues esta misma mancha será un defecto permanente aún después de recubrir el material.

El alcohol usado en el limpiador ultrasónico resultó ser un limpiador deficiente de las grasas si se compara con la acetona, pero no mancha la pieza tanto como ésta. El problema se resolvió enjuagando la muestra en un recipiente con alcohol inmediatamente después de la acetona. El alcohol, al evaporarse más rápido, no mancha tanto la pieza al entrar en contacto con la atmósfera, de cualquier modo, es importante lograr un secado uniforme evitando el escurrimiento de una sola gota que barra la superficie en el recorrido de su secado. El uso de una pistola de aire resultó conveniente y brindó muy buenos resultados en el acabado superficial.

6.2. PREPARACION DEL BAÑO QUIMICO.

La medición de los reactivos se realizó por medio de la balanza analítica que tiene una precisión de diezmilésimas de gramo, esto es útil, pues algunos de los reactivos participan en el compuesto en porcentajes de partes por millón difíciles de cuantificar con una balanza menos precisa.

6.3. COBRIZADO.

El cobre es un material único por su combinación de propiedades: facilidad de acabado por pulido y simplicidad de la aplicación de recubrimientos protectores y decorativos, al impedir el acceso de aire y humedad. La aplicación tradicional de los recubrimientos de cobre reside en el hecho de constituir un magnífico depósito intermedio para el niquelado y posterior cromado de muchos metales, además de la directa protección que contra diversos agentes corrosivos proporciona al metal base. En otros casos, el cobrizado es usado con fines de reproducción de ciertas superficies (galvanotipia, grabados en general, etc.) e incluso se han utilizado baños electrolíticos de cobre para obtener, en mayor estado de pureza chapa o hilo de cobre.

La preparación de los baños se sigue de acuerdo con ciertos procedimientos reportados en la literatura, a los que se ha llegado experimentalmente, es importante llevarlos a cabo en el orden adecuado, ya que al alterarse el orden se pueden crear reacciones indeseables.

En la mayoría de los baños de recubrimiento de cobre sin el uso de electricidad se usa formaldehído como agente reductor. El agente reductor del formaldehído se incrementa con la alcalinidad de la solución, los baños son operados usualmente arriba de 11. Esta alcalinidad es provista generalmente por una sal de cobre y sodio (usualmente sulfato cúprico) como fuente de iones de cobre y un agente complejante o quelante para prevenir la precipitación. En este trabajo se utilizó como base la fórmula de While-Cahill¹, ésta es una composición típica para cobrizado.

En la investigación se variaron los parámetros como son la preparación superficial, temperatura, pH, composición del baño, carga, agitación y edad del baño hasta lograr condiciones de operación óptimas y obtener un recubrimiento uniforme y brillante.

También, dosificando los componentes se busca un punto de equilibrio que nos de tanto una buena apariencia y adherencia del recubrimiento, como que cumpla con consideraciones económicas que se logran con un baño lo suficientemente estable, como para que tenga una vida útil de varias inmersiones sin descomponerse.

El cobrizado químico realizado con la formulación de While-Cahil reacciona sin necesidad de suministrarle energía en forma de calor, la intención es que este baño se efectúe a temperatura ambiente y evitar cualquier gasto por este concepto, además, un incremento en la temperatura aceleraría la degradación del baño, decrementando su vida útil. No obstante, el hidróxido de sodio aumenta por sí mismo la temperatura del baño hasta 35°C.

Los tiempos de inmersión variaron de 5 a 30 segundos con intervalos de 5 segundos. También se experimentaron diferentes formas de agitación que influirá en el acabado final del recubrimiento.

En el baño de While-Cahil se hicieron modificaciones en cuanto a la cantidad de los componentes a tomar parte. Se observó que al aplicar la fórmula tal cual, el baño resultaba muy inestable, al grado de reaccionar la solución misma antes de serle sumergido el sustrato a cobrizar y se precipitaron compuestos de cobre en forma granular, dejando el fondo del recipiente manchado. El baño se hace inservible para posteriores inmersiones.

Algo remarcable en este baño, es el orden a ser aplicados los reactivos, aún a iguales cantidades de los componentes se tendrán efectos diversos si se altera ese orden, y esto es importante para alargar su vida y hacerlo utilizable para varios lotes de piezas a

cobrizar y que todas presenten la misma calidad en sus recubrimientos. Así, el orden y cantidades propuestas en este trabajo, para el cobrizado del Zinalco, en base a la formulación que dió mejores resultados es el siguiente:

FORMULA DE WHILE-CAHIL MODIFICADA:

SULFATO DE CUBRE.....	18g
CARBONATO DE SODIO.....	18g
SAL DE ROCHELLE.....	60g
HIDROXIDO DE SODIO.....	34g
FORMALDEHIDO.....	12ml
AGUA DESTILADA.....	600ml

6.4. NIQUELADO.

El níquel es un elemento resistente a los álcalis en frío y en caliente, ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos no oxidantes diluidos, así como a la atmósfera. La adición de cobre mejora su resistencia a la corrosión en los medios reductores y en el agua del mar.

Los recubrimientos de níquel brillante, han alcanzado amplia difusión debido al ahorro que permiten, al poder prescindir de la operación de pulido subsecuente, además de su alta resistencia a la corrosión.

De los recubrimientos realizados, es el níquelado el que más entusiasmo provoca por la amplia gama de aplicaciones que pudiera tener como elemento protector contra la corrosión y por la apariencia agradable que presenta. Complete favorablemente con el níquelado electroiítico, hace pensar en posible sustitución en componentes que han sido sometidos ha un proceso de cromado (cuando su resistencia a la abrasión este dentro de los rangos requeridos).

De la tabla 6.1.² se probaron diversos baños para encontrar cual resulta conveniente para nuestra aleación específica, estos baños fueron del tipo: B, D e I.

El baño de tipo D causó mejores resultados. Este tipo de baño utiliza hipofosfito (H_2PO_2^-) para provocar la reducción autocatalítica controlada de los cationes del material a depositarse en la superficie del sustrato, sin el empleo de una fuente externa de corriente eléctrica. Lo que interesa es que exista una reducción selectiva de los aniones metálicos sólidos en la superficie del sustrato. En este tipo de baño los cationes de níquel son brindados por sulfato de níquel, en un medio ácido con un pH en el rango de 3 a 5.

TABLA 6.1: (PAGINA 64).

FORMULACIONES DE ALGUNOS BAÑOS DE NIQUELADO QUIMICO QUE EMPLEAN HIPOFOSFITO DE SODIO COMO REDUCTOR

COMPONENTES	UNIDAD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	FUNCION
Cloruro de níquel	g/l	25	37.5	-	-	-	16	-	30	50	1
Sulfato de níquel	g/l	-	-	67	17.5	17.5	-	80	-	-	1
Hipofosfito de sodio	g/l	8	9	20	20	20	20	24	10	20	2
Hidroxi-Acetato de sodio	g/l	8.3-42	-	-	-	-	-	-	-	-	3,4
Citrato de sodio	g/l	-	83	-	-	-	-	-	98	50	3,4
Acetato de sodio	g/l	-	-	-	10	-	-	12	-	-	3
Fluoruro de sodio	g/l	-	-	-	1.8	2	-	-	-	-	5,6
Succinato de sodio	g/l	-	-	-	-	13.3	-	-	-	-	6
Nalato de sodio	g/l	-	-	-	-	-	21.7	-	-	-	3,4
Amino-Acetato de sodio	g/l	-	-	-	-	-	5.8	-	-	-	3,4,6
Cloruro de sodio	g/l	-	42	-	-	-	-	6	48	50	3,5
Acido Bórico	g/l	-	-	5	-	-	-	8	-	-	3
Acido láctico 80%	g/l	-	-	6.7	28.3	28.3	-	-	-	-	3,4,6
Piomo	ppm	-	-	-	4.3-18.7	4.3-18.7	1.3-12.5	-	-	-	7
Telurio	ppm	-	-	-	-	-	6.25	-	-	-	7,8
Acido Propilénted	g/l	-	-	-	1.7p	-	-	-	-	-	8
Acetato de Cobalto	g/l	-	-	-	-	-	-	-	12	-	3
<u>CONDICIONES</u>											
pH	-	-	8.5-9	4.8-5.8	4.5-4.7	4.5-4.7	6.5-6.7	4.8-5.8	9-9.2	9	
Temperatura	°C	90	90-100	93	93	95	94	94	92	80	
Vel. de Depósito	m/h	16	16	18-24	22-27	32-36	55	20	18	26	

64

FUNCION: 1. Suministra sales de níquel.
 2. Sustancia reductora.
 3. Regulador de pH.
 4. Quelatos.

5. Medio formador de complejos.
 6. Acelerador.
 7. Estabilizador.
 8. Abrillantador.

La certificación de la patente de la formulación con los elementos estabilizadores, humectantes y abrillantadores; así como el procedimiento para la realización de este recubrimiento se encuentra en trámite.

En estos baños básicos se sumergen las piezas a diferentes temperaturas y acabados. Después del baño les serán asignadas calificaciones de carácter subjetivo. Las calificaciones serán del 0 al 5 en las diversas propiedades que nos interesan dando 5 a la más satisfactoria y 0 a la más deficiente.

Estas tablas arrojan como resultado la muestra que obtuvo la mejor calificación, siendo las: M2 y M12 ambas del tipo de baño D. De éstas se infiere el tipo de baño óptimo para un recubrimiento químico de níquel para utilizarse sobre un sustrato de zinalco.

MUESTRA	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12
PROPIEDAD												
BAÑO	D1	D1	D1	D1	D2	D2	D2	D2	D3	D3	D4	D5
TEMPERATURA (°C)	80	80	80	80	60	60	60	65	60	80	60	85
TIEMPO (min)	5	10	15	10	5	10	15	15	10	10	10	10
BRILLO	4	4	3	3	2	3	4	4	4	4	4	3
UNIFORMIDAD	5	5	3	2	3	3	3	3	3	3	3	5
CLARIDAD	3	4	3	2	1	3	4	3	3	3	3	5
TEXTURA	4	5	4	4	3	4	4	4	4	4	4	5
TOTAL	16	18	13	11	9	13	15	14	14	14	13	18

MUESTRA	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24
PROPIEDAD												
BAÑO	D5	D5	D5	D6	D6	D6	D7	D7	D7	D8	B	I
TEMPERATURA (°C)	70	80	85	70	80	85	70	80	85	85	80	80
TIEMPO (min)	10	10	10	10	10	10	5	10	10	10	10	15
BRILLO	3	3	3	3	4	4	3	3	4	3	0	0
UNIFORMIDAD	3	4	4	2	3	3	3	3	4	4	1	0
CLARIDAD	3	3	3	4	5	5	4	4	4	3	1	0
TEXTURA	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	1	0
TOTAL	12	14	14	14	15	15	13	14	16	14	3	0

B. EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO.

La calidad del recubrimiento ha sido valorada cualitativa y cuantitativamente, sin embargo, la experiencia nos confirma que a una apariencia calificada bajo consideraciones cualitativas, corresponden generalmente buenas propiedades al ser sometida a un análisis cuantitativo.

Parece haber consenso acerca de las características deseables en un recubrimiento, como son la claridad, brillo, textura, etc., lo que aligera su carácter subjetivo al escoger la formulación adecuada.

Se encontraron las formulaciones y procedimientos para los recubrimientos de cobre y níquel que mejor apariencia superficial brindan al zinalco. Observando bajo qué parámetros se logran al más bajo costo en cuanto a optimización de los reactivos, el gasto mínimo de energía por concepto de temperatura y máximo número de inmersiones en los que pueden ser usados los baños.

Se realizó un análisis de los materiales que componen la capas de cobre y níquel por medio de difracción de rayos X, las mediciones de los espesores por medio del microscopía óptica, así como su reacción ante medios corrosivos.

6.5. PRUEBAS DE ADHERENCIA.

Para que la calidad del recubrimiento sea buena, es necesario que éste se adhiera perfectamente al metal base, de poco sirve lograr un recubrimiento con una apariencia atractiva si su recubrimiento se desprende con facilidad.

A las muestras de cobrizado y níquelado químico se les hicieron diversas pruebas físicas y térmicas de adherencia. Estas fueron:

6.5.1. ESTIMACION VISUAL.

Las muestras mostraban después del baño un aspecto físico diferente, dependiendo del baño a ser sumergido y estas se dividen en: granuloso y opaco, y fino y brillante, siendo el fino y brillante el que mejor adherencia posee.

6.5.2. PRUEBA DE LA CINTA ADHESIVA.

A las muestras se les pega firmemente cinta adhesiva misma que se le retira bruscamente. Si existe una buena adherencia no se desprende material del recubrimiento con ella, por el contrario, si la adherencia es débil, partículas del recubrimiento o la capa en forma de tira se desprende junto con la cinta adhesiva.

6.5.3. PRUEBA DE DOBLADO.

Se dobla la muestra, hasta un cierto ángulo, observando lo que sucede en la línea de doblez, puede suceder que el recubrimiento se desprenda parcialmente o que permanezca intacto, entonces se tiene nula o excelente adherencia, dependiendo del ángulo de desprendimiento. La fig.6.1⁵ nos ilustra ésta prueba.

6.5.4. ENSAYO DE BRUÑIDO.

Con un elemento punzocortante se fricciona la muestra, se tiene buena adherencia si solamente se raya y es indicativo de mala adherencia si se desprende material circundante a la zona que ha sido rayado.

6.5.5. ENSAYO DE CHOQUE TERMICO.

Después de aplicado el recubrimiento el material es sumergido en un medio acuoso a temperatura elevada y se les deja un lapso de tiempo suficiente para que la temperatura se homogeneize en toda la superficie, seguido de una inmersión repentina en un líquido a baja temperatura, hay una buena adherencia si no se levanta el recubrimiento del sustrato o se forman ámpulas.

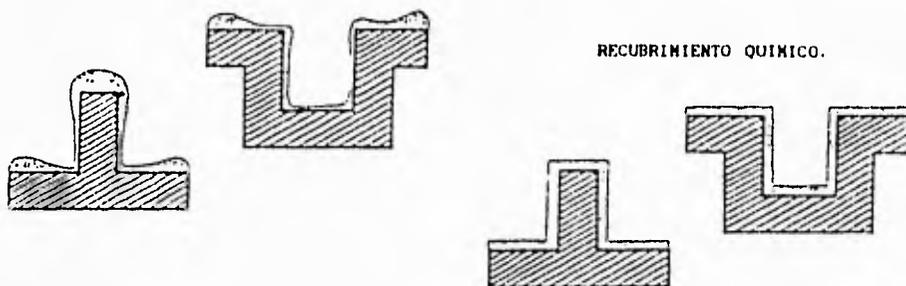
6.6. ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO.

Para medir el espesor del recubrimiento nos valimos del uso de un microscopio óptico. Este es capaz de aumentar varias veces la visión de nuestra capa. El montaje se debe hacer en frío con resinas epóxicas de fraguado rápido que tengan buena adherencia entre la muestra y la resina. Solo teniendo una resina perfectamente adherida al sustrato recubierto, se asegura que la capa recubridora no se desbaste al ser preparada la muestra para ser vista en el microscopio. El montaje clásico a temperatura elevada y con un incremento de presión no puede ser utilizado en nuestro material, debido a que en esas condiciones reduce drásticamente su resistencia deformándose en el molde y haciendo imposible su correcto montaje para su estudio.

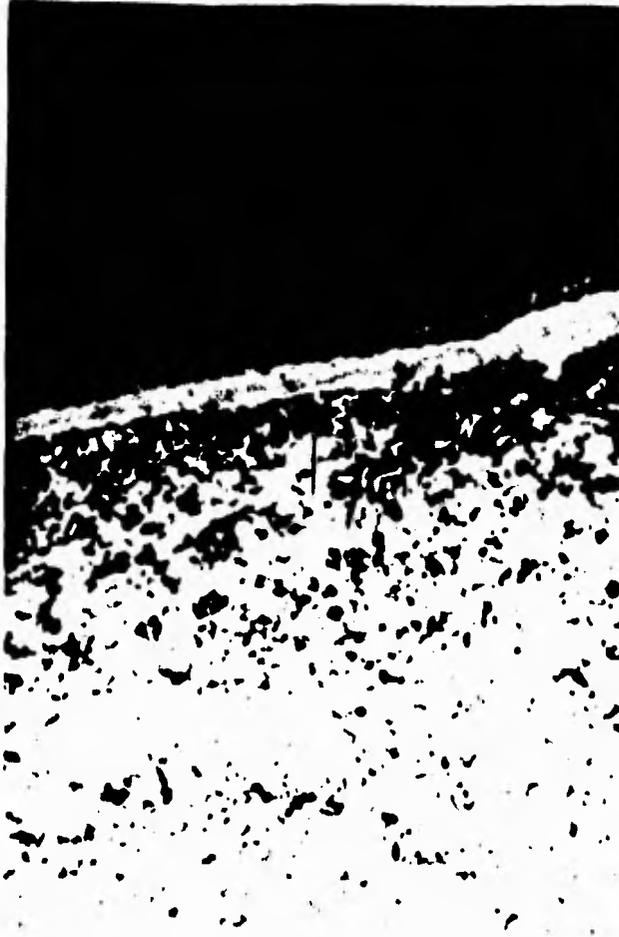
Se comprobó también, de las observaciones microscópicas que el espesor del recubrimiento presenta un espesor constante a través de la superficie del material.

La fig.6.2.⁶ ilustra esquemáticamente la distribución del espesor del recubrimiento obtenido electrolíticamente comparado con la distribución obtenida por medio de un proceso autocatalítico.

RECUBRIMIENTO ELECTROLITICO.



En las fotografías obtenidas del microscopio se puede observar la uniformidad del recubrimiento y su espesor. En la figura 6.3.⁷ se puede observar que el espesor para la capa de cobrizado es de aproximadamente 5 micrómetros.



En el níquel, el espesor observado es de 2.5 micrómetros para nuestra formulación con 10 minutos de inmersión. Fig. 6.4.⁸



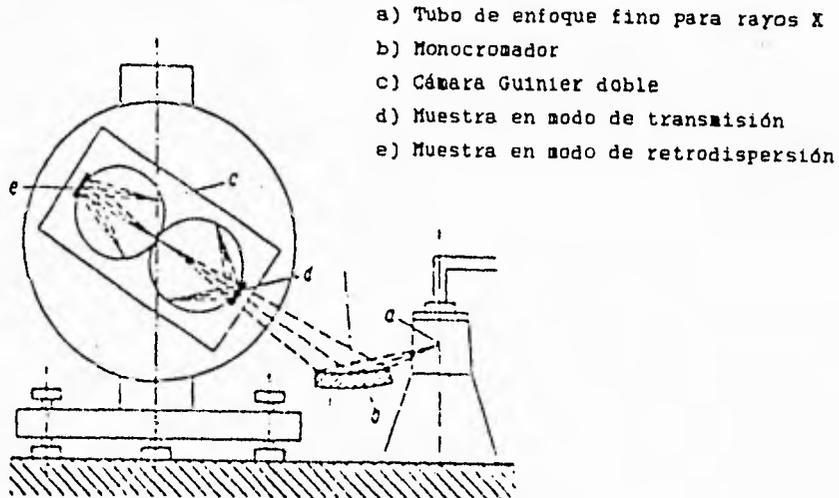
6.7. DIFRACCION DE RAYOS X.

Los depositos logrados por medios quimicos tienen rasgos estructurales de interés respecto a su acomodo atómico y estos pueden ser debidamente estudiados por experimentos de difracción de rayos X y no por medios ópticos usando radiación electromagnética (rayos X).

Los parámetros estructurales claves son:

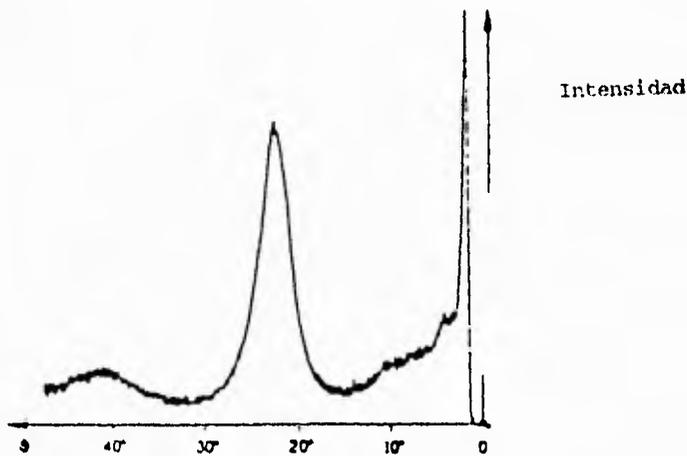
- a) Tipo de celda primaria.
- b) Constante de red.
- c) Tamaño de grano.
- d) Textura.
- e) Distorsión de la red promedio.

Una forma esquemática de un instrumento de difracción de rayos X con una cabeza de grabación fotográfica es representada en la fig.6.5.⁹

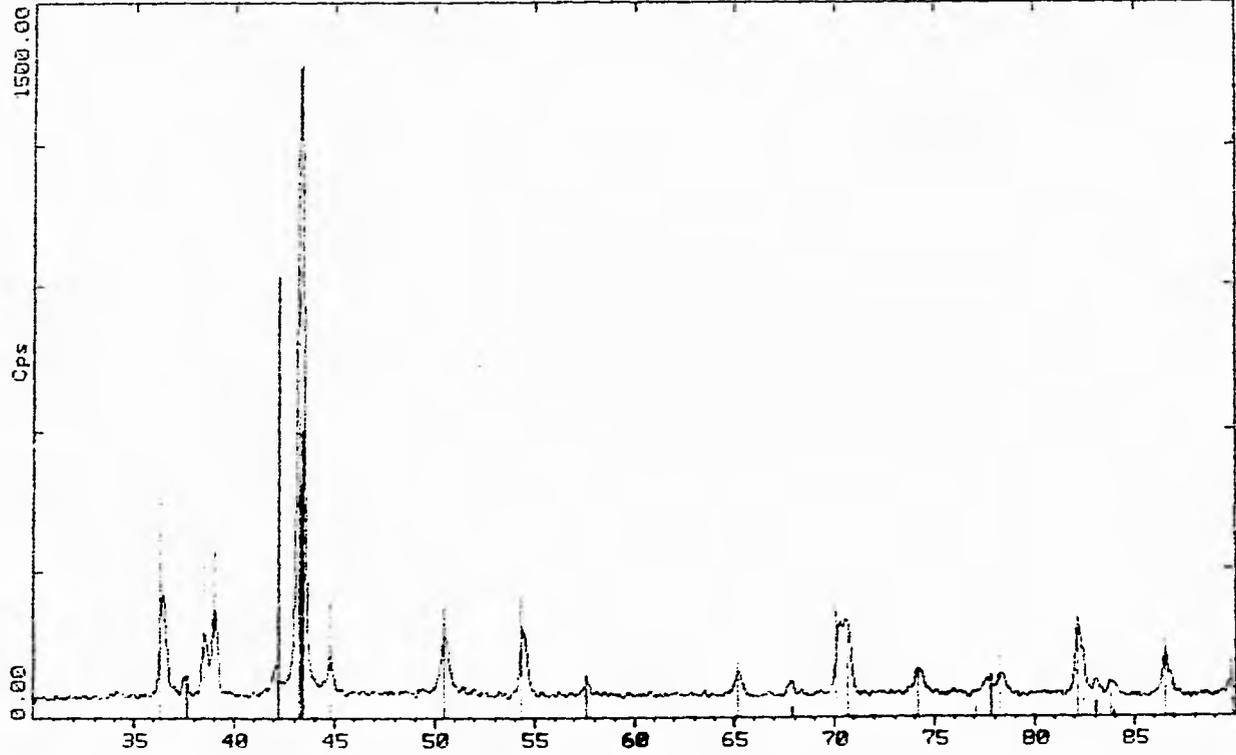


Los sólidos amorfos pueden ser definidos como aquellos con características de líquido solidificado o vidrioso y una estructura completamente aleatoria en su disposición atómica. La distinción entre un material cristalino y uno amorfo se hace mejor por medio de datos experimentales de difracción de rayos X.

De la gráfica de difracción de rayos X se puede determinar si la estructura es cristalina o amorfa dependiendo de los picos que presente el material que recubre, si la curva es más suave, esto quiere decir que la estructura es amorfa. Si se presenta en forma de picos esto indicará una estructura cristalina. Ejemplo de una gráfica con estructura cristalina lo da la flg.6.6.¹⁰



De las gráficas de cobrizado y níquelado químico sobre zincalco, se deduce que la estructura del recubrimiento es cristalina. El recubrimiento de la gráfica 6.7.¹¹ es de cobre, mientras en el caso del níquelado, el recubrimiento es una capa cristalina de una aleación níquel-fósforo como se ve en la figura 6.8.¹²



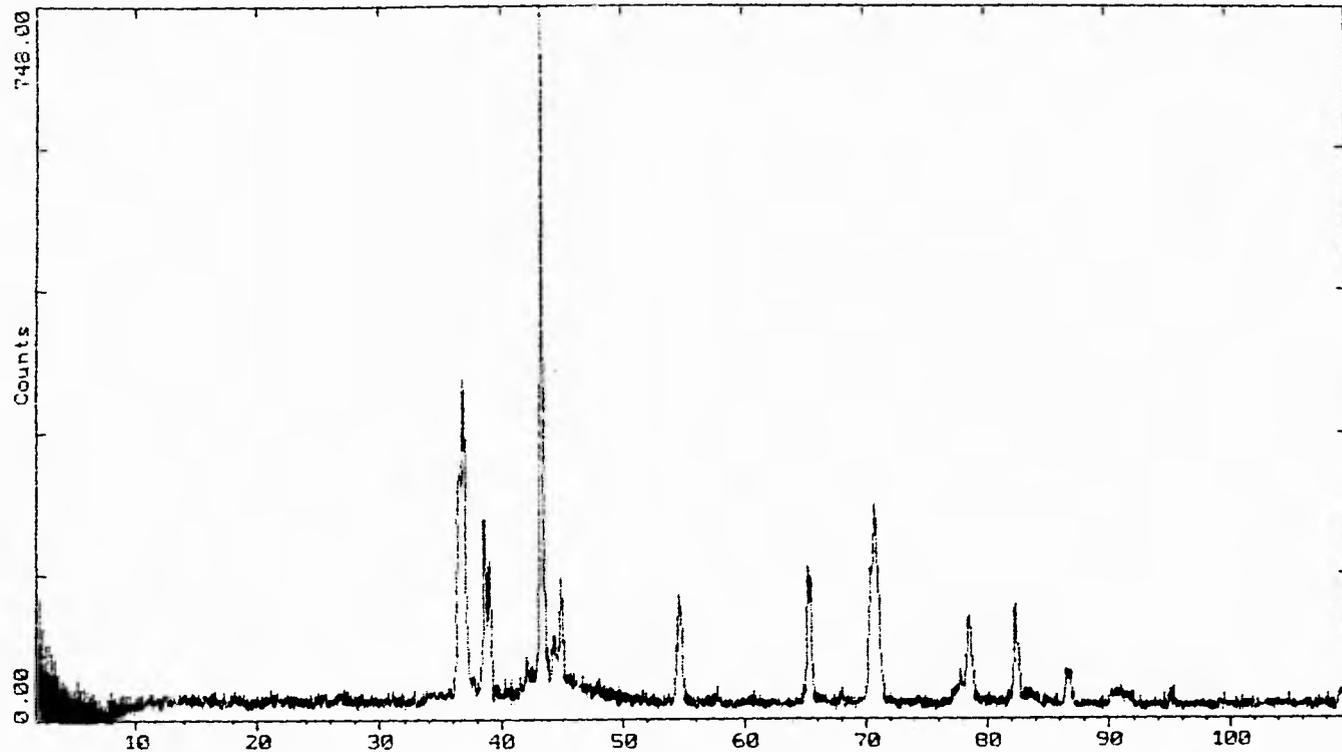
76

Zinco Cobrizado (CT: 0.3s, SS: 0.0100g, WL: 1.5406Ao)
4-0831 * Zn Zinc, syn (WL: 1.5406Ao)
4-0787 * Al Aluminio [NR] (WL: 1.5406Ao)
4-0836 * Cu Cobre, syn (WL: 1.5406Ao)

: FIG. 6.7.

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE FISICA UNAM MEXICO. 07-May-1994 05:03



Zinalco Niquelado (CT: 0.4s, SS: 0.50dg, WL: 1.5406Ao)
34-0501 Ni3P Fosfato de Niquel (WL: 1.5406Ao)
4-0850 * Ni Niquel syn (WL: 1.5406Ao)
4-0787 * Al Aluminio, [NR] (WL: 1.5406Ao)
4-0831 * Zn Zinc syn (WL: 1.5406Ao)

:FIG. 6.8.

6.8. PRUEBAS DE CORROSION.

La corrosión metálica es el desgaste que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos. Las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales. El grado de deterioro depende principalmente de las propiedades de conducción iónica del producto de corrosión, en el caso de que este esté presente como una capa sólida y por su resistencia mecánica y adherencia al metal subyacente.

El costo y la resistencia a la corrosión de un metal son propiedades muy importantes. En la mayoría de las aplicaciones ingenieriles se requiere alta resistencia química, aunque lograr una apariencia decorativa agradable es una consideración importante.

Para estimar cómo un recubrimiento proporciona protección contra la corrosión al material base, se observa el comportamiento que presenta el material al someterle a medios en los que artificialmente se logran condiciones corrosivas.

Para hacer las comparaciones significativas, la velocidad de corrosión para cada metal debe ser expresada cuantitativamente. El resultado es obviamente influenciado por el tiempo de exposición y la geometría de la muestra, un área superficial por unidad de volumen mayor tendrá un efecto corrosivo mayor. Para esto las pruebas corrosivas ya están normalizadas.

Desde un punto de vista ingenieril, la rapidez de penetración o el adelgazamiento de una pieza estructural, puede ser usado para predecir la vida de un componente dado.

Las pruebas de corrosión fueron realizadas con la colaboración del Instituto de Materiales de la UNAM. Se prepararon probetas, a las cuales se les aplican previamente los recubrimientos de cobre y níquel. En este caso, las probetas se sometieron a la solución de Hartman-Abbot, que es un suero comercial a base de soluciones de cloruro de sodio en agua.

6.8.1. POTENCIAL DE CORROSION.

Los metales normalmente adoptan una diferencia de potencial eléctrico característica al ser sumergidos en soluciones acuosas. Esta diferencia de potencial, que debe ser medida en una escala arbitraria (por lo general, la escala utilizada es la del electrodo estandar de hidrógeno), se representa como E_{eq} en equilibrio, su valor depende de la concentración efectiva de las diferentes especies implicadas en el equilibrio.

La disolución continua del metal, esto es, la corrosión, se producirá si el potencial del metal se eleva hasta algún valor de no equilibrio en donde η (eta, es denominado sobrepotencial) > 0 .

$$E = E_{eq} + \eta \quad \dots(1)$$

El desarrollo espontáneo de este estado de no equilibrio se efectúa cuando el metal se expone simultáneamente a un agente oxidante. El potencial mixto adoptado por los electrodos mutuamente oxidantes-reductores es el valor de compromiso entre los potenciales individuales de equilibrio. El potencial mixto E es más noble que el potencial individual de equilibrio E_{eq} . Puesto que aquí está implicado el deterioro superficial, usualmente se le llama Potencial de corrosión, se representa por E_{corr} y puede medirse mediante un voltímetro de alta impedancia y un electrodo de referencia adecuado sumergido en el medio corrosivo.

6.8.2 METODOS PARA EVALUAR EL POTENCIAL DE CORROSION.

Antes de descubrir el mecanismo por el que ocurre la corrosión, solamente se pudieron medir las consecuencias de este proceso y surgieron métodos gravimétricos y analíticos que evaluaron el grado de deterioro de los materiales metálicos,

determinando la cantidad de material que se transformaba y perdía por corrosión, midiendo las variaciones de peso o determinando la cantidad de material que pasaba a forma iónica en una solución corrosiva.

Posteriormente, en 1905 Tafel descubrió una relación empírica entre $\Delta\phi$ y la i_T con el que se empezó a comprender el mecanismo de la corrosión, pero no fue sino hasta 1938 cuando Wagner y Traud con la publicación de su artículo "Concerniente a la evaluación de las reacciones de corrosión por superposición de reacciones electroquímicas parciales y concerniente a la formación de potencial de electrodos mixtos", sentaron las bases a la teoría de potencial mixto, la cual postula que aun sin asumir la existencia de ánodos y cátodos locales, se pueden explicar las reacciones de corrosión si se asume que las reacciones parciales de oxidación y reducción ocurren en la interfase del metal-electrolito y que estas reacciones están en constante cambio bajo una distribución estadística de posición-tiempo.

Wagner y Traud también mostraron que, bajo ciertas circunstancias es posible calcular la velocidad de reacción usando métodos electroquímicos y obtuvieron buenas correlaciones de velocidades de corrosión a través de curvas de polarización usando lo que ahora se llama "extrapolación de Tafel".

Estos resultados experimentales fueron considerados una evidencia de los postulados generales de la Teoría del Potencial mixto y finalmente se aceptó que el mecanismo por el que ocurre la corrosión es de naturaleza electroquímica.

Más tarde, algunos autores encontraron cierta relación entre la pendiente de la curva de polarización en el potencial mixto y la velocidad de corrosión. Pero no fue sino hasta 1957, cuando Stern y Geary, basados en las ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva

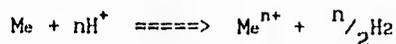
de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, dando así origen al método de resistencia de polarización, ampliamente usado para el cálculo y monitoreo de la velocidad de corrosión en casi cualquier sistema metal-electrolito.

6.8.3. METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

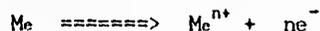
En el presente trabajo, nos valimos del método de extrapolación de Tafel, ya que el método de "pérdida de peso" es muy sensible a la forma de manipular las muestras y sobre todo a su limpieza química cuando existen productos de corrosión.

El moderno tratamiento del comportamiento de la corrosión de metales y aleaciones, usa el concepto de potencial mixto propuesto por Wagner y Traud en 1938, la cual postula que la reacción neta de la corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí.

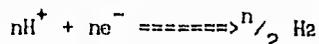
Para el caso de la corrosión de un metal en medio ácido, la reacción neta puede escribirse así:



la cual resulta de una oxidación (anódica):

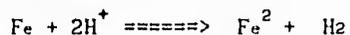


y una reacción de reducción (catódica):



Contraria a la vieja teoría de ánodos y cátodos locales, esta teoría asume que las reacciones anódica y catódica ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

Esto significa que para el caso de la disolución de Fe en un medio ácido, por ejemplo:



Los H^+ se descargan en dos diferentes sitios de la superficie y entonces forman una molécula de H_2 , mientras que simultáneamente el Fe es oxidado a Fe^{2+} en un sitio diferente. Dos electrones se transfieren del Fe a los sitios de reducción de los H^+ .

La interacción que ocurre entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal que se corroe puede ser descrita con base en la teoría del potencial mixto, usando las bien conocidas relaciones entre densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) y potencial (fuerza electromotriz).

6.8.4. DIAGRAMA DE EVANS.

En resumen, el diagrama de Evans es una gráfica lineal de potencial contra corriente o densidad de corriente. En el diagrama se grafican tanto la curva de polarización catódica para el proceso de reducción, esto es, el agente oxidante responsable de la corrosión, como la curva de polarización anódica para el proceso de disolución del metal. El punto de intersección de estas curvas, proporciona la rapidez de ataque, medida en amperes o en A/m^2 (dependiendo de la abscisa).

El diagrama de Evans ofrece una útil demostración de la manera en que la rapidez de corrosión depende de la separación existente entre los potenciales individuales de equilibrio y de las pendientes promedio de las dos curvas. Mientras más inclinadas sean éstas, menor será la cantidad de corrosión, medida en función de corriente y de densidad de corriente.

En el punto de intersección del diagrama de Evans, es obvio que el número total de electrones generados por la disolución del metal debe balancear exactamente al número de electrones que son consumidos por el proceso de reducción catódica. Esto es las corrientes anódica y catódica deben de ser iguales al potencial de corrosión E_{corr} . Es por esta razón que el diagrama de Evans se dibuja casi universalmente teniendo a la corriente como abscisa. Esto permite tener en cuenta situaciones complicadas en las que las áreas anódica y catódica no son iguales o en las que se tiene una multiplicidad de procesos anódicos y catódicos. Sin embargo, en situaciones simples en las que el área anódica y catódica son iguales entre sí e iguales al área nominal que presenta el componente hacia el ambiente, esto es, en los casos de corrosión uniforme, las densidades de corriente anódica y catódica ($i=I/\text{área}$) son iguales al potencial de corrosión. Los diagramas E contra i son un caso especial de los diagramas de E contra I. Los primeros poseen la ventaja de proporcionar una densidad de corriente i_{corr} en el punto de intersección, muy útil desde el punto de vista Ingenieril, puesto que ésta i_{corr} es directamente proporcional a la intensidad del ataque corrosivo expresado como la velocidad de adelgazamiento de un componente.

Una aplicación simple de la Ley de Faraday permite convertir la i_{corr} en la rapidez de desgaste metálico. Tomando la masa molar relativa M (peso equivalente) en kg/mol, a la densidad ρ en kg/m, F la constante de Faraday igual a 96480C/mol y la velocidad de corrosión r en m/s es:

$$r = (M / \rho F) \times i_{corr}$$

La velocidad de corrosión es un número muy pequeño y es más práctico expresar esto en unidades ingenieriles de mm/año. Es conveniente recordar el acuerdo numérico fortuito entre la densidad de corriente en A/m^2 y la rapidez de corrosión en mm/año, puesto que el cociente M/ρ para muchos metales de interés en ingeniería es de aproximadamente constante (alrededor de 3×10^{-6} m/mol):

$$A/m^2 = \text{mm/año}$$

El método es como sigue: se permite que la muestra que se corroe libremente llegue al equilibrio, punto P de la figura 6.9.a)¹³, y se determina su potencial de corrosión. Luego se coloca la muestra en un potencióstato (figura 6.10.¹⁴). Este instrumento permite fijar el potencial único de la muestra a cualquier valor relativo deseado a un electrodo de referencia inmerso en el electrolito, la corriente I que fluye a través del circuito es la corriente neta debida a la polarización de dos áreas catódica y anódica. En el potencial de corrosión E_{corr} las corrientes anódica y catódica son iguales, de modo que no fluye una corriente externa, punto Q en la fig.6.9.b). Al elevar el potencial se traza la curva de polarización anódica QR, al disminuirlo se obtiene la curva catódica QS. Experimentalmente, esto puede hacerse en una sola y sencilla operación, se empieza en S y se dirige el potencial uniformemente en la dirección del metal noble, hasta que llega a R; la corriente externa empezará negativa, pasará por el cero en la E_{corr} , y terminará positiva. La extrapolación en sentido contrario de las partes de corriente alta de las curvas de polarización, en donde predominan los procesos anódicos y catódicos, permite obtener el punto de intersección P y las curvas de corriente baja inferidas, A y C, que constituyen el diagrama de Evans (fig. 6.9.a) y c)).

FIG. 6.9:

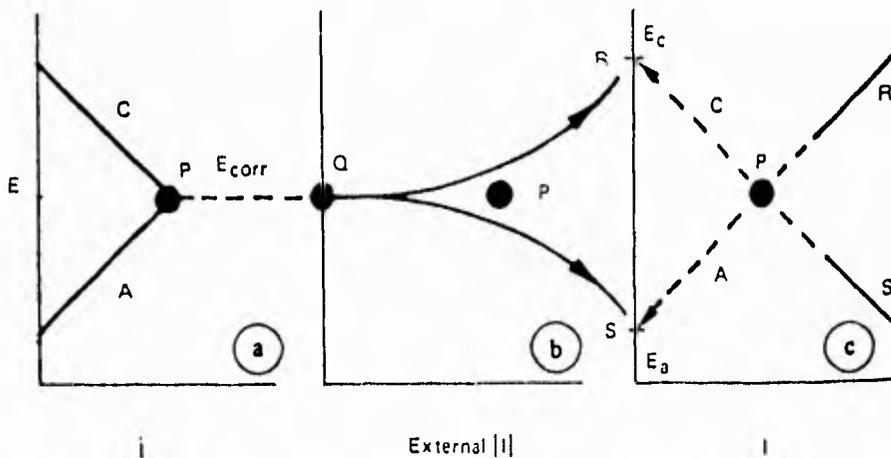
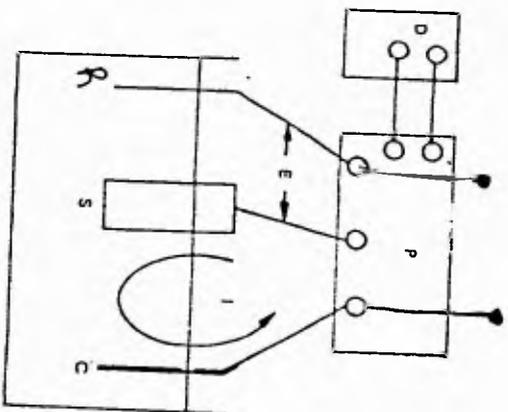
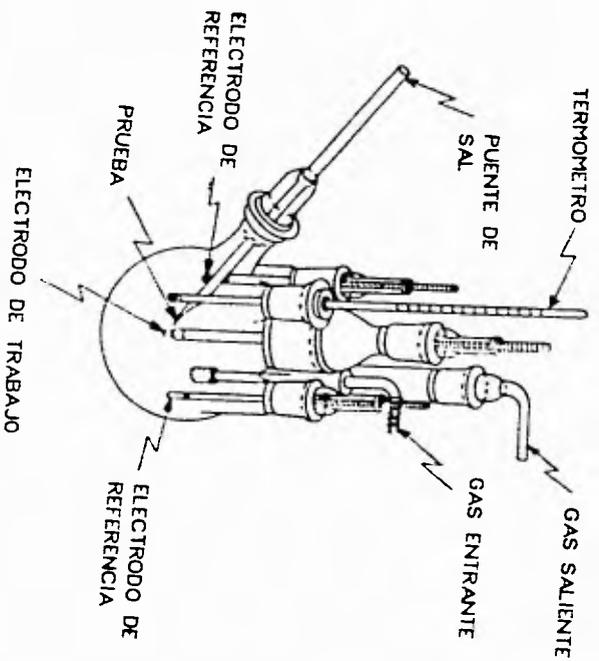


Figura 6.10. muestra la distribución experimental para encontrar las curvas de polarización donde: S es la muestra cubierta con el electrolito apropiado, R es el electrodo de referencia, C es el electrodo contrario inerte, P es el potenciostato y D la unidad impulsora que controla el potencial deseado E, por ejemplo caída del voltaje a una velocidad de descenso elegida. Se registra la corriente que fluye entre S y C para cada ajuste de E. Es esta gráfica de E contra I la que constituye la curva de polarización.

FIG. 6. 10:



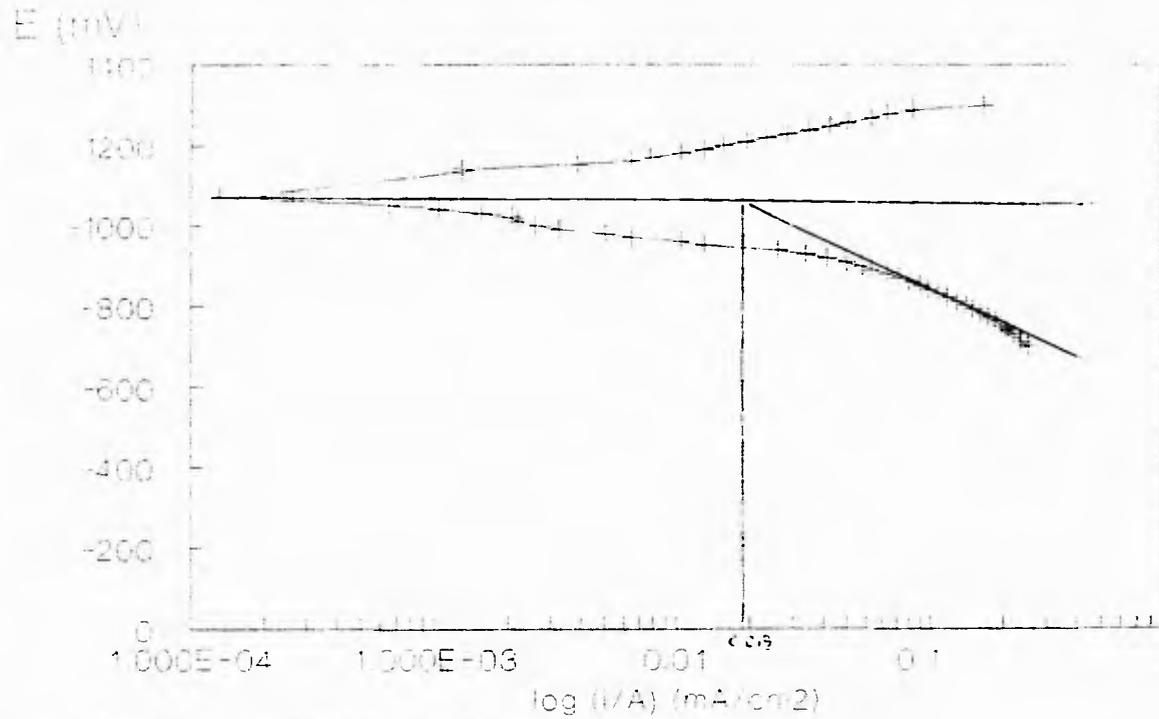
La figura 6.11.¹⁵ nos muestra un diagrama esquemático de una celda de polarización comúnmente usada.



ZINALCO

POTENCIAL DE CORROSION = 1.02

87



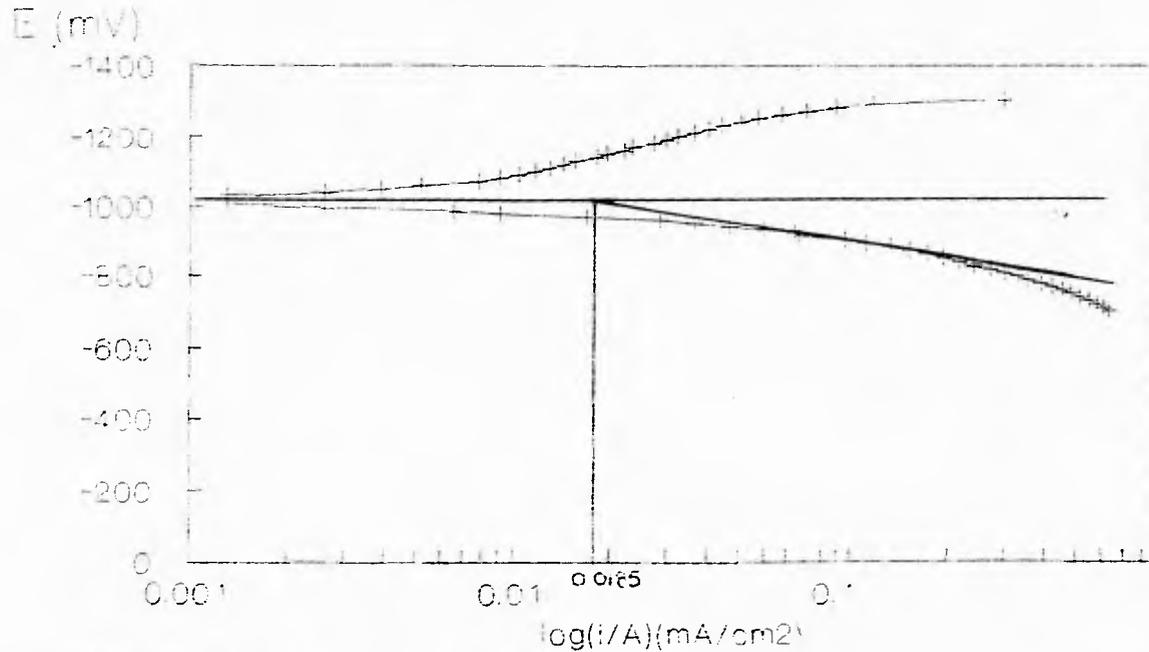
Solución de Hartman-Abbot.

Cobrizado en Zinalco

Potencial de corrosión = 0.972 (mV)

Velocidad de corrosión = 100 (mV/min)

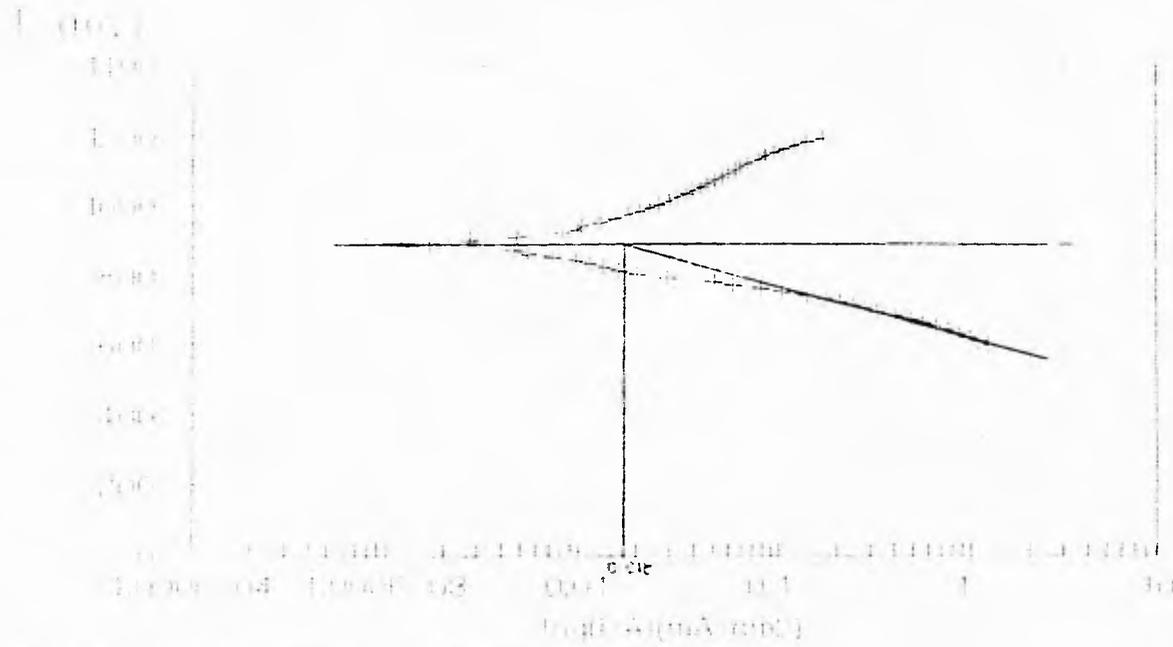
88



Solución de Hartman Abbot

Niquelado en Zinalco.
Potencial de corrosión = 0.890 (mV)
Velocidad de barrido = 100 (mV/min)

89



Solución y Electrodo: Anodo

Las gráficas 6.11¹⁶, 6.12¹⁷ y 6.13¹⁸ nos enseñan la aplicación de el Método de Tafel para cuantificar la rapidez de corrosión, se ajustan las líneas rectas a las curvas de polarización obtenidas experimentalmente y se encuentra el punto de intersección de estas líneas, este es el punto correspondiente al potencial de corrosión (en el eje de las ordenadas) y en el eje de las abscisas corresponde a una densidad de corriente que, de acuerdo con la ley de Faraday, es directamente proporcional a la rapidez de corrosión en unidades de [mm/año] (como se describe en las páginas 83 y 84). Debido a la relación directa existente entre densidad de corriente y rapidez de corrosión, es frecuente expresar los resultados de los ensayos de corrosión en términos de la densidad de corriente [A/m²].

Los resultados de corrosión muestran que el zinalco tiene una densidad de corriente de 0.019mA/cm², el zinalco recubierto con cobre tiene una densidad de corriente de 0.0185mA/cm² y al recubrirse con níquel, la densidad de corriente es de 0.018mA/cm².

El potencial de corrosión para el zinalco es de 1.02mV, para el zinalco recubierto con níquel es de 0.972mV y para el zinalco recubierto con cobre 0.890mV.

CAPITULO VII CONCLUSIONES

En el presente trabajo se desarrolló una tecnología alternativa para lograr recubrimientos de cobre y níquel a ser depositados sobre zinalco, a través de la determinación de una adecuada formulación y de la optimización de los parámetros de operación. Las características que presenta el zinalco al aplicarle dichos recubrimientos no solo son una apariencia alternativa para fines decorativos, sino también una mejora en su resistencia a la corrosión.

Los recubrimientos seleccionados en cada caso, cobre y níquel, son del tipo químico, los cuales reaccionan autocatalíticamente sin necesidad de aplicar electricidad, se les comparó con los recubrimientos obtenidos a partir de baños electrolíticos, comprobándose que los baños químicos lograban cualidades de adherencia, textura y brillo superiores a las obtenidas electrolíticamente.

El espesor y homogeneidad de los recubrimientos químicos es uniforme sobre toda la superficie de la muestra, sin menoscabo de la geometría de la pieza o la presencia de cavidades, recesos o discontinuidades internas, el espesor es constante de aproximadamente $5\mu\text{m}$ para el cobrizado y $2.5\mu\text{m}$ para el níquelado.

Tanto el recubrimiento de cobre, como el de níquel presentan estructura cristalina, como se pudo comprobar mediante difracción de rayos X. El de cobre está constituido por cobre puro, mientras el recubrimiento de níquel es en realidad una aleación de níquel-fósforo con aproximadamente 14% de fósforo.

De las curvas de Tafel, obtenidas experimentalmente, los datos arrojados suponen que el niquelado se corroe más lentamente que el cobrizado, y éste a su vez, más lentamente que el zinalco desnudo. Sin embargo, los valores de densidad de corriente están muy cercanos en el caso del zinalco, al compararlo con su cobrizado y niquelado químicos. La vecindad de estos resultados, nos alerta a ser cuidadosos, no hay un buen margen para sustentar aseveraciones. Esto nos lleva a pensar que el método de corrosión utilizado no tiene la suficiente sensibilidad. Antes de aventurarnos en la elección de algún otro método para cuantificar la rapidez de corrosión, analizamos los datos obtenidos y vemos que el potencial de corrosión para el zinalco es de 1.02mV y el del niquelado y cobrizado es de 0.972mV y 0.890mV respectivamente. Siendo que el cobre es más noble que el zinalco se esperaría que su potencial de corrosión, inferido de la serie galvánica, fuera diferente. Parece evidente que el medio corrosivo no reconoce al cobre y níquel como material de trabajo, por el contrario, predomina el potencial de corrosión correspondiente al zinalco, lo que hace sospechar de la existencia de porosidad en los recubrimientos.

Se propone que antes de continuarse estudios concernientes a propiedades corrosivas de estos recubrimientos se examine la existencia de porosidad. Si se comprobase la existencia de microporosidad, se advierte peligro de corrosión en el material menos noble (el zinalco en este caso) una solución propuesta es el sellado de los recubrimientos mediante la aplicación de un barniz transparente.

Este trabajo desarrollado a nivel laboratorio es un proceso sistemático, simple y reproducible, que puede implementarse a nivel industrial.

El desarrollo de este nuevo recubrimiento abre un panorama de aplicaciones potenciales del zinalco en situaciones donde su apariencia juega un papel importante.

Cuando ya se ha envejecido el baño, la calidad del recubrimiento decrece y se hace inutilizable para baños posteriores. Algo que causa preocupación, en cuanto a la responsabilidad ecológica, es como manejar los desechos de los baños envejecidos. Estos baños son nocivos al medio ambiente si son descargados tal cual, están altamente enriquecidos con mineral de cobre o níquel y podría buscarse alguna forma de aprovecharse.

FUENTES DE LAS FIGURAS Y TABLAS DE LOS CAPITULOS II Y III:	PAG.
¹ FIG.2.1. DIAGRAMA DE FASES DEL ZINALCO: TORRES V., "EL ZINALCO", INNOVACIONES Y TECNOLOGIA. PAG.43.	4
² TABLA 2.1. PROPIEDADES FISICAS DEL ZINALCO: TORRES, NEGRETE Y VALDEZ. "PROPIEDADES Y USOS DEL ZINALCO". REVISTA MEXICANA DE FISICA No 3. 1985.PAG.940.	5
³ TABLA 2.2. TABLA COMPARATIVA DEL ZINALCO CON OTROS METALES: TORRES, NEGRETE, HINOJOSA. "2do CONGRESO SOBRE TECNOLOGIA METALURGICA", MEMORIAS IMP.	6
⁴ FIG.2.2. ESTRUCTURA GRANULAR Y PERLITICA DEL ZINALCO: NEGRETE J., TORRES G. "MEMORIAS DEL V CONGRESO DE LA ANIAC". 1972. PAG.182.	8
⁵ TABLA 3.1. RECUBRIMIENTOS USADOS PARA VARIAS FUNCIONES: KALPAJIAN S. "MANUFACTURING ENGINEERING AND TECHNOLOGY". ADDISON-WESLEY PUBLISHING CO. INC. 1992. PAG.953.	12
⁶ TABLA 3.2. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES PARA ALGUNOS METALES: KALPAJIAN S., "MANUFACTURING ENGINEERING AND TECHNOLOGY". ADDISSON-WESLEY PUBLISHING CO. INC. 1992. PAG.953.	13
⁷ FIG.3.1. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES: KALPAJIAN S. "MANUFACTURING ENGINEERING AND TECHNOLOGY". ADDISSON-WESLEY PUBLISHING CO. INC. 1992. PAG.952.	14
⁸ FIG.3.2. TRATAMIENTOS MECANICOS: KALPAJIAN S. "MANUFACTURING ENGINEERING AND TECHNOLOGY". ADDISSON-WESLEY PUBLISHING CO. INC. 1992. PAG.952.	15
⁹ FIG.3.3. a)PROCESO PVD, b)PROCESO CVD: KALPAJIAN S. "MANUFACTURING ENGINEERING AND TECHNOLOGY". ADDISSON-WESLEY PUBLISHING CO. INC. 1992. PAGS. 957 Y 958.	16 y 17

FUENTES DE LAS FIGURAS Y GRAFICAS DEL CAPITULO IV:	PAG.
¹ FIG.4.1. DIAGRAMA DE ELECTRODEPOSICION: VAN VLACK. "MATERIALES PARA INGENIERIA". C.E.C.S.A. PAG.482.	20
² FIG.4.2. CELDA PARA MEDIR POTENCIAL ELECTRODICO: ASKELAND. "LA CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS MATERIALES". GRUPO EDITORIAL IBEROAMERICA. PAG.481.	22
³ TABLA 4.1. SERIE GALVANICA: VAN VLACK. "MATERIALES PARA INGENIERIA". C.E.C.S.A. PAG.482.	24
⁴ FIG.4.3. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION CON RESPECTO A LA TEMPERATURA: RIEDEL W. "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.39.	38
⁵ FIG.4.4. VARIACION DE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA Y EL PH: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.41.	39
⁶ FIG.4.5. VARIACION DEL CONTENIDO DE FOSFORO DEL DEPOSITO CON RESPECTO AL PH: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.43.	40
⁷ FIG.4.6. CONTENIDO DE FOSFORO EN EL DEPOSITO EN FUNCION DEL PH A DIVERSAS CONCENTRACIONES DE HIPOFOSFITO: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD 1991. PAG.42.	40
⁸ FIG.4.7 EFECTO DEL PH EN LA VELOCIDAD DE DEPOSICION Y CONTENIDO DE FOSFORO: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.42.	41

BIBLIOGRAFIA

- TORRES G. (EDITOR). "EL ALUMINIO EN LATINOAMERICA". OEA. 1982. PAG. 356.
- TORRES VILLASEÑOR. "ZINALCO, TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS DURANTE EL PERIODO 1979-1990". MEXICO . OEA.
- TORRES V. "EL ZINALCO". INNOVACIONES Y TECNOLOGIA.
- NEGRETE J., TORRES G. "MEMORIAS DEL V CONGRESO DE LA ANIAC". 1972. PAG. 182.
- TORRES, HERNANDEZ. "II ENCUENTRO DE INVESTIGACION METALURGICA". INSTITUTO TECNOLOGICO DE SALTILLO. PAG. 331.
- TORRES, NEGRETE, HINOJOSA. "2DO CONGRESO SOBRE TECNOLOGIA METALURGICA". MEMORIAS DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.
- TORRES V. "MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DEL ZINALCO". CIENCIA (1988) 39. PAG 103-111.
- TORRES, NEGRETE Y VALDES. "PROPIEDADES Y USOS DEL ZINALCO". REVISTA MEXICANA DE FISICA No 3. 1985. 489-501.
- NEGRETE, VALDES, VILLASEÑOR. "MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zn-Al ALLOYS AT ROOM TEMPERATURE". METALLURGICAL TRANSACTIONS A. VOLUME 14A. SEPTEMBER 1983.
- VALDES, ESTRADA, NEGRETE, TORRES. "EFECTOS DEL COBRE EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA ALEACION SUPERPLASTICA Zn-22%Al. VII CONGRESO DE LA ACADEMIA NACIONAL DE LA INGENIERIA". OAXACA, MEXICO 1981.
- CAMPOS, NEGRETE, HERNANDEZ Y TORRES. "EFECTO DEL RECOCIDO EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LA ALEACION Zn-Al". MEMORIAS DEL VI CONGRESO DE LA ACADEMIA NACIONAL DE INGENIERIA. 1980.
- KALPAJIAN S. "MANUFACTURING ENGINEERING AND TECHNOLOGY". ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. ADDISSON-WESLEY PUBLISHING CO. INC. 1992.
- GABE D. "PRICIPLES OF METAL SURFACE TREATMENT AND PROTECTION". PERGAMON PRESS LTD. HEADING HILL HALL, OXFORD.
- AHMED N, "ION PLATING TECNOLOGY". IONCOAT CONSULTANCE SERVICES. JOHN WILEY AND SONS.

9	FIGS.4.8. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE NICKEL: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.45.	43
10	FIG.4.9. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE NICKEL: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.45.	46
11	FIG.4.10. VELOCIDAD DE DEPOSICION COMO UNA FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SUCCINICO: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.49.	46
12	FIG.4.11. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEPOSICION EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE VARIOS ACIDOS ORGANICOS: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.49.	47
13	FIG.4.12. EFECTO DE LA CARGA DEL BAÑO Y LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE DEPOSICION: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.53.	51

FUENTE DE LAS FIGURAS Y TABLA DEL CAPITULO VI:	PAG.
¹ FORMULA DE COBRIZADO DE WHILE-CAHILL: CORREA ESPINOSA , TESIS: "DESARROLLO DE UN PROCESO DE COBRIZADO QUIMICO PARA PROPOSITOS DECORATIVOS". UNAM. FES-CUAUTITLAN. 1992.	60
² TABLA 6.1. BAÑOS DE NIQUELADO QUIMICO QUE EMPLEAN HIPOFOSFITO COMO AGENTE REDUCTOR: POSTOLCO, JANUSZ. "OBTENCION, PROPIEDADES Y APLICACIONES INDUSTRIALES DE RECUBRIMIENTOS NO ELECTROLITICOS DE NIQUEL". II ENCUENTRO DE INVESTIGACION METALURGICA. INSTITUTO TECNOLOGICO REGIONAL DE SALTILLO. 1980. PAG.160-167.	64
³ TABLA 6.2. EVALUACION DE DIVERSOS BAÑOS DE NIQUELADO: COMPARACION SUBJETIVA UTILIZADA PARA SELECCIONAR EL BAÑO MAS ADECUADO EN RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE.	66
⁴ TABLA 6.3. EVALUACION DE DIVERSOS BAÑOS DE NIQUELADO: COMPARACION SUBJETIVA UTILIZADA PARA SELECCIONAR EL BAÑO MAS ADECUADO EN RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE.	67
⁵ FIG.6.1. PRUEBA DE DOBLADO EN UN RECUBRIMIENTO DE NIQUEL QUIMICO.	69
⁶ FIG.6.2. COMPARACION DE LAS CAPAS OBTENIDAS POR MEDIOS ELECTROLITICO Y QUIMICO: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.62.	71
⁷ FIG.6.3. RECUBRIMIENTO DE COBRE SOBRE ZINALCO: FOTOGRAFIA OBTENIDA DEL MICROSCOPIO OPTICO.	72
⁸ FIG.6.4. RECUBRIMIENTO DE NIQUEL SOBRE ZINALCO: FOTOGRAFIA OBTENIDA DEL MICROSCOPIO OPTICO.	73

9	FIG.6.5. ESQUEMA DEL FUNCIONAMIENTO DE UN MICROSCOPIO OPTICO: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.67.	74
10	FIG.6.6. PATRON DE DIFRACCION DE UN DEPOSITO CRISTALINO OBTENIDO POR RAYOS X: RIEDEL, "ELECTROLESS NICKEL PLATING". FINISHING PUBLICATIONS LTD. 1991. PAG.70.	75
11	FIG.6.7. PATRON DE DIFRACCION DEL RECUBRIMIENTO DE COBRE SOBRE ZINALCO.	76
12	FIG.6.8. PATRON DE DIFRACCION DEL RECUBRIMIENTO DE NIQUEL SOBRE ZINALCO.	77
13	FIG.6.9. DIAGRAMAS DE EVANS PARA MEDIR CORROSION: HORWOOD, CORROSION Y OXIDACION. EDITORIAL LIMUSA. 1988. PAG.98.	85
14	FIG.6.10. DISTRIBUCION EXPERIMENTAL PARA ENCONTRAR LAS CURVAS DE POLARIZACION: HORWOOD, CORROSION Y OXIDACION. EDITORIAL LIMUSA. 1988. PAG.99.	86
15	FIG.7.11. DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UNA CELDA DE POLARIZACION PARA MEDIR CORROSION: UHLIG H, WINSTON R, CORROSION AND CORROSION CONTROL. JOHN WILEY AND SONS. 1985. PAG.48.	86
16	FIG.7.12. RAPIDEZ DE CORROSION EN EL ZINALCO SIN RECUBRIMIENTO.	87
17	FIG.7.13. RAPIDEZ DE CORROSION EN ZINALCO CON RECUBRIMIENTO DE COBRE.	88
18	FIG.7.14. RAPIDEZ DE CORROSION EN ZINALCO CON RECUBRIMIENTO DE NIQUEL.	89

FALTA PAGINA

No 99 a la.....

POWELL, CAMPBELL, GONSER. "VAPOR PLATING"
ELECTROCHEMICAL SOCIETY INC. NY. NY. JOHN WILEY AND SONS.

RIEDEL W. "ELECTROLESS NICKEL PLATING".
FINISHIG PUBLICATIONS LTD. STEVENAGE, ENGLAND.
ASM INTERNATIONAL. METRALS PARK, USA.

LOWENHEIM. "MODERN ELECTROPLATING"
ADDISSON-WESLEY COMPANY.

VAN VLACK. "MATERIALES PARA INGENIERIA".
C. E. C. S. A. 1985.

ASKELAND. "LA CIENCIA Y TECNOLOGIA DE LOS MATERIALES"
GRUPO EDITORIAL IBEROAMERICA. 1987.

BARBA A. TESIS: "EFECTO DE LA APLICACION DE TRATAMIENTOS
TERMICOS EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE DEPOSITOS QUIMICOS
NIQUEL-FOSFORO SOBRE ACERO BAJO CARBONO".
IPN. MEXICO, D.F. 1985

HERNANDEZ A., SANCHEZ F. TESIS: "DESARROLLO DE UN
RECUBRIMIENTO QUIMICO CON ADICION DE PARTICULAS DURAS SOBRE
ACEROS". UNAM. MEXICO, D.F. 1993.

TRUJILLO S., LOPEZ J. TESIS: "TECNOLOGIA DE LOS
RECUBRIMIENTOS QUIMICOS DE COBRE, SU DESARROLLO RECIENTE Y SU
APLICACION EN LA ELABORACION DE COMPONENTES ELECTRONICOS"
MEXICO, D.F. 1993.

OCHOA A. TESIS: "COBRIZADO ELECTROLITICO EN ALEACIONES
ZINC-ALUMINIO-COBRE". UNIVERSIDAD PANAMERICANA. MEXICO D.F. 1988.

CORREA ESPINOSA A. TESIS: "DESARROLLO DE UN PROCESO DE
COBRIZADO QUIMICO PARA PROPOSITOS DECORATIVOS"

POSTOLCO, JANUSZ. "OBTENCION PROPIEDADES Y APLICACIONES
INDUSTRIALES DE RECUBRIMIENTOS NO ELECTROLITICOS DE NIQUEL"
III ENCUENTRO DE INVESTIGACION METALURGICA. PAG.160-167.
INSTITUTO TECNOLOGICO REGIONAL DE SALTILLO. 1980.

HORWOOD, "CORROSION Y OXIDACION".
EDITORIAL LIMUSA. 1986.

UHLIG, WINSTON. "CORROSION AND CORROSION CONTROL"
JOHN WILEY AND SONS. 1985.