

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA U.N.A.M.  
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL NIQUELADO EN ALUMINIO  
CON PREDEPOSITO DE CINC.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO  
P R E S E N T A

JESUS RODRIGO ATHANASAKIS MARTINEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**H. JURADO**

**PRESIDENTE :** I. Q. Rodolfo Corona de la Vega.

**VOCAL :** Q. F. B. Araceli Sánchez de Corral.

**SECRETARIO :** I. Q. Francisco Taboada Reyes.

**1er. SUPLENTE :** Q. Esperanza Schroeder.

**2do. SUPLENTE :** Q. Margarita Watty.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO**

**EL TEMA :** Udyllite Mexicana, S. A.

**SUSTENTANTE :** Jesús Rodrigo Athanasakis Martínez.

**ASESOR DEL TEMA :** I. Q. Francisco Taboada Reyes.

**SUPERVISOR TECNICO :** Q. Ma. Isabel de la Madrid de Gómez.

A TI SEÑOR

Como una muestra de la  
veneración que profeso  
a la memoria de mi padre :

Πατέρα Αθανάσιον

A mi madre quien ha sido  
mi guía y estímulo y a cu  
yos consejos debo mi for-  
mación.

**A mi Abuelito**

**Sr. Don. Porfirio Martínez G.**

**A mis Familiares y**

**Amigos.**

**Agradezco al Sr. Ing. Francisco Taboada**

**la asesoría de este trabajo.**

**Reconozco la ayuda prestada por  
la Sra. Quím. Ma. Isabel de la  
Madrid de Gómez.**

Hago presente mi gratitud al Sr. Ing.  
Camilo T. Mac Donald, Gerente Ge-  
neral de Udylite Mexicana, S.A. de  
C.V. por las facilidades prestadas -  
para el desarrollo del presente estu-  
dio.



## SUMARIO

## SUMARIO

**INTRODUCCION**

**CAPITULO I**

**Generalidades sobre el proceso.**

**CAPITULO II**

**Consideración de los factores que  
intervienen en el proceso.**

**CAPITULO III**

**Evaluación práctica.**

**CONCLUSIONES**

**BIBLIOGRAFIA**

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

En los últimos tiempos, México ha obtenido un desarrollo industrial cuyo alcance no se había imaginado anteriormente. Dentro de los campos industriales que han alcanzado un nivel de importancia considerable, se encuentra el dedicado al acabado de artículos metálicos mediante recubrimientos electrofínicos. Anteriormente, la mayoría de los artículos por recubrir se fabricaban con metales pesados; un giro de importancia en la galvanostegia de los metales fue la aceptación general de metales ligeros en diversos usos destacándose entre ellos el aluminio principalmente.

El empleo del citado metal en la fabricación de accesorios para fines decorativos o funcionales, se ha extendido considerablemente así como sus aplicaciones dentro de la industria aeronáutica y últimamente en la fabricación de automóviles, lo cual impone la necesidad de especular sobre su aplicación prácti

ca. Esta postura cobra preponderancia al conocerse el impulso dado por nuestro Gobierno a la industria automotriz al decretar - su integración nacional evidentemente con el propósito de abatir los precios en el mercado, por lo que resulta oportuno pugnar por reducir los costos de producción mediante el uso y aplicación de los adelantos técnicos en general.

Los artículos de aluminio que son tratados con recubrimientos electrolíticos, adquieren ciertas ventajas sobre artículos cuyo acabado implica solo el pulido de la superficie del metal; tales ventajas estriban en comunicar a los artículos de aluminio - resistencia al rayado, mejorando también su capacidad para resistir la acción de los álcalis.

El presente trabajo tiene la pretensión de proporcionar un estudio concreto del niquelado en aluminio, así como un resumen completo sobre el control químico de los baños utilizados y las condiciones óptimas de trabajo. Para el efecto, se llevaron a cabo los estudios correspondientes en dos plantas simultáneamente :

- a ) En la de niquelado, donde se trabaja aluminio en grandes cantidades se realizaron los pesos a seguir para su acabado por medio de recubrimientos electrolíticos, efectuando en la práctica las observaciones necesarias.
- b ) En la de servicios técnicos, se trabajó en su laboratorio, efectuando pruebas para cotejar con los resultados obtenidos en las prácticas realizadas en la planta mencionada anteriormente, así como el estudio de métodos de control ya sea por análisis volumétrico o mediante el uso de celdas Mull.

El estudio realizado comprende en síntesis un poco de historia en relación al niquelado del aluminio con lo que se dan las generalidades sobre este proceso, dando se ha mencionado la influencia que ejerce la aleación en cuestión, así como la importancia de la temperatura en la solución cincada al momento de trabajarse y la modificación conocida como doble inmersión. Los pasos del proceso se han separado y tratado con el orden que guardan en la práctica, siendo ellos: pulido mecánico, desengrase,

lavado, predeposición de cinc ( proceso normal y doble inmersión ),  
cobrizado y el niquelado propiamente dicho.

Finalmente se realiza la evaluación práctica donde se -  
toman en cuenta los métodos de análisis que se han juzgado más -  
eficientes, el empleo de la celda Hull y algunas aplicaciones --  
prácticas del proceso con las variaciones que se creyeron perti--  
nentes.

## **GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO**



## GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO

### ESTUDIOS PRELIMINARES

Durante algunos años se ha estudiado continuamente la galvanostegia del aluminio, siendo por ello notoria la presencia de un sinnúmero de autores que le han dedicado su atención con una gran variedad de trabajos; el hacer mención de todos ellos - resulta extensivo, dado que la idea del presente trabajo sólo trata de reunir los puntos esenciales del proceso para que, de ser posible, brinde alguna ayuda posteriormente.

En su principio, cuando se pensaba en recubrir el aluminio mediante un proceso electrolítico, se tropezaba con el problema que presenta la adhesión del aluminio (metal base) con el metal depositado. En 1927 Hewiston<sup>(9)</sup> desarrolló por vez primera la activación de la superficie del aluminio como pretratamiento para su posterior recubrimiento, dicha activación la --

realizó mediante inmersiones del metal base ( previo pulido y desengrase ) en soluciones cincadas alcalinas.

Algunos autores como Straumenis y Braks<sup>(9)</sup> junto con Petrocelli demostraron que la disolución del cinc en solución alcalina es electroquímica en su carácter, siendo las reacciones -- básicas en la solución cincada alcalina la disolución del aluminio y el depósito de cinc; ocurriendo en grado mayor o menor, un desprendimiento de hidrógeno en las áreas catódicas, que debido al sobrevoltaje de hidrógeno en el cinc, resulta generalmente -- sin importancia.

La reacción puede escribirse :

Anódica



Catódica



En un trabajo de Dirkse<sup>(9)</sup> se expone que el ión cincato en una solución fuertemente alcalina, probablemente se encuentre en la forma  $Zn(OH)_4^{2-}$  pudiendo expresarse el depósito como:



La reacción cuantitativa entre el aluminio disuelto y el cinc depositado fue medido por Bangston<sup>(9)</sup>, quien encontró que en el aluminio comercial los cambios fueron: aluminio disuelto 0.017 mg/cm<sup>2</sup>, cinc depositado (encontrado) 0.057 mg/cm<sup>2</sup> y cinc depositado (teórico) 0.062 mg/cm<sup>2</sup>. Tomando como base algunos de los trabajos realizados por Bullough y Gardem, G. L. Bailey<sup>(9)</sup> en sus propias experiencias se encontró con una diferencia notable entre el uso de una solución cincata diluida y una concentrada para la activación del metal base. Empleando una solución diluida conteniendo 5 g/l de ZnO y 45 g/l de NaOH obtuvo depósitos de cinc ásperos y gruesos con adhesión regular entre el cinc depositado y el aluminio, la cantidad de cristales depositados Bailey la calculó aproximadamente de

1,000 cristales en un centímetro cuadrado; esto, en contraste con los resultados que se obtuvieron al emplear una solución concentrada con 50 g/l de ZnO y 262.5 g/l de NaOH en las cuales se observó que el depósito estaba cubierto por una capa delgada de hidrógeno de sodio, siendo el depósito de grano más fino y más compacto de aproximadamente 1000 Å de grueso, tanto que el tamaño de los cristales de este depósito correspondían a una centésima parte del tamaño obtenido al emplear la solución diluida, demostrando mediante varias pruebas que el depósito obtenido con la solución concentrada resultaba con una adhesión superior.

Con los resultados obtenidos por Bailey<sup>(9)</sup> se observará que existe un límite muy bajo en la concentración de la solución cincada dentro del cual la adhesión entre el cinc depositado y el aluminio es realmente pobre, lo cual ocasionaría obviamente una adhesión débil entre el aluminio y el depósito electrofítico.

La adhesión de los electrodepósitos al metal base juega un papel de importancia en las características del funcionamiento

to del producto terminado. La fuerza que se requiere para separar la capa depositada del metal base representa una medida de adhesión o fuerza de unión cuando la separación ocurre dentro de la capa más débil en vez de la interfase, es señal de que se ha obtenido una adhesión excelente. Por otro parte, cuando la separación de las capas ocurre al aplicar una fuerza insignificante indica una fuerza de unión muy débil. Una prueba ideal para la adhesión debe :

- a ) Permitir la interpretación de los resultados independientemente de la experiencia del operador.
- b ) Medir la fuerza de unión sin importar la composición del depósito ni el tipo de metal base empleado.
- c ) Detectar áreas de adhesión tanto pequeñas como grandes, sin que influya en ello el espesor del electrodepósito.
- d ) Dar registros de adhesión sin que importe la geometría del cátodo.
- e ) No ser destructivo en relación al metal base.

Ninguno de los métodos asequibles en el presente cum-

plen todos los requisitos y ninguna de las pruebas dá un valor absoluto, pero cuando se ejecutan correctamente dan una indicación real del grado de adhesión. Las pruebas cuantitativas requieren un equipo especial y la mayor parte solo se efectúan en laboratorios especializados de investigación. La elección de la prueba de adhesión que se va a emplear depende de la especificación del cliente o de la función que se espera del producto.

## PRUEBAS DE ADHESION

1 ) Prueba de doblado. — Aún siendo destructiva esta clase de prueba tiene bastante uso dentro de la industria. Si la placa o pieza recubierta con un electrodepósito se dobla, las capas formadas por el metal base y el metal depositado quedan sujetas a tensiones y comprensiones. Estas fuerzas tienden a producir separación de las dos capas a lo largo de la interfase. La extensión y naturaleza de la distorsión variarán con el metal base, composición de la placa y espesor relativo de las dos capas; aunque la pieza recubierta se pueda torcer con el recubrimiento

en el interior o en el exterior, la interpretación y el comportamiento de la placa es más fácil de observar en la capa exterior. Una adhesión pobre se pone en evidencia al observar que la capa se levanta en forma de hojuelas o grietas. La buena adhesión queda indicada si los dos capas permanecen intactos y se comportan como una sola placa aún bajo distorsión severa.

2 ) Prueba de ampollado por calor. La adhesión de muchas electrodepósitos se puede determinar calentando el objeto que se ha recubierto. El principio involucrado en esta prueba es la diferencia entre el cociente de expansión entre el metal base y el metal depositado. La temperatura que se requiere para producir el efecto deseado depende del sistema de metales bajo investigación. El ciclo entre calentamiento y enfriamiento así como el medio de prueba que puede ser aire, aceite, sales fundidas y atmósfera inerte o reducida, dependiendo esto del depósito y del metal base.

Los metales sensibles a la oxidación se deben calentar en atmósfera inerte o reducida : Si la adhesión es débil, durante el calentamiento se formarán ampollas. Este método se puede

aplicar a todos los productos con recubrimiento electrofítico in—  
dependientemente de su geometría y su aplicación va de depósi—  
tos delgados a gruesos. Otra ventaja de esta prueba es que no  
es destructiva, pues las partes afectadas se pueden separar y re—  
procesar.

3 ) Prueba de la escopla. La combinación de fuerzas  
de tensión y de cortado que se ejercen pasando una escopla por  
un depósito pesado es una prueba realizable y excelente para eva—  
luar la adhesión. Como la prueba es destructiva sólo se puede  
emplear en base estadística. Es una prueba severa e indica unio—  
nes débiles donde otras pruebas fallan. En casos de buena adhe—  
sión el electrodepósito se rayará sobre el mismo mientras que en  
caso de adhesión débil la capa se puede desprender del metal ba—  
se a lo largo de la interfase. La orilla cortante de la escopla  
se debe afilar antes de cada prueba; este método es rápido y re—  
producible, aunque depende en cierta forma de la destreza del  
operador y no es aplicable a recubrimientos delgados.

Para depósitos delgados se debe usar una navaja para  
desprender la capa del metal depositado.



4 ) Prueba realizada por Bailey. A fin de obtener una escala de adhesiones entre el metal base y el metal depositado — Bailey realizó una serie de experimentos recubriendo muestras de láminas de 5,08 cm. x 10,16 cm. con una capa delgada de cincato, tratadas posteriormente con una capa de níquel de 0,05 mm. de espesor y calentando las muestras hasta la fractura del aluminio. Si al efectuarse la fractura del aluminio el níquel se desprendía fácilmente, se tomaba como una adhesión débil; en caso de que la película se desprendiera con un ligero golpe de cincel se tomaba como una adhesión " medio débil ", ahora bien, si la fuerza para separar la capa de níquel era mayor, la adhesión se tomaba como " medio fuerte ", solo en caso de no separarse el metal depositado, se tomaba como " adhesión fuerte ". La composición de la solución empleada por Bailey es a la siguiente aproximadamente : 40 - 50 g/l de ZnO y de 400-450 g/l de NaOH.

Una vez que Hewiston y Bailey<sup>(9)</sup> dieron a conocer los resultados de sus estudios, surgieron varios autores que modificaron y mejoraron la solución y algunos pasos del proceso. Entre

ellos encontramos a Zelley<sup>(9)</sup>, quien propone una solución que - ofrece resultados plenamente satisfactorios, tanto para aleaciones de aluminio que contienen magnesio como para piezas moldeadas en matriz; esto, aplicando una doble inmersión en la siguiente - solución :

NaOH	500 g/l
ZnO	100 g/l
FeCl <sub>3</sub>	1 g/l
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	10 g/l

Esta solución no ofrece buenos resultados con aleaciones tipo duraluminio. En caso de aleaciones cuyo contenido de manganeso resulte elevado, la concentración de tartrato sodicopotásico ( sal de la Rochella ) se puede aumentar hasta 100 g/l.

En relación a la solución diluida presentada por Bailey<sup>(9)</sup>, donde el resultado no fue satisfactorio dado el depósito grueso y áspero que se formaba, Zelley<sup>(9)</sup> formuló una modificación - a la solución diluida con aproximadamente la siguiente composi-

ción :

NaOH	120 g/l
ZnO	20 g/l
FeCl <sub>3</sub>	2 g/l
$\text{KNbC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l
NaNO <sub>3</sub>	1 g/l

La adición de nitrato de sodio en la solución, indica —  
Zelley, evita los problemas descritos anteriormente siempre y —  
cuando la preparación del metal base se efectúe en la forma ade  
cuada, así como el control de la temperatura, la que no debe ex  
ceder de 24° C y cuidando por fin que el tiempo de inmersión no  
sea mayor de 30 segundos. Posteriormente se han sugerido modi  
ficaciones a la solución cincada; así, Bengston<sup>(9)</sup> propuso el —  
uso del sulfato de cinc en lugar de la cantidad equivalente de —  
ZnO, para soluciones cincadas donde se tratarían aleaciones —  
conteniendo cobre. La adición de 5 ml/l de ácido fluorhídrico  
( 48 % ) dió buenos resultados con aleaciones que contenían sili  
cio.

## IMPORTANCIA DE LA COMPO- SICION DE LA ALEACION.

Es de suma importancia el tener conocimiento de la clase de aleación con que se trabaja, ya que algunas veces tiene - efectos notorios dentro del proceso, en algunos casos debido a la diferencia de potencial de la aleación y de la del cinc en la solución alcalina para el pretratamiento. Por ejemplo : el aluminio y las aleaciones de aluminio-magnesio tienen mayor diferencia de potencial con respecto a la del cinc, que las aleaciones que contienen metales pesados, resultando entonces, un depósito grueso de cinc en las mismas condiciones de trabajo, pudiendo tomarse en cuenta la diferencia de potencial entre los diversos - componentes de la aleación.

Bailey investigó la adhesión de diferentes aleaciones, - usando muestras desengrasadas y atacadas de 2 a 5 minutos en la mezcla de ácidos nítrico-fluohídrico recomendada por Bullough y Gardam<sup>(9)</sup> de composición :

HF ( 40 % )	10 volúmenes
HNO <sub>3</sub>	10 volúmenes
H <sub>2</sub> O	10 volúmenes

Con un baño subsiguiente de HNO<sub>3</sub> ( 50 % en vol. ) - durante pocos segundos ( para aleaciones Al-Si, los dió 4 minutos en una mezcla de 98% en volumen de HNO<sub>3</sub> y 2% de HF ). Después del baño ácido, Bailey sumergió las muestras en solución cincada de 525 g/l de NaOH y 100 g/l de ZnO siendo probadas para su adhesión después de los baños de cobre y níquel, en donde se obtuvieron los siguientes resultados : en aleaciones tipo duraluminio tratados con calor se obtuvo una buena adhesión, alargando el baño de nítrico a 30 segundos. En aleaciones de Al-Mg la adhesión fue en todos los casos de mediana a pobre - sin ninguna mejoría con el ataque de ácidos crómico-sulfúrico - ( mezcla de ambos ); mediante el procedimiento normal, se obtuvo buena adhesión en aleaciones con 1.25% de magnesio, mientras que en una aleación conteniendo 12 % de silicio no fue posible obtener un grado aceptable de adhesión con ninguna de las combinaciones de mezclas de ácidos y tratamientos por inmersión

empleados. En todos los casos en donde se utilizó el baño descrito por Bullough y Gardam<sup>(9)</sup> se obtuvo una adhesión marcadamente pobre.

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La temperatura ejerce un papel importante en la solución cincada, ya que a temperaturas muy bajas es necesario un tiempo mayor de inmersión, o bien, si la temperatura es muy elevada se produce una acumulación inicial muy rápida por lo que el tiempo de inmersión debe ser muy corto.

Los experimentos realizados por Bailey con una solución cincada de la siguiente composición : 100 g/l de ZnO y 520 g/l de NaOH, dieron buenos resultados empleando una temperatura de 24 a 26°C hasta con tres minutos de inmersión; a 85°C la adhesión que obtuvo fue buena hasta con un minuto de inmersión, pero con un tiempo mayor fue marcadamente pobre; al trabajar la solución a temperaturas más bajas (20°C se fue incrementando el tiempo de inmersión, al grado que, a 6°C hu-

bo de darse una inmersión de 20 minutos para obtener una buena adhesión.

## DOBLE INMERSION

Esta modalidad presenta resultados satisfactorios en su empleo, aún sin que la causa del éxito obtenido se haya aclarado. La técnica fue dada a conocer por Korpium<sup>(9)</sup> y más tarde empleada por Ehrhardt<sup>(9)</sup> y Guthrie<sup>(9)</sup>; el método se encontró útil en el recubrimiento de aleaciones que presentaban dificultades para su acabado con el proceso normal de una sola inmersión en la solución cincada. Se ha comprobado que el uso de la doble inmersión dá lugar a un segundo depósito más fino y más compacto que el primero, ya que al eliminar el primer depósito se dá una mayor uniformidad a la superficie del metal base.

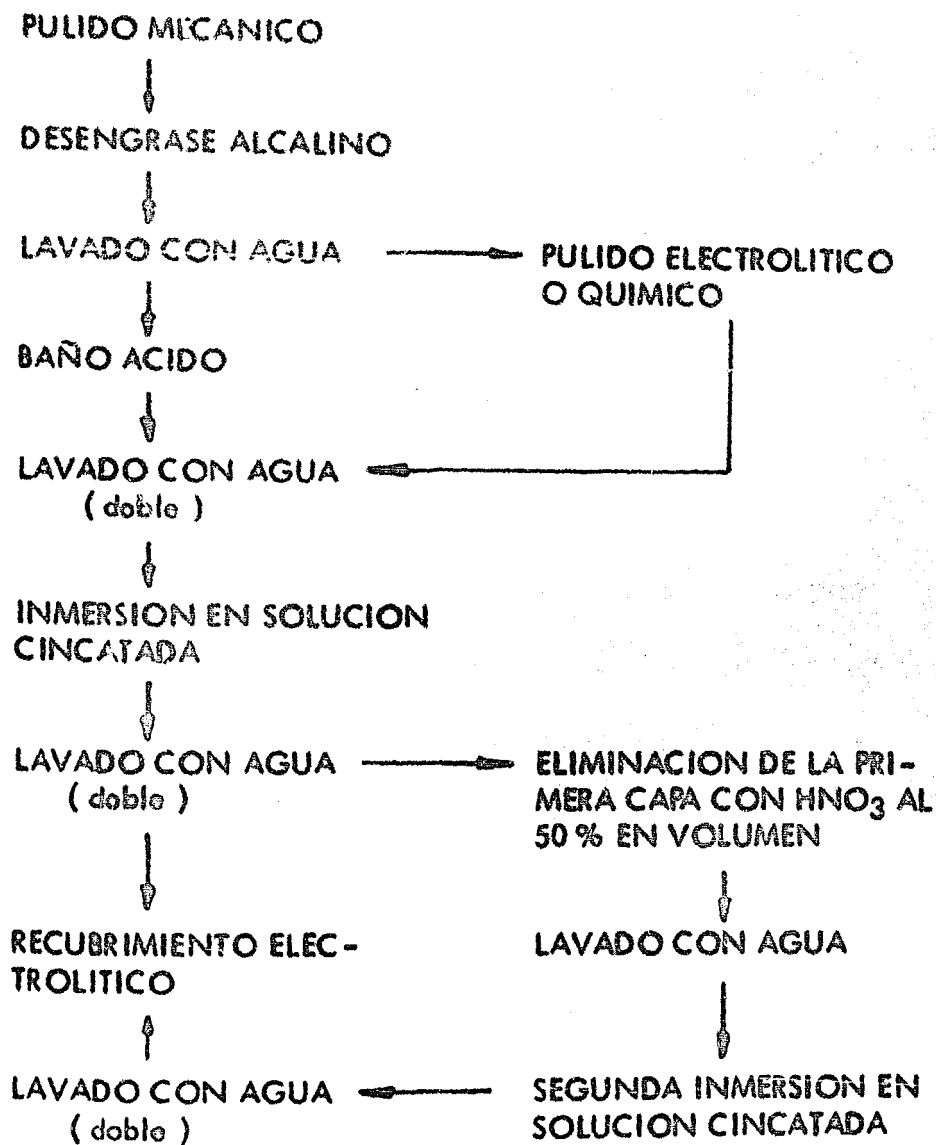
**CONSIDERACION DE LOS FACTORES  
QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO**



## CONSIDERACION DE LOS FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO

Para obtener un acabado con grado máximo de resistencia, liso, brillante y de buena adhesión, es necesario tomar en cuenta uno por uno de los factores que intervienen en el proceso, ya que cada uno de ellos tiene vital importancia en el empleo -- que se le dé a la lámina o pieza recubierta, que generalmente es decorativo. Para poder entender claramente el proceso se ha -- ideado un ciclo general de trabajo, el cual puede tener sus vario ciones según convenga en la práctica, ya sea aumentando o eliminando pasos dentro del mismo.

## CICLO DE TRABAJO EN EL RECUBRIMIENTO DEL ALUMINIO



A continuación, de acuerdo con el ciclo de trabajo descrito se darán los pasos del proceso ya desarrollados para su mejor comprensión; se hace notar que el paso referente al pulido electro-lítico o químico no se desarrollará, debido a no utilizarse dentro del presente trabajo.

## PULIDO MECANICO

Es necesario que la lámina o pieza que se desea recubrir, presente una superficie lisa para una mejor adhesión, por lo cual nuestro primer paso en el proceso será el pulido mecánico. Un pulido de baja calidad, nos traería graves consecuencias en el acabado final, ya que daría una superficie rayada o porosa, debido a lo blando que es el aluminio.

En general, para el pulido del aluminio es necesaria una lubricación adecuada para evitar el embotado de las ruedas pulidoras con las partículas del mismo, lo cual, provoca el rayado de la superficie que se está puliendo; el empleo de discos sumamente duros produce nebulosidades o bien picaduras en el electro-

depósito, siendo por ésto necesarios los discos de materiales que contengan el número más bajo de hilos, con el mínimo de costura y de preferencia sólo alrededor del orificio del eje. El disco pulidor debe ser de franela o popelina abiertas y como ya se mencionó antes, con costuras solo alrededor del centro del disco. Al pulir el aluminio debe cuidarse la presión que se aplica a la pieza, pues de no conservarse baja se producirían rayaduras en la superficie del metal, que serían perceptibles al momento de aplicar el acabado final.

El punto de fusión del abrasivo utilizado es importante, ya que si se emplea un abrasivo con punto de fusión muy bajo, puede originar picaduras y recalentamiento en la superficie del metal, lo que da un acabado poco lustrado; el abrasivo puede estar formado de ácido esteárico y parafina, o bien emplear tripoli suave.

## LIMPIEZA

Entre los puntos de mayor importancia dentro del proceso se encuentra el correspondiente a la limpieza de la superficie

cie por recubrir, ya que de ello depende el resultado de una buena o mala adhesión entre el metal base y el metal depositado.

Dado que la capa de cincato aplicada por inmersión en solución cincotada alcalina, debe ser lo más compacta y uniforme posible, es necesario mantener una superficie limpia para su mejor activación en el pre-tratamiento con cincato; generalmente la limpieza se realiza empleando tricloroetileno o alguna emulsión - limpiadora, ésta operación es necesaria, pues de ella depende el grado de contaminación, siendo esencial eliminar el residuo con un limpiador alcalino. A continuación se da un ejemplo de una solución limpiadora alcalina que se ha usado con magníficos resultados.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  23 g/l

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  23 g/l

Usándose de 60 a 80°C durante 1 a 3 minutos, ya que - en la mayoría de los casos elimina el uso del tricloroetileno.

## ATAQUE ACIDO

Después del desengrase alcalino, las piezas se enjuagan para eliminar el limpiador, acto segundo se les dá un baño en solución ácida que tiene la doble función de eliminar los microelementos de la superficie y la capa de óxido original, para este propósito, se han enunciado varias composiciones :

1. — Solución de ácido sulfúrico al 15% en volumen - usado a 80 °C de 2 a 5 minutos, dependiendo de la aleación el tiempo de inmersión, el cual es regularmente corto para fundiciones; esta solución se probó particularmente con aleaciones que contienen magnesio, dando también buenos resultados con la mayoría de las aleaciones forjadas y fundidas.

2. — Para muchas aleaciones forjadas, el baño sencillo de ácido nítrico ( 1:1 en volumen ) puede ser suficiente, siendo ésta una inmersión rápida ya que sólo se requieren 30 segundos para un buen ataque.

3. — Para aleaciones que contienen una elevada proporción de silicio se ha propuesto una solución de 75% de ácido -

nitríco y 25% de ácido fluorhídrico en volumen; con un tiempo de inmersión de 3 a 5 minutos. Los ataques con estas soluciones pueden variar según el ácido a emplear, para el ácido sulfúrico se pueden emplear tanques de acero recubiertos de plomo, para la mezcla nítrico-fluorhídrico se emplean tanques de polietileno.

### INMERSION EN SOLUCION CINCATADA

Después del baño ácido se debe enjuagar muy bien la pieza y acto seguido, se sumerge en una solución cincada durante un tiempo no mayor de un minuto ni menor de 30 segundos, se han dado a conocer varias fórmulas de ésta, entre las que se cuentan :

- |    |      |               |
|----|------|---------------|
| a) | ZnO  | 75 a 100 g/l  |
|    | NaOH | 400 a 500 g/l |
| b) | ZnO  | 100 g/l       |
|    | NaOH | 600 g/l       |

La temperatura debe mantenerse alrededor de las  $25^{\circ}\text{C}$  en ambas soluciones.

En piezas en las que es peligroso el ataque ácido y el tiempo de inmersión en la solución cincotada, se debe emplear una solución más diluida, por ejemplo :

	I	II
ZnO	5	20 g/l
NaOH	50	120 g/l
$\text{KNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50	50 g/l
$\text{FeCl}_3$	2	2 g/l
$\text{NaNO}_3$	1	1 g/l

La temperatura a la que se debe trabajar es de  $20$  a  $25^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de inmersión que no debe exceder de treinta segundos. El peso del cinc depositado puede variar entre  $0.015$  a  $0.045 \text{ mg/cm}^2$ , y mientras más delgado sea el depósito, debe existir mayor uniformidad y presentar una superficie de grano más fino y de una excelente adhesión.

Las piezas, al ser sumergidas en la solución cincotada



deben agitarse para asegurar un desprendimiento uniforme de la película de agua que le queda después del enjuague. En algunos casos se trata con aleaciones de fundición que tienen una proporción elevada de silicio, siendo recomendable emplear un período corto de inmersión, el cual puede variar entre 5 y 10 segundos. Los tanques donde se trabaja la solución deberán ser de acero inoxidable, debido a la tendencia exotérmica que se origina al preparar la solución, evitándose así la posible ruptura del tanque si éste fuera de un material poco resistente al cambio de temperaturas. Debe tenerse un cuidado especial dentro de la solución para evitar el contacto del metal con el tanque, ya que el aluminio podría tornarse anódico impidiendo así el depósito del cinc, esta anomalía puede evitarse recubriendo el tanque con una capa plástica. El depósito de cinc deberá ser uniforme en su color ya que si resulta irregular no dará los resultados deseados.

El tratamiento con la solución cincada da lugar a la eliminación de la película de óxido que queda después del ataque ácido, cuando el metal se trata ya sin la dicha capa, parte del aluminio pasa a la solución y se reemplaza por una cantidad equi

valente de cinc; este depósito debe ser liso y lustroso, aunque en algunas aleaciones fundidas puede tener el aspecto de gris pizarra. El tiempo de inmersión en la solución cincada realmente no es de importancia crítica, ya que la película desarrolla rápidamente en los primeros segundos y después mucho más despacio, solo debe cuidarse que este tiempo no sea demasiado largo, ya que puede dar origen a una película porosa y esponjosa con pobre adhesión, lo cual originaría el rayado en la superficie del metal al ser niquelado; si en la superficie de la capa de cinc se encuentran puntas o rayaduras se pone de manifiesto la mala preparación de la superficie del metal ya sea en el pulido o en la limpieza del metal base.

## TECNICA DE LA DOBLE INMERSION

Para algunas aleaciones que presentan dificultades en la adhesión de la capa de níquel, se les dá una doble inmersión en la solución cincada, consistiendo ésta en dar primero un baño de dos minutos en la solución y eliminar la capa formada mediante un ataque ácido ( $\text{HNO}_3$  al 50 % en volumen) a la temperatura am-

biente, lavando la superficie del metal y efectuando una reinmersión con un tiempo de 5 a 15 segundos. El baño ácido no debe ser el mismo que se emplea antes de la primera inmersión, este segundo baño debe emplearse solamente para eliminar el cinc de la primera cepa. A la solución que ha de emplearse para la doble inmersión frecuentemente se le añade 1 g/l de cloruro férrico y 10 g/l de tartrato sodicopotásico, con el objeto de obtener mejores resultados de adhesión, uniformidad en el depósito y el color, así como su actuación como inhibidores trabajándose a la misma temperatura y tiempo de inmersión.

Una vez efectuado el pretratamiento a la superficie por recubrir mediante la inmersión en solución cincada, se procede al acabado final mediante recubrimiento electrolítico, dicho acabado se puede hacer con cualquiera de los metales empleados en Galvanostegia, en nuestro caso particular nos ocuparemos solamente de los revestimientos de cobre y de níquel por ser la materia de este trabajo.

## REVESTIMIENTO DE COBRE

El objeto principal de este recubrimiento consiste en dar al metal base una mayor resistencia y uniformidad en la superficie, facilitando así el subsiguiente electrodepósito de níquel. Este recubrimiento es conveniente, aunque no indispensable. Las soluciones de cobre que se emplean en la industria son esencialmente de dos tipos :

- a ) Soluciones ácidas empleadas generalmente para acabados galvanoplásticos.
- b ) Soluciones alcalinas a base de cianuro, cuyo poder de penetración es excelente y que serán el tipo de soluciones empleadas en nuestro estudio.

El baño alcalino consiste esencialmente en una solución de cobre en un exceso de cianuro sódico o potásico, ( contenido de  $\text{CN}^-$  libre ).

La formación del cianuro doble de cobre ( $\text{CuCN} \cdot 2\text{NaCN}$ ) en la solución, da lugar a la disociación del mismo de la siguiente manera :



El segundo paso solo tiene lugar en muy pequeña proporción de manera que la concentración de iones cuprosos en la solución es mínimo. Podríamos considerar, la siguiente fórmula como una solución general :

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	40 g/l
$\text{NaCN}$ (TOTAL)	50 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
$\text{NaCN}$ ( $\text{CN}^-$ LIBRE) Max	4 g/l

Una formulación descrita para este caso sería :

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	21 g/l
$\text{NaCN}$	26 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l
$\text{NaCN}$ ( $\text{CN}^-$ LIBRE)	6 g/l

con la cual se debe trabajar a un pH de 10.2 a 10.5 y a una temperatura de 37 a 54° C , pudiendo utilizar también soluciones más diluidas con el objeto de evitar la disolución de la película de cinc. Ahora bien, cuando la pieza se introduce en el baño del revestimiento electrofítico, se debe procurar hacer contacto eléctrico con la pieza antes de introducirla en la solución; existiendo una marcada tendencia a elevar el pH de la solución, debido al arrastre que proviene de la solución cincada, ésto se puede corregir añadiendo una solución de ácido tartárico diluido. Debe evitarse un pH alto así como un contenido de cianuro libre muy elevado y altas temperaturas ya que ésto ocasionaría la formación de burbujas en el depósito de cobre.

Se ha propuesto una solución de pirofosfato de cobre para obtener resultados satisfactorios para revestimientos sobre la capa de cinc formada por inmersión, la fórmula típica sería :

Cobre ( como Cu metálico )	30 g/l
Pirofosfato ( como P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	210 g/l
Amoníaco ( como NH <sub>3</sub> )	3 g/l

Trabajando con un pH de 7.5 a 8.5 y a una temperatura de 43 a 60° C aplicándose agitación por aire. En esta forma, el metal base queda listo para ser niquelado.

### REVESTIMIENTO DE NIQUEL

El baño típico industrial está basado en la formulación del baño típico Watts con algunas modificaciones según sea la necesidad requerida en la práctica, un baño normal estaría dado de la siguiente forma :

Sulfato de Níquel	300 g/l
Cloruro de Níquel	60g/l
Acido Bórico	42 g/l

Trabajando a una temperatura de 55 a 65° C con límites de pH de 5.6 a 5.8, una densidad de corriente de 2 a 5 amp/dm<sup>2</sup> y una tensión de 12 volts, variando el tiempo de inmersión según sea el tamaño del objeto por recubrir, el empleo de una -- concentración de sulfato de níquel relativamente elevada, así --

como el uso de agitación de los objetos y de la solución, brinda mayor seguridad en obtener un recubrimiento satisfactorio.

El cloruro de níquel ocupa una función importante en la solución ya que reduce al mínimo la tendencia que tienen los ánodos a pasivarse, así como sirve de auxiliar en el rendimiento catódico y en la obtención de depósitos lisos.

El control del pH en la solución se facilita con el empleo del Acido Bórico ya que así se evitan los cambios rápidos que son perjudiciales al trabajar el baño, se dice también que la obtención de depósitos blancos, dúctiles y lisos se debe a la presencia del Acido Bórico en la solución.

Como ya se ha indicado la solución de tipo normal Watts se trabaja dentro de un pH que varía de 5.6 a 5.8, existiendo una menor tendencia a la picadura del depósito, debidas al hidrógeno que se desprende, por desprenderse en menor cantidad dentro de los rangos mencionados, por otra parte el aumento de pH puede provocar la precipitación de compuestos básicos que pueden originar picaduras.



En general las condiciones de trabajo que se elijan serán aquellas que ayuden a mantener una adecuada concentración de iones níquel cerca del cátodo. En caso contrario pueden resultar depósitos "quemados" o con picaduras; la concentración adecuada se puede conseguir mediante :

- a ) Un contenido elevado de níquel en la solución.
- b ) Temperaturas relativamente elevadas.
- c ) Agitación en la solución.

Para evitar la tendencia de las burbujas de hidrógeno de adherirse al cátodo, ciertos autores recomiendan el empleo de agentes humectantes, los cuales disminuyen la tensión superficial de la solución. Dichos agentes deben emplearse en cantidades muy pequeñas; del orden de 0.02 al 0.04 %, es necesario para reducir la tensión superficial de su valor normal en un 50 %.

Si el agente humectante se usa en exceso, puede ocasionar una notable reducción en el rendimiento de corriente y en la densidad de corriente.

Frecuentemente se obtienen asperezas en depósitos de níquel que son difíciles de eliminar, estas asperezas provocan ade

más de un aspecto de mal acabado, una resistencia a la corrosión muy pobre.

El tipo de asperezos más frecuente es el que se presenta principalmente en la superficie superior de los objetos, la cual se debe probablemente a partículas metálicas procedentes de los énodos, por lo que es necesario el mantenerlos dentro de boisas plásticas o de tela, para evitar que contaminen con partículas la solución, así como la filtración continua de la misma, la cual tiene además como objeto la eliminación de partículas extrañas provenientes de la atmósfera, o de objetos mal limpiados. El uso de tierra de diatomeas para la eliminación de partículas en suspensión se ha empleado satisfactoriamente. En caso de contaminación con materia orgánica se emplea el carbón activado, que eliminaría los productos orgánicos de desintegración de los agentes de adición así como el aceite emulsionado. La forma usual de limpiar con carbón activado es adicionándolo al baño de 0.5 a 1% en peso, calentando a  $60^{\circ}$  C ( temperatura del baño ) agitando la solución cierto tiempo y eliminándolo por filtración junto con el contaminante.

## ABRILLANTADORES

El empleo de abrillantadores dentro de las soluciones de niquelado trae consigo éstas ventajas :

- a ) Eliminación del costo de las operaciones de acabado posteriores al niquelado.
- b ) Ahorro en el desperdicio de níquel en el abrillan-  
tado mecánico y
- c ) El poderse cromar inmediatamente después del ni-  
quelado.

Los tipos abrillantadores más utilizados se pueden clasi-  
ficar en dos grupos :

- a ) Los materiales abrillantadores muy eficaces pero -  
que deben emplearse en cantidades controladas --  
cuidadosamente, entre ellos se encuentran las sales  
de cinc, y cadmio, aldehidos, gluten, gelatina y  
dextrina, que si son empleados en cantidades exce-  
sivas originan baja eficiencia catódica particular-  
mente en zonas de baja densidad de corriente. Si

se emplean en cantidades muy bajas, dan depósitos negros o bien quebradizos. Por estas razones existe un segundo grupo.

- b) Substancias que sin ser abrillantadoras por sí mismas algunas de ellas, hacen posible el empleo de concentraciones elevadas de los abrillantadores. - Entre algunos de los compuestos de éste extenso grupo, se encuentran las sales de cobalto, los naptalen-sulfonatos, ácidos polisulfónicos y las sulfonamidas arílicas.

Como la mayoría de los abrillantadores producen picaduras en la superficie niquelada es necesario el empleo de agentes humectantes ya mencionados anteriormente.

# EVALUACION PRACTICA

## EVALUACION PRACTICA

### DETERMINACIONES GENERALES

Dentro del campo del laboratorio, en este estudio tenemos varias determinaciones entre las llamadas de rutina para el control de las concentraciones del baño que se tratan ya sea de cinc, cobre o níquel, dividiendo cada uno en los componentes que lo forman, resultando así los siguientes análisis: En el baño de cinc, se determinan las concentraciones de cinc e NaOH; en el baño de cobre, determinamos cobre metálico, cianuro de cobre, cianuro de sodio libre e NaOH; en el baño de níquel se efectúan los análisis de níquel metálico total, cloruro de níquel mediante una relación entre el cloruro de níquel y el níquel metálico.

Conociendo la existencia de una gran variedad de métodos para determinar los diferentes componentes de las soluciones del proceso, se han tomado en cuenta sólo aquellos que brindan

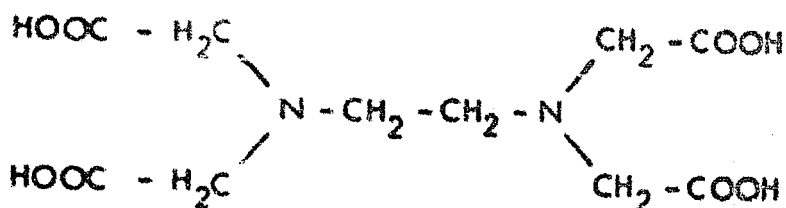
las características fundamentales de un análisis como son : La rapidez, exactitud, economía y comodidad para el analista. Enumeramos los análisis siguiendo el orden dentro del proceso ya descrito, la mayoría de los análisis efectuados, se han basado en el empleo del ácido etilendiaminotetraacético ( EDTA ). Es menester dar una breve información de su uso y sus características principales.

### ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACETICO ( EDTA )

1. — Substancias. — El EDTA ( por comodidad se mencionan así generalmente a todos los compuestos de éste ácido ), es el compuesto más empleado de una serie de reactivos, que generalmente se presentan en forma de sales disódicas o bien tetrasódicas, vendiéndose los más importantes bajo los nombres comerciales : Secuestreno, Tetra-Ver, Versenato y Tritiplex.

2. — Uso dentro del análisis químico. — Siendo muy extenso el grupo de compuestos y su campo, mencionaremos sólo la función del ácido y su sal disódica.

- a) El ácido EDTA es un sólido blanco cristalino, ligeramente soluble en el agua, su peso molecular es de 292,1 y su fórmula :



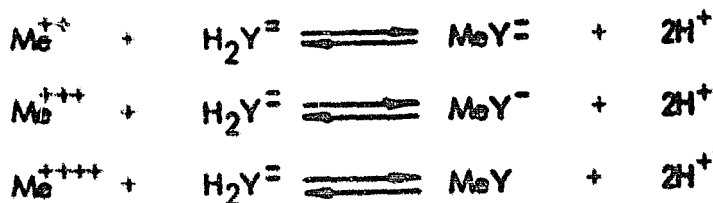
- b) La sal disódica del EDTA es un compuesto blanco-cristalino, con dos moléculas de agua de hidratación, de donde resulta más soluble en agua que el propio ácido y por ende más empleado; su peso molecular es de 372,10.

3. — Formación de los complejos EDTA. — El EDTA forma complejos ( 1 : 1 ) bajo condiciones ordinarias con la mayoría de los cationes, eliminando con este comportamiento una de las dificultades prácticas, el usar iones complejos en la titulación de iones metálicos. Esta dificultad estriba en la formación de complejos sucesivos que cumplan las necesidades del metal para



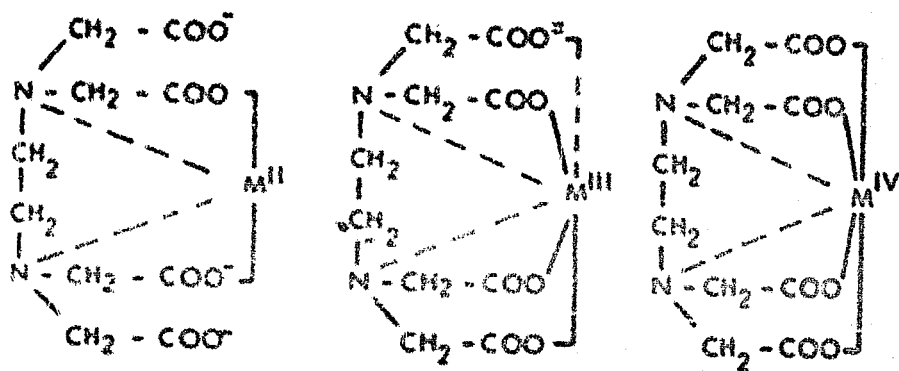
su coordinación, interfiriendo esto en la clara observación del -- punto final de la reacción.

A fin de simplificar las reacciones, se ha dado para el ácido EDTA la fórmula  $H_4Y$ , siendo el compuesto más empleado -- su sal disódica,  $Na_2H_2Y_2$ . En soluciones acuosas el radical --  $H_2Y^{2-}$  es el complejo en formación, reaccionando este ión con los cationes en la siguiente forma :



donde un ión gramo del complejo reacciona siempre con un ión gramo del metal haciendo caso omiso de la valencia, for-- mándose en cada caso dos iones gramo de hidrógeno.

Los complejos así obtenidos son iguales en su composi-- ción pero difieren en la carga de su valencia, Schwarzenbach<sup>(5)</sup> -- les dió las siguientes estructuras :



Ya conocido éste ácido en su teoría observaremos su em-  
plex dentro de este proceso.

## SOLUCION CINCATADA

Determinación del Cinc. — El método descrito para el -  
caso está basado en el uso del EDTA, empleando como indicador -  
erlocromo negro T, es menester evitar la presencia de otros metales  
que pudieran interferir. La solución por titular no debe contener  
sino pequeñas cantidades de cinc por litro; si la solución se encuen-  
tra ácida se debe neutralizar con NaOH (en este caso particular  
no es necesario ya que la solución es alcalina por naturaleza).

Procedimiento. — A una muestra de la solución cincada, ( 0.5 - 2 ml. dependiendo de la concentración ) se le añaden 50 o 60 ml. de agua destilada, agregando después 5 ml. de solución amortiguadora pH 10 y unos gramos de indicador eriocromo negro T al 1% en NaCl, titulándose con solución 0.1 M de EDTA, indicando el punto final de la titulación el vire del indicador de color rojo a azul.

1 ml. de sol. 0.1 M de EDTA = 6.538 mg. de cinc.

Preparación de la Solución amortiguadora : Se pesan - 67.5 g. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se mezclan con 570 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  Q.P. de densidad = 0.887 y se llevan a un volumen de un litro con - agua destilada.

Determinación de NaOH. — El método a continuación descrito es bastante sencillo en su aplicación y seguro en sus resultados.

Procedimiento. — Se toman 5 ml. de muestra y se le añaden 25 ml. de cianuro de sodio al 10% agregando después --

0.5 ml. de indicador sulfo orange de Udyllite y titulando con solu  
ción 0.94 N de  $H_2SO_4$ .

$$\text{ml. gastados} \times N \times 0.04 \times 200 = \text{g/l de NaOH}$$

si se emplea ácido sulfúrico 0.94 N tendremos :

$$\text{ml. gastados} \times 7.52 = \text{g/l de NaOH}$$

La adición de cianuro de sodio a la muestra es con el fin de convertir al cins, el cual se encuentra en la forma de cincato que se transforma en cianuro.

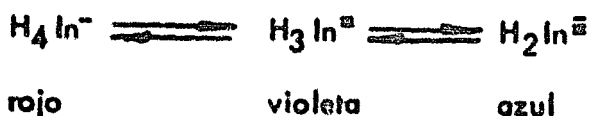
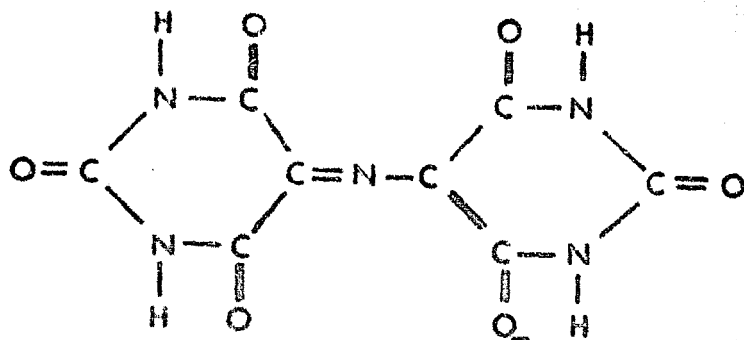
En la práctica es frecuente observar que el control del baño a base de solución cincataada, se realiza por medio de la densidad de la solución, la cual depende directamente del grado de concentración de la solución, así, al preparar una solución se toma su densidad inicial y conforme se va empleando la solución se va controlando la densidad, procurando mantenerla cercana a la inicial; es obvio que el procedimiento no es exacto, pero se

emplea como control aproximado de la solución.

## SOLUCION DE COBRE

Determinación de cobre. - Para la determinación de cobre metálico o bien como  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  se pueden emplear cualquiera de los dos métodos descritos a continuación, el primero mediante el uso del EDTA y como indicador murexida, en el segundo método se emplea tiosulfato de sodio como solución tituladora y solución de almidón como indicador.

a) Método empleando EDTA. - La solución de murexida tiene un rango de viraje entre pH 9 a pH 11, siendo rojo violáceo en pH 9, violeta entre pH 9 y pH 11 y azul arriba de pH 11; este indicador es la sal amónica del ácido purpúrico que reaccionando con los aniones monovalentes, presenta la siguiente estructura :



**Procedimiento.** — Se toma una muestra de 1 ml. y se pasa a un matraz Erlenmeyer de 500 ml. añadiéndose 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado; esta operación se lleva a cabo bajo un extractor, debido a la posible producción de HCN, se hierve hasta la aparición de humos blancos densos, añadiéndose después 0.5 g. de persulfato de amonio, dejando hervir hasta sequedad. Se retira de la campana y se enfría, agregando después 200 ml. de agua destilada procurando disolver todos los sólidos, acto seguido se agrega cuidadosamente  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido (1:1) hasta que el color azul intenso formado no se oscurezca más, se añade

1 g. del indicador murexida y se titula con solución EDTA 0.0575 M hasta que el color cambie de amarillo ligero a rojo púrpura.

El cobre en este método deberá estar separado de metales pesados tales como Ni, Co, Cd, Zn y Mn; es necesaria la separación del cobre ya que los metales mencionados interfieren en la determinación. La concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en la solución diluida no debe exceder de 0.05 o 0.1 M.

#### Cálculo :

1 ml. de solución 0.1 M de EDTA = 6.357 mg. de Cu metálico

1 ml. de sol. 0.0575 M de EDTA = 3.655 mg. de Cu metálico

ml. de EDTA 0.0575 M  $\times$  3.655  $\times$  1000 = g/l de Cu metálico

ml. de EDTA 0.0575 M  $\times$  5.22 = g/l de cianuro de cobre

b) Con tiosulfato de sodio. El procedimiento a seguir en este método es el siguiente : se toman 10 ml. de las muestras - del baño y se les añaden 5 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. y de 2 a 3 ml. - de  $\text{HNO}_3$  ( esta operación deberá hacerse bajo campana ), se -- hierve hasta que no desprenda vapores y desaparezca toda turbidez,

en caso de contener el baño sal de la Rochella se añaden 10 ml. de ácido sulfúrico y 2 ml. de ácido nítrico hasta que se forme una masa carbonosa, luego se le agregan 1 ó 2 ml. de  $\text{HNO}_3$  y se hierve hasta la desaparición de vapores nitrosos, se le adicionan 100 ml. de agua destilada o  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota hasta que persista el color azul intenso. Si la solución contiene fierro precipitará primero éste en forma de hidróxido (precipitado café) si así fuere, se filtra lavando el papel con solución caliente de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 5 % hirviendo el filtrado por espacio de 15 minutos para eliminar vapores de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y enseguida se agregan 10 ml. de ácido acético al 30 %, se deja enfriar y se añade agua y 15 ml. de solución al 30 % de yoduro de potasio y se titula con solución de tiosulfato de sodio hasta que la solución adquiera un color amarillo paja, se agregan 5 ml. de solución de almidón, se continua la titulación hasta desaparición del color azul formado por el yoduro de almidón.

Cálculo :

ml. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times N \times 0,0635 \times 1000/10 = \text{g/l}$  de Cu metálico

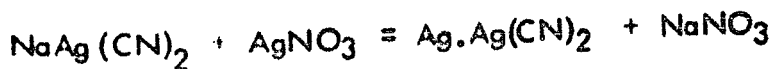
ml. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times N \times 8,95 = \text{g/l}$  de cianuro de cobre



El equivalente es igual a 63.5 debido a que el cobre - en su complejo tiene la forma  $\text{CuNa}_2(\text{CN})_3$ , al ser descompues- to el cianuro con la adición de los ácidos del cobre es oxidado de su valencia +1 a +2 entonces su equivalente será igual a su peso molecular debido a que el cambio de valencia es igual a 1, -- siendo el miliequivalente 0.0635.



**Determinación de cianuro libre.** - 10 ml. de muestra se colocan en un matraz de 125 ml. y se le añaden 50 ml. de agua destilado; se agregan 2 ml. de solución de yoduro de potasio al 10% y se titula con solución de nitrato de plata hasta la aparición de una opalescencia permanente.



Cuando todo el NaCN ha sido eliminado, el primer -

exceso de iones plata producirá con el KI una opalescencia permanente de yoduro de plata.



Cálculo. — 1 ml de  $\text{AgNO}_3$  reacciona con 2 moles de NaCN o sea que, cada ml. de  $\text{AgNO}_3$  nos dá 0.098 g. de NaCN.

ml. de  $\text{AgNO}_3 \times N \times \text{meq.} \times \text{dil.} = \text{g/l de NaCN (libre)}$

ml. de  $\text{AgNO}_3 \times N \times 9.75 = \text{g/l de NaCN (libre)}$

Determinación de NaOH. — Se toman 10 ml. de muestra y se le añaden 25 ml. de solución de cloruro de bario al 10 % agregando 0.5 ml. del indicador sulfo orange de Udylite y se titula con solución 0.94 N de ácido sulfúrico.

ml. gastados  $\times N \times 4 = \text{g/l de NaOH}$

si se emplea ácido sulfúrico 0,94 N.

$$\text{ml. gastados} \times 3,7 = \text{g/l de NaOH}$$

## SOLUCION DE NIQUEL

**Determinación de níquel.** — El níquel puede ser determinado titulando con solución de  $\text{E}^{\text{I}}$  A y empleando murexida como indicador.

**Procedimiento.** — Se toman 2 ml. de muestra y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 300 ml., se agregan 100 ml. de agua destilada y se va agregando hidróxido de amonio hasta que el ión níquel se convierte en el complejo tetramino. Se añaden unos gramos del indicador murexida y se titula con solución 0.1 M. de EDTA, el cambio de color de amarillo naranja a púrpura nos indica el final de la reacción.

Cálculo.-

$$5.869 \times 0.0575 \times 100/2 = 1.69$$

$$1.69 \times \text{ml. de EDTA} = \text{g/l de Ni metálico}$$

Preparación de la solución 0.0575 M. de EDTA. — Se disuelven exactamente 21.6 gramos de reactivo EDTA (sal disódica) en agua destilada y se afora a un litro; para la valoración exacta de esta solución, se preparan soluciones tipo cinc, cadmio y níquel metálicos y se titulan siguiendo los métodos establecidos para la determinación de estos cationes, obteniéndose así el factor buscado.

$$\text{Peso molecular del EDTA (sal disódica)} = 372.25$$

$$1 \text{ ml. de EDTA } 0.1 \text{ M} = 5.538 \text{ mg. de Zn.}$$

$$1 \text{ ml. de EDTA } 0.1 \text{ M} = 11.241 \text{ mg. de Cd.}$$

$$1 \text{ ml. de EDTA } 0.1 \text{ M} = 5.869 \text{ mg. de Ni.}$$

Determinación de cloruros. — El cloruro de níquel se -

encuentra en la forma  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , siendo su determinación bastante sencilla : se toman 5 ml. de muestra y se les agregan 75 ml. de agua destilada y agregando después 5 gr. de indicador dicromato de potasio-bicarbonato de sodio. Se titula con solución de  $\text{AgNO}_3$  hasta aparición de un color café.

Preparación del indicador. — Se mezcla en un mortero 95 g. de bicarbonato de sodio y 5 g. de dicromato de potasio.

#### Cálculo. —

ml. de  $\text{AgNO}_3$  x dil. x meq. = g/l de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Determinación del sulfato de níquel. — Como se ha dicho, esta determinación se lleva a cabo mediante un simple cálculo; relacionando la cantidad de níquel metálico que existe en la solución con el resultado de la determinación de cloruros, se obtiene la cantidad de níquel que existe en los cloruros :

$$\frac{\text{Ni}}{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.25$$

$$\text{NiCl}_2(\text{encontrado}) \times 0.25 = \text{Ni metálico de cloruros}$$

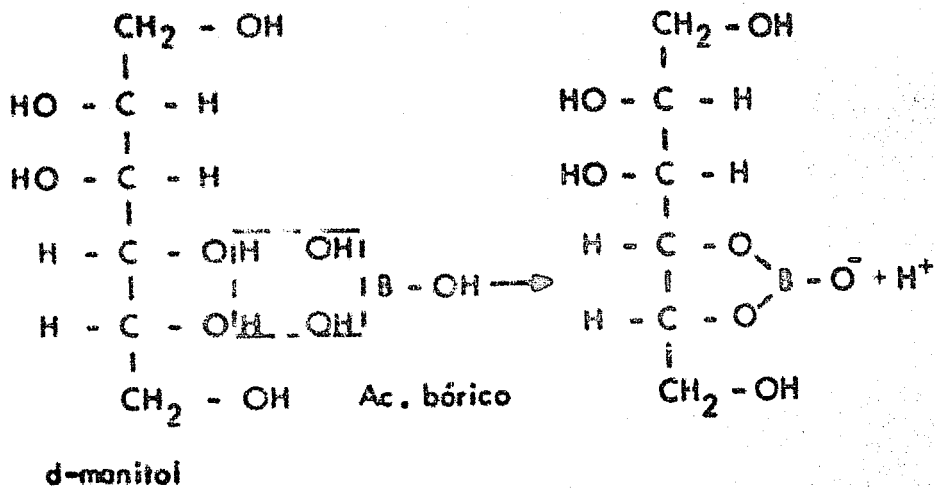
$$\frac{\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Ni}} = 4.47$$

en la solución se tendrá :

$$(\text{Ni metálico total} - \text{Ni met. de cloruros}) \times 4.47 = \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

**Determinación de ácido bórico.** - Para este método se toman 5 ml. de muestra y se le añaden 5 gotas de indicador rojo - de metilo, añadiendo después solución de NaOH ( 0.15 N aprox.) gota a gota hasta coloración verde, acto seguido se agrega  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( 0.15 N aprox. ) gota a gota hasta coloración roja, se adicionan 5 g. de manitol y se titula con NaOH hasta coloración verde.

**Reacción.** - El manitol activa a este borato como si -- fuera un ácido monobásico fuerte, bajando el pH, para así titular con solución de hidróxido de sodio.



**Cálculo.-**

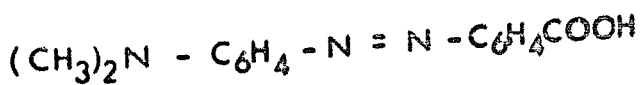
$$\text{ml. empleados} \times \text{N} \times \text{dil.} \times \text{meq.} = \text{g/l de H}_3\text{BO}_3$$

$$\text{meq.} = 61.82/1000 = 0.06182$$

$$\text{dil.} = 1000/5 = 200$$

$$\text{ml. normales} \times 12.36 = \text{g/l de H}_3\text{BO}_3$$

El rojo de metilo empleado como indicador es el ácido p-dimetil amino azobenzol-o-carbónico, siendo su fórmula condensada



este indicador vira en un rango de pH 4.4 a pH 6.2; cuando la solución tiene un pH menor a 4.4 se observa un color rojo violeta y si el pH es mayor de 6.2 la solución tendrá un color amarillo débil.

## CELDAS HULL

Como ya se ha mencionado, el control de los baños se lleva a cabo mediante el análisis en el laboratorio y con el empleo de Celdas Hull, las cuales consisten en cubas electrolíticas - donde se representa el baño a analizar, en nuestro caso serán de - cobre o de níquel. En estas celdas se aprecia con gran nitidez la mayoría de los errores que ocurren en el depósito, debidos a la - concentración de la solución, temperatura, pH o impurezas; para - facilidad en la apreciación del depósito se emplean en estas prue- - bas placas de latón pulidas, las cuales se limpian con un desengra- - sante alcalino y dando un ataque ácido de  $H_2SO_4$  al 5% en vo- - lumen durante 15 segundos, se obtiene una superficie perfectamen- - te limpia; si en el baño se emplea agitación catódica, se puede - sustituir en la Celda Hull agitando la solución con una varilla de



riente durante el recubrimiento es la más importante de las variables comunes, no cambia con el tiempo en un punto dado, pero si varía de acuerdo con la forma del artículo que se va a recubrir, - siendo baja en las partes ocultas y alta en las esquinas y filos. La temperatura, voltaje, composición química y la agitación no son variables para el tiempo de inmersión normalmente empleado en re cubrir una pieza, pero la densidad de corriente varía en casi todos los puntos de la pieza, sin embargo permanece generalmente dentro de los rangos permitidos para el recubrimiento.

La Celda Hull puede ser empleada para medir los rangos de los electrodepósitos, pero su principal valor es el de instrumento analítico y de control; como tal se emplea para determinar problemas actuales y el evitar dificultades futuras. Es posible el con trol de un baño de recubrimiento electrolítico mediante una Celda Hull y un hidrómetro, sin embargo el uso del análisis químico es - imprescindible, ya que este último brinda una información exacta y cuantitativa.

A continuación, se dan las posibles causas que ocasionan los defectos generalmente apreciados en el recubrimiento elec

vidrio. Para trabajar con la Celda Hull se necesita un rectificador como aparato adicional para controlar el suministro de corriente a la Celda, el control de la temperatura no presenta problema ya que la Celda consta de un termostato en su construcción; una vez instaladas las conexiones necesarias, se procederá generalmente de la siguiente forma : Se coloca dentro de la Celda la solución que se ha tomado del baño o analizer, llenándola hasta la marca convencional, acto seguido, se coloca el ánodo ( Cu o Ni ) en el extremo rectangular de la Celda y se conecta, se preceado e calentar la solución a una temperatura de 55 a 60° C o bien la del baño original, debiendo mantenerse dentro de los rangos indicados, el rectificador se enciende hasta este momento y se introduce el cátodo en la parte inclinada de la Celda, se mantiene la corriente dentro de los rangos que se especificquen así como el tiempo de inmersión dado.

El empleo de la Celda Hull, es una prueba universal en el campo de electrodepósito, que puede usarse para producir resultados de la variación en la densidad de corriente aún en los catodos de formas muy complicadas; la variación de la densidad de co-

trófilico después de una prueba en la Celda Hull; se enuncian primero los de la Celda para cobre y en seguida los defectos más comunes en la Celda de níquel.

### CELDA HULL PARA COBRE

Corriente total	=	2 amperes
Tiempo	"	5 minutos
Temperatura	"	57°C o la usada en la práctica
Cátodo	=	Hierro o acero

Composición ideal

Depósito terso y bastante uniforme con corriente de 0.54 a 4.96 amp/dm<sup>2</sup>.

Composición ideal empleando agitación en la solución

Depósito semibrillante con rango de 0.32 a 6.48 amp/dm<sup>2</sup>.

Baja concentración ( total )

Baja eficiencia catódica, gasificación y depósito dolgado que depende de la concentración real.

Alta concentración ( total )

Igual que la concentración ideal.

Bajo contenido de CN<sup>-</sup> libre

Depósito algo opaco, menos terso y uniforme que con la

Alto contenido de  $\text{CN}^-$  libre

composición ideal, tomando -  
la solución un ligero tinte azul.

Muy alto contenido de  $\text{CN}^-$   
15 g/l o más.

Menor eficiencia que la reco-  
mendada siendo el depósito al-  
go brillante.

Bajo contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$

Baja eficiencia y depósito que  
mado en zonas de alta densi-  
dad de corriente.

Alto contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$

No hay efecto en el cátodo -  
pero existe polarización en el  
ánodo lo que se notará en el-  
tanque.

pH bajo ( 11.0 )

Apreciable depósito mate.

pH alto ( arriba de 13.5 )

Depósito ligeramente irregular.

Baja corrosión anódica, depó-  
sito rugoso, ocluyéndose parti-  
culas en el depósito.

Impurezas.

Plomo

Puede causar ligero brillo o de-  
pósitos oscuros, por ello, la  
concentración de plomo como  
abrillantador es muy crítica.

Hierro ( grandes cantidades )

Reduce la eficiencia catódica  
y ocasiona depósitos delgados.

Cinc

Apariencia de latón, depósito  
irregular.

Cromo

Recubrimiento pobre, no se deposita en el extremo de baja densidad de corriente. El baño puede corregirse mediante pequeñas adiciones de hidrosulfito de sodio (75 mg/l); adiciones excesivas de hidrosulfito ocasionan depósitos rugosos, debiéndose evitar adiciones inútiles del mismo.

## CELDA HULL PARA NIQUEL

Composición ideal

Depósito brillante sin poro con 0.54 a 13.5 amp/dm<sup>2</sup> de corriente.

pH bajo

Gasificación en el cátodo, depósito nebuloso o quebradizo.

pH alto

Tinte amarillo en el depósito, pudiendo ser irregular y quebradizo en alta densidad de corriente.

Bajo contenido de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Precipitación de hidróxido de níquel en el cátodo, checar el depósito en zonas de alta densidad de corriente.

Bajo contenido de cloruros

Gasificación en el ánodo y baja eficiencia anódica.

Bajo contenido de compuesto "antiporosidad"

Depósito ahumado e irregular, poros en el depósito que se --

Bajo contenido de níquel

notan particularmente en las zonas de alta densidad de corriente. Para cerciorarse definitivamente, se dobla la orilla inferior de la placa a  $90^{\circ}$  C, - se repite la operación y se examina el doblez para los poros.

Bajo contenido de abrillantador primario

Depósito quemado en áreas de alta densidad de corriente.

Alto contenido de abrillantador primario.

Depósito mate, no uniforme en zonas de baja densidad de corriente.

Contaminación orgánica  
( es necesario tratar la solución con carbón activado )

Depósito irregular que generalmente resulta quebradizo en zonas de alta densidad de corriente; normalmente no hay límite para su contenido, excepto por su solubilidad, ya que varía de acuerdo con el tipo de abrillantador.

Bajo contenido de Abrillantador secundario.

Depósito quebradizo, generalmente rayado en todo el intervalo de corriente; desprendimiento del depósito en zona de alta densidad de corriente, mate en baja densidad de corriente.

Aire disuelto o aceite en el baño.

Depósito somibrillante.

Depósito con poros o " cáscara de naranja ", manchas que presentan áreas dolgadas.

Baja temperatura del baño

Depósito mate o quemado en alta densidad de corriente.

Alta temperatura del baño

Depósito mate.

Impurezas. -

Cobre o cinc.

Obscuro en baja densidad de corriente.

Cromo

Negro en zona de alta densidad de corriente.

Hierro

Ligeramente quemado en zona de alta densidad de corriente.

## APLICACION DE LOS PROCESOS

El empleo de diferentes soluciones, así como cambios efectuados en las condiciones de trabajo en algunos pasos del proceso, ayudó a elaborar lo que puede llamarse un proceso óptimo - atendiendo a los resultados obtenidos. Las pruebas se realizaron sobre placas de aluminio de 8 x 15 cm. debidamente pulidas; las placas se trataron conforme al ciclo de trabajo conocido, empleán

dose en algunos casos la técnica de la doble inmersión. Las solu  
ciones usadas en las pruebas se analizaron mediante los métodos -  
ya descritos; a fin de lograr una continuidad en el desarrollo de -  
las pruebas, los resultados de los análisis se presentarán en una ta  
bla al final de este capítulo.

#### PRUEBA I. -

La placa se desengrasó en solución alcalina que conte-  
nía 23 g/l de carbonato de sodio y 23 g/l de fosfato trisódico, -  
trabajándose a temperaturas de 60° C y empleando treinta segun-  
dos de inmersión; una vez enjuagada la placa se le dió un ataque  
ácido ( HNO<sub>3</sub> al 30 % en vol. ) durante 15 segundos, después de  
enjuagar se procedió al pretratamiento de la superficie en la solu  
ción cincataada de composición :

ZnO	100 g/l
NaOH	600 g/l



La inmersión en la solución cincada fue de treinta segundos y mediante un nuevo ataque ácido ( $\text{HNO}_3$  al 50 % en vol) se eliminó la capa formada, se enjuagó perfectamente y se aplicó una segunda inmersión de treinta segundos en la solución cincada; el depósito obtenido resultó terso y uniforme. Después de enjuagar se cobrizó en la siguiente solución :

$\text{NaCN}$	31.8 g/l
$\text{NaOH}$	20.0 g/l
$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	26.2 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.0 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.0 g/l

Las condiciones de trabajo de la solución fueron : 2 - amp/dm<sup>2</sup> de densidad de corriente, pH = 13.8 temperaturas de 45 a 50° C, tensión de 3 volts y tiempo de inmersión de 3 minutos. Una vez cobrizada la placa se enjuagó y se aplicó el recubrimiento de níquel en solución tipo Watts de composición :

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
$\text{H}_3\text{BO}_3$	42 g/l

Condiciones de trabajo : temperatura de 55 a 60° C, -  
pH = 3.6 densidad de corriente de 3 amp/dm<sup>2</sup>, tensión de 4.5 -  
volts y tiempo de inmersión de 10 minutos.

Resultado :

Se obtuvo un depósito limpio pero ligeramente abolsado en zonas de baja densidad de corriente, debido a la concentración elevada de hidróxido de sodio; para obtener una mayor seguridad en el resultado obtenido , se repitió la prueba corrigiendo el tiempo y la temperatura en el desengrase obteniéndose los mismos resultados, por lo que, el abolsado del depósito se atribuye a la concentración de NaOH en la solución de cobrizado.

PRUEBA II.

Siguiendo el ciclo de trabajo normal, en el desengrase se dió 1 minuto de inmersión en la siguiente solución :

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	23 g/l
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	23 g/l

A temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , ya que a  $60^\circ\text{C}$  se observó que el desengrase no se efectuaba totalmente. Una vez enjuagada la placa se atacó mediante un baño ácido de ácido nítrico al 30 % - en vol. durante 15 segundos, enjuagando se procedió al pretratamiento en solución cincada diluida con tiempo de inmersión de 30 segundos, la composición de la solución fue :

ZnO	20 g/l
NaOH	120 g/l
$\text{FeCl}_3$	2 g/l
$\text{NaNO}_3$	1 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l

Una vez aplicada la capa de cincato, se procedió al -  
revestimiento de cobre en la siguiente solución :

$\text{Cu}_2 (\text{CN})_2$	26.0 g/l
NaOH	8.0 g/l
NaCN	36.3 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.0 g/l

Se trabajó con densidad de corriente de  $2 \text{ amp/dm}^2$ , -  
temperatura de 45 a  $50^\circ \text{C}$ , 3 minutos de inmersión,  $\text{pH} = 13.5$  -  
y 3 volts de tensión. Es de recomendarse que al empezar a traba  
jar un baño, la adición de carbonato de sodio no sea la descrita -  
exactamente, pues dada la tendencia a formarse rápidamente en -  
el baño si se empleara la cantidad total aumentaría considerable-  
mente la concentración de carbonatos, por ello, se puede comen  
zar con una adición de 10 g/l de carbonato de sodio. Una vez -  
cobrizada la placa se enjuagó y se níqueló en la solución de com  
posición :

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
$\text{H}_3\text{BO}_3$	43 g/l

Las condiciones de trabajo para la solución de níquelado fueron : pH = 3.5, temperatura de 55 a 60° C, 10 minutos de inmersión, densidad de corriente de 3 amp/dm<sup>2</sup>, tensión de -- 4.5 volts.

Resultado :

Se obtuvo un depósito opaco ya que se trabajó sin abrillantadores, resultó además un poco rasposo influyendo en ello el estado de la solución de níquelado, pues al realizarle pruebas en la Celda Hull, presentó partículas en suspensión.

PRUEBA III

Tratada la placa con los primeros pasos del ciclo : desengrase en la solución alcalina con 1 minuto de inmersión y 80°C

de temperatura, enjuague y ataque ácido en solución al 30 % de  $\text{HNO}_3$ , se procedió a tratarlo en la solución cincada diluida :

$\text{ZnO}$	20 g/l
$\text{NaOH}$	120 g/l
$\text{FeCl}$	2 g/l
$\text{NaNO}_3$	1 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l

durante un minuto de inmersión a temperatura ambiente; se enjuagó la placa y se cobrizó en la siguiente solución :

$\text{NaCN}$	31.8 g/l
$\text{NaOH}$	20.0 g/l
$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	26.2 g/l
$\text{NaNO}_3$	30.0 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.0 g/l

Trabajándose a una temperatura de  $50-55^\circ \text{C}$ , tiempo -

de inmersión de 3 minutos, densidad de corriente de 2 amp/dm<sup>2</sup>, tensión de 3 volts y pH = 13.3. Posteriormente se niqueló la placa en solución tipo Watts de composición 300 g/l de sulfato de níquel, 60 g/l de cloruro de níquel y 42 g/l de ácido bórico; se trabajó en las siguientes condiciones; densidad de corriente de 3 amp/dm<sup>2</sup>, tensión de 4.5 volts, pH = 3.5, 10 minutos de inmersión y temperatura de 55 a 60°C.

Resultado :

Se obtuvo un depósito sumamente abolsado y con mala adherencia; se atribuye el resultado a la excesiva cantidad de NaOH en la solución de cobrizado.

#### PRUEBA IV

Se empleó en este caso la técnica de la doble inmersión siguiéndose el ciclo de trabajo después de desengrasar la placa en solución alcalina con un minuto de inmersión, se enjuagó y se dió ataque ácido con ácido nítrico al 30 % en volumen, siguiendo con

el pretratamiento en la solución cincada diluida eliminando la primera capa con  $\text{HNO}_3$  al 50 % en volumen, se procedió a -- una segunda inmersión en la solución cincada de composición :

ZnO	20 g/l
NaOH	120 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l
$\text{FeCl}_3$	2 g/l
$\text{NaNO}_3$	1 g/l

El depósito presentó tersura y color uniformes; una vez enjuagada la placa se cobrizó en la siguiente solución :

NaCN	34.2 g/l
$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	26.2 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.0 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.0 g/l

Las condiciones de trabajo para la solución fueron : --



pH = 12.5, temperatura de 50 - 55°C, densidad de corriente 2 - amp/dm<sup>2</sup>, tensión de 3 volts y tiempo de inmersión de 3 minutos.

Ya obtenido el depósito de cobre, se dió un ataque en solución - al 5% de ácido sulfúrico durante 15 segundos, enjuagando perfectamente se pasó al baño de níquel de la siguiente composición :

NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	200 g/l
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	45 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 g/l

Se trabajó entre 55 - 60°C de temperatura, pH = 3.5, tensión de 4.5 volts, densidad de corriente de 3 amp/dm<sup>2</sup> y 10 - minutos de inmersión.

Resultado.

Se obtuvo un depósito bastante limpio y parejo.

PRUEBA V

Los parámetros variables en esta prueba, después del desengra

se alcalino se iniciaron en el pretratamiento en solución cincata-  
da donde se empleó la técnica de la doble inmersión, con inmer-  
siones de 30 segundos en cada una, eliminando la primera capa -  
con  $\text{HNO}_3$  al 50% en volumen; la composición de la solución  
cincataada fue :

ZnO	50 g/l
NaOH	500 g/l

El depósito resultó terso aunque no uniforme en su color;  
se enjuagó y se aplicó el recubrimiento de cobre en solución de -  
composición :

NaCN	31.8 g/l
NaOH	20.0 g/l
$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	26.2 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.0 g/l
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.0 g/l

Las condiciones de trabajo de la solución fueron : densidad de corriente de  $2 \text{ amp/dm}^2$ , tensión de 3 volts,  $\text{pH} = 13.5$  temperatura de  $55-60^\circ \text{C}$  y 3 minutos de inmersión; se enjuagó la placa y se dió un ataque en solución al 5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 15 segundos, aplicándose después el recubrimiento de níquel en la siguiente solución : sulfato de níquel 200 g/l, cloruro de níquel 45 g/l, ácido bórico, 30 g/l; trabajándose a  $2 \text{ amp/dm}^2$  de densidad de corriente, tensión de 4.5 volts, temperatura de  $55^\circ-60^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.2$  y 10 minutos de inmersión.

#### RESULTADO :

El depósito obtenido presentó en toda la superficie burbujas y por consiguiente mala adherencia, influencia probable de la concentración de  $\text{NaOH}$  en la solución para cobrizado ya que las otras soluciones no presentaron anomalías.

## PRUEBA VI

Como el empleo del desengrasante alcalino a base de carbonato de sodio y trifosfato sódico ha brindado resultados satisfactorios, su uso ha sido constante en todas las pruebas, por ello, se mencionarán solo las partes que han sufrido variación en la prueba en turno. Una vez desengrasada la placa, se enjuagó y se aplicó el ataque ácido de  $\text{HNO}_3$  al 30% en volumen. El pretratamiento de la superficie se hizo mediante la solución cincada de composición :

ZnO	50 g/l
NaOH	500 g/l

Se trabajó a temperatura ambiente con treinta segundos de inmersión; se eliminó la primera capa de cincato mediante una solución al 50% en volumen de ácido nítrico, aplicándose una segunda capa en la solución cincada con treinta segundos de inmersión, se enjuagó y se procedió al cobrizado en la siguiente --

forma :

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	26.0 g/l
NaOH	8.0 g/l
NaCN	36.3 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.0 g/l



Esta solución se trabajó en las siguientes condiciones - de trabajo : pH = 13.2, temperatura entre 50-55°C, densidad de corriente de 2 amp/dm<sup>2</sup>, tensión de 3 volts y 3 minutos de inmersión. El niquelado se realizó mediante la solución a base de: 200 g/l de sulfato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel y 30 -- g/l de ácido bórico. Las condiciones de trabajo fueron : pH de - 3.0, temperatura de 55-60°C, densidad de corriente de 3 amp/dm<sup>2</sup> tensión de 4.5 volts y 10 minutos de inmersión.

Resultado :

El depósito resultó abolsado en zonas de alta densidad de corriente, debido probablemente a una disolución de la capa - de cincato en la solución de cobrizado, dado que la concentración

de NaOH en ésta solución aún resultó elevada para nuestro propó-  
sito.

### PRUEBA VII

Una vez realizados los primeros pasos del proceso : de-  
sengrase y ataque ácido, se procedió a aplicar la capa de cincato,  
base del recubrimiento electrolítico del aluminio, empleándose pa-  
ra ello la siguiente formulación :

ZnO	100 g/l
NaOH	500 g/l
FeCl <sub>3</sub>	1 g/l
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	10 g/l

Se dió en este caso una inmersión de 45 segundos, el -  
depósito que se obtuvo fue parejo y de color uniforme; una vez en-  
juagada la placa se cobrizó en la siguiente solución :

de NaOH en esta solución aún resultó elevada para nuestro propósito.

### PRUEBA VII

Una vez realizados los primeros pasos del proceso : desengrase y ataque ácido, se procedió a aplicar la capa de cincato, base del recubrimiento electrolítico del aluminio, empleándose para ello la siguiente formulación :

ZnO	100 g/l
NaOH	500 g/l
FeCl <sub>3</sub>	1 g/l
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10 g/l

Se dió en este caso una inmersión de 45 segundos, el depósito que se obtuvo fue parejo y de color uniforme; una vez enjuagada la placa se cobrizó en la siguiente solución :

$\text{Cu}_2(\text{CN})_2$	26.0 g/l
$\text{NaCN}$	36.3 g/l
$\text{NaOH}$	8.0 g/l
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.0 g/l

Las condiciones de trabajo de esta solución fueron :

densidad de corriente de 2 amp/dm<sup>2</sup>, tensión de 3 volts, pH = 13.5, temperatura de 55-60°C y 3 minutos de inmersión. Y enjuagada la placa se niqueló en la siguiente solución :  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  200 g/l, 45 g/l de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 30 g/l de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , se trabajó con 3 amp/dm<sup>2</sup> de densidad de corriente, 4.5 volts de tensión, pH = 1.6, temperatura de 55-60°C y 10 minutos de inmersión.

Resultado :

El depósito resultó opaco y un poco abolsado, influyendo marcadamente en ello, el bajo pH que tenía la solución de níquel.



### PRUEBA VIII

Después de desengrasar la placa y de aplicar el baño ácido se enjuagó y se procedió al pretratamiento en la solución cianotada de composición : 100 g/l de  $ZnO$ , 500 g/l de  $NaOH$ , 1 g/l de  $FeCl_3$  y 10 g/l de  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ , con treinta segundos de inmersión, posteriormente se enjuagó y se cobrizó en la siguiente solución :  $NaCN$  34.2 g/l,  $Cu_2(CN)_2$  26.2 g/l,  $Na_2CO_3$  30.0 g/l,  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  30.0 g/l; trabajándose a 2 amp/dm<sup>2</sup> de densidad de corriente, tensión de tres volts, pH = 12.5, temperatura de 50-55°C y tres minutos de inmersión. Una vez cobrizada la placa se aplicó el recubrimiento de níquel con la siguiente solución : 200 g/l de sulfato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel, 30 g/l de ácido bórico; las condiciones de trabajo para esta solución fueron : pH = 3.7, temperatura de 55-60°C, tensión de 4.5 volts, densidad de corriente de 3 amp/dm<sup>2</sup>, y tiempo de inmersión de 10 minutos.

**Resultado :**

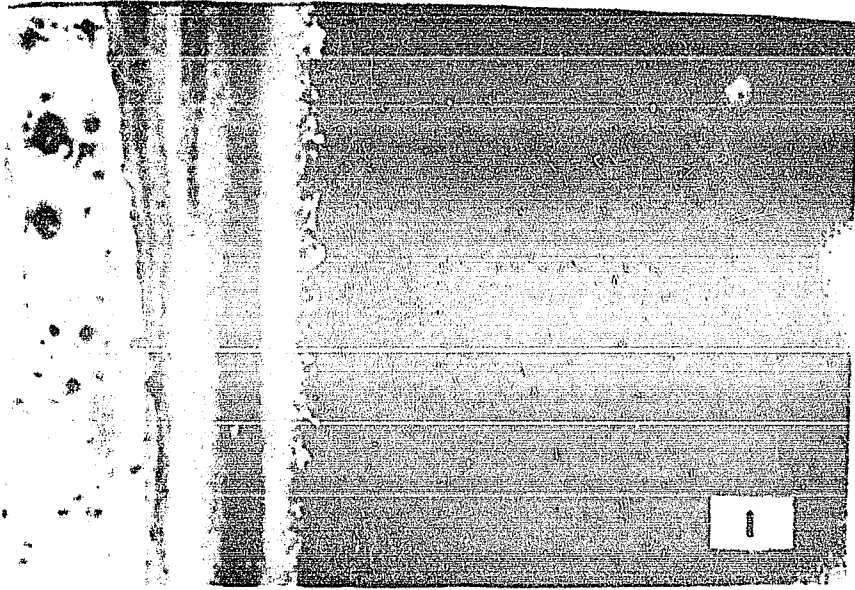
Esta prueba dió un depósito limpio, bastante parejo y -  
de buena calidad.

**PRUEBA IX**

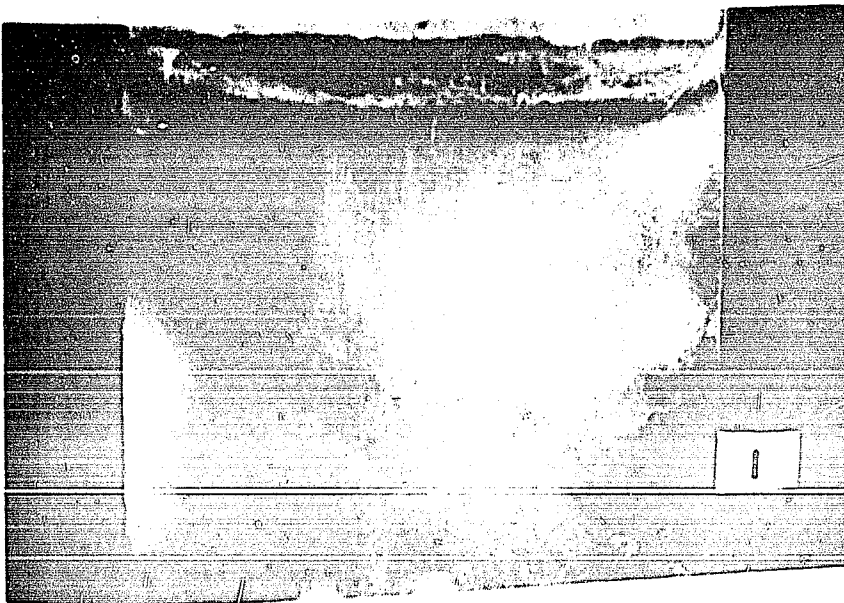
En esta prueba se emplearon las soluciones utilizadas en la prueba anterior, solo se varió el proceso en los pasos del pretratamiento, ya que se aplicó la técnica de la doble inmersión, aplicando un ataque ácido entre el cobrizado y el niquelado a base de una solución al 5 % en volumen de ácido sulfúrico; los resultados obtenidos en este caso fueron de buena calidad, ya que el depósito ofreció tersura y limpieza.

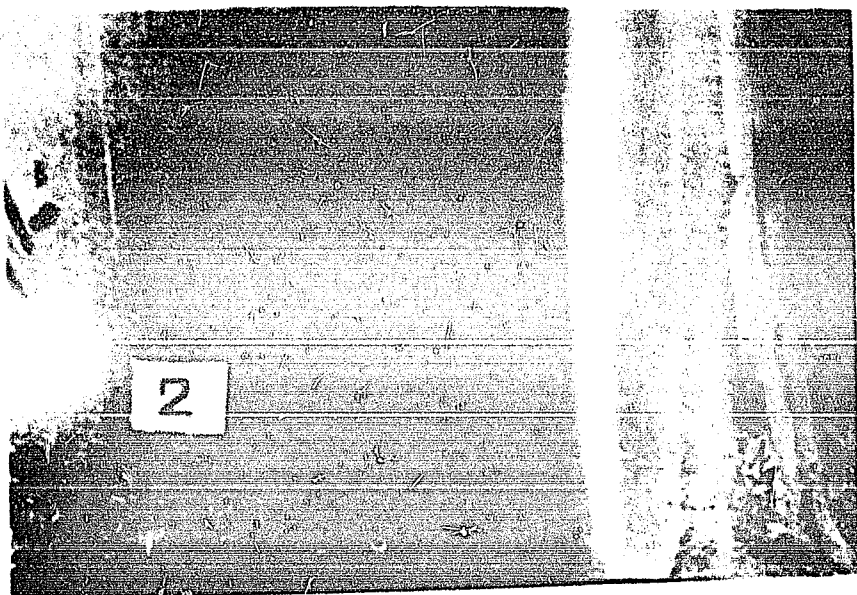
CUADRO DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DE  
SOLUCIONES PREPARADAS EN LAS MUESTRAS

INDICACIONES	PRUEBA 1	PRUEBA 2	PRUEBA 3	PRUEBA 4	PRUEBA 5	PRUEBA 6	PRUEBA 7
Solución para Fenilhidrazina	97.5 g/l	14.6 g/l	16.3 g/l	16.3 g/l	45.8 g/l	10.2 g/l	24.2 g/l
	597.5 g/l	114.0 g/l	113.8 g/l	113.8 g/l	315.0 g/l	110.0 g/l	40.0 g/l
Contenido de Cu	18.9 g/l	10.4 g/l	10.7 g/l	10.3 g/l	16.1 g/l	10.2 g/l	19.8 g/l
Contenido de CuCN	26.4 g/l	26.0 g/l	26.3 g/l	27.2 g/l	25.7 g/l	25.7 g/l	27.2 g/l
Contenido de NaOH	19.2 g/l	7.7 g/l	19.2 g/l	...	7.0 g/l	7.0 g/l	...
Contenido de NaCN (líquido)	32.1 g/l	30.1 g/l	32.1 g/l	34.6 g/l	30.0 g/l	10.0 g/l	28.2 g/l
Contenido de Ni	62.1 g/l	62.1 g/l	61.4 g/l	59.1 g/l	59.1 g/l	16.0 g/l	57.5 g/l
Contenido de NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	59.8 g/l	59.8 g/l	57.7 g/l	44.2 g/l	44.2 g/l	13.9 g/l	47.5 g/l
Contenido de NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	304.5 g/l	304.5 g/l	299.6 g/l	210.3 g/l	210.3 g/l	210.7 g/l	204.3 g/l
Contenido de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	41.9 g/l	41.9 g/l	41.7 g/l	30.0 g/l	30.0 g/l	30.6 g/l	32.2 g/l

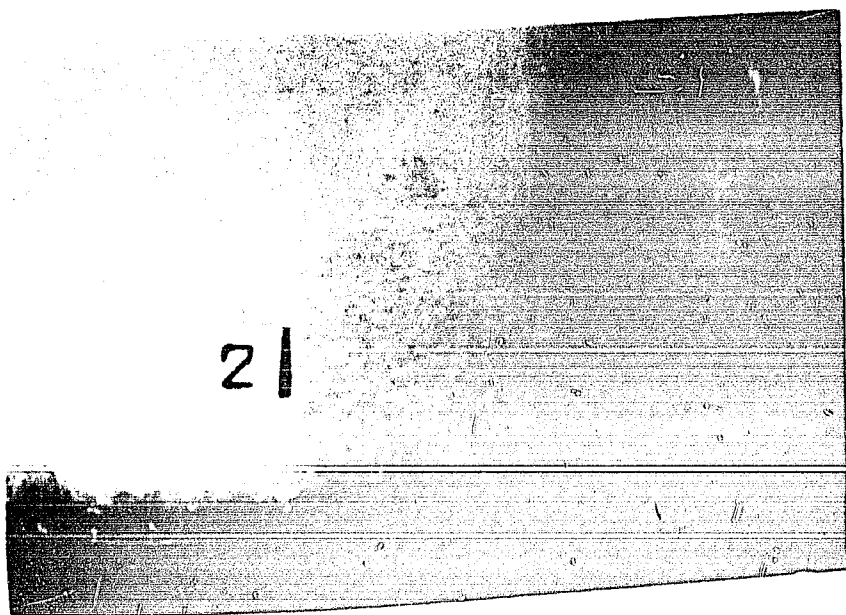


PRUEBA I



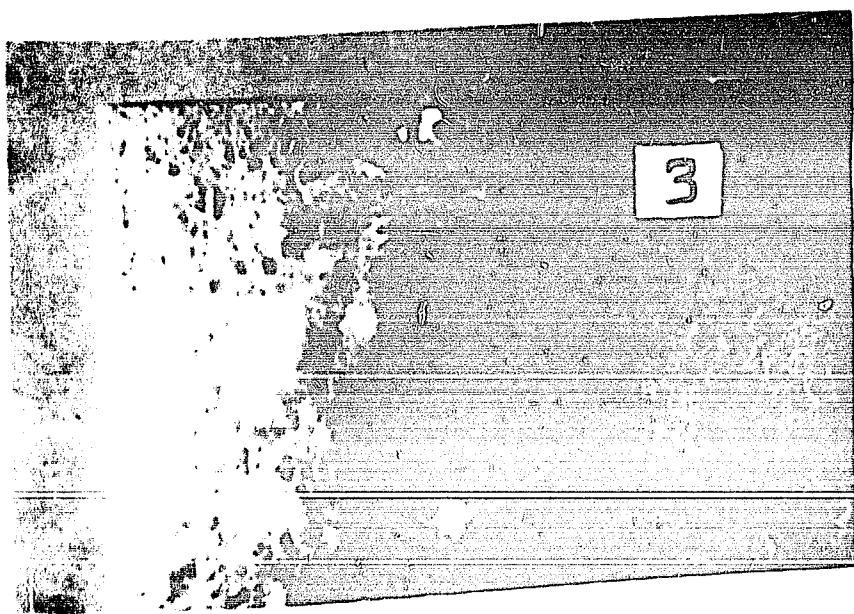


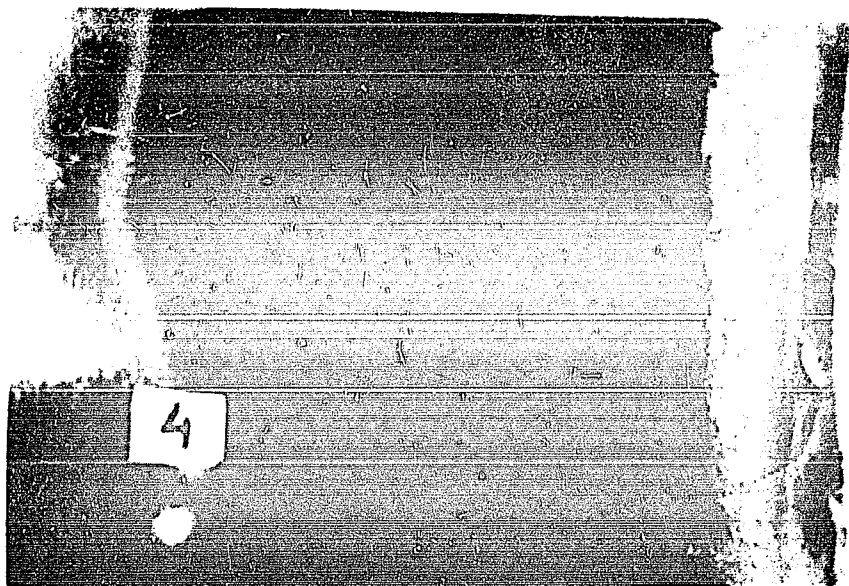
PRUEBA II



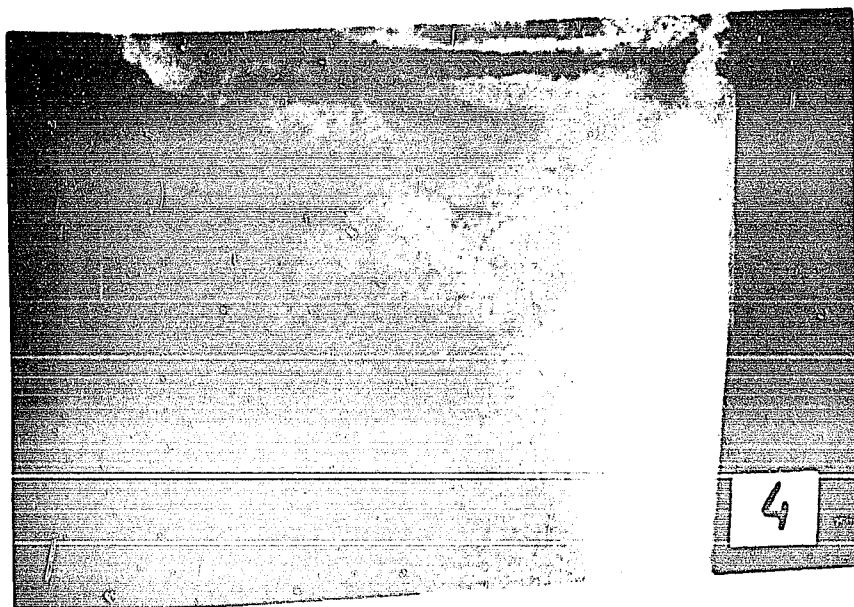


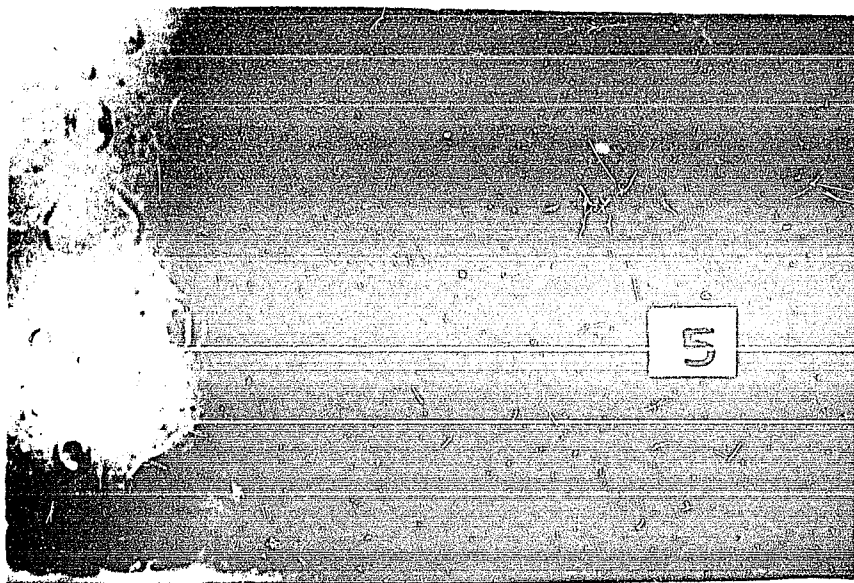
PRUEBA III





PRUEBA IV

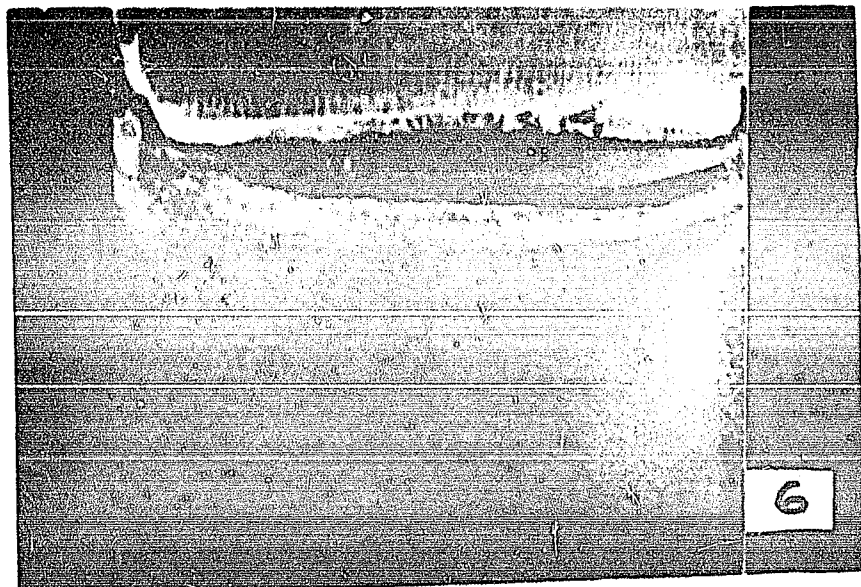




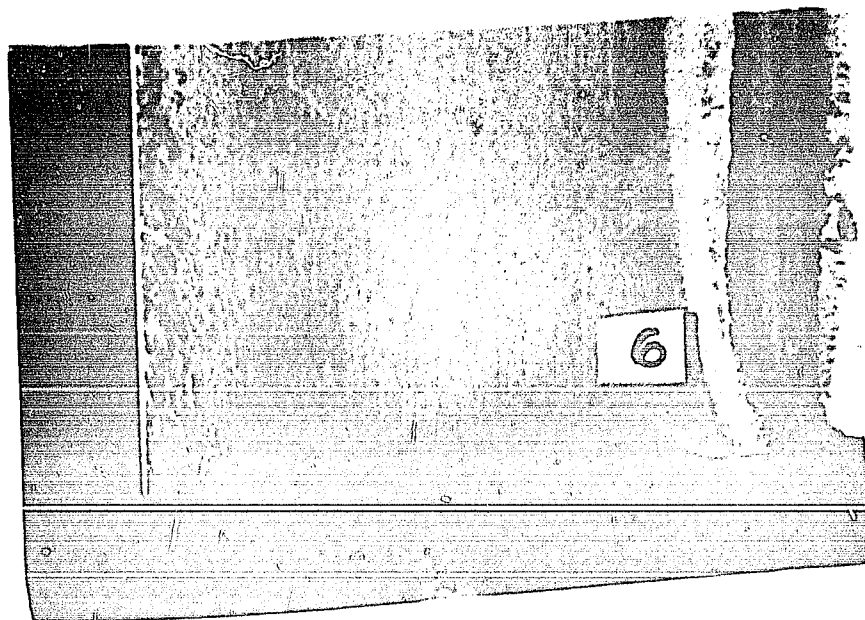
PRUEBA V

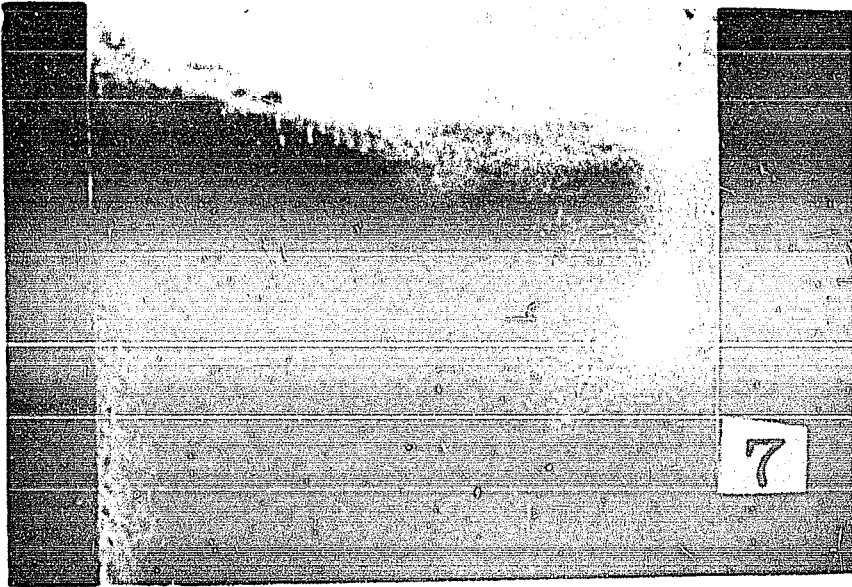




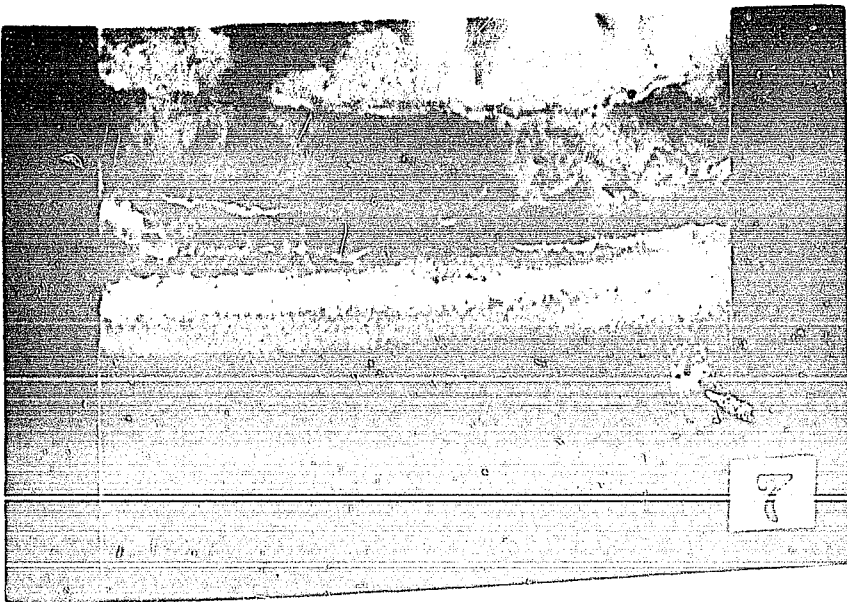


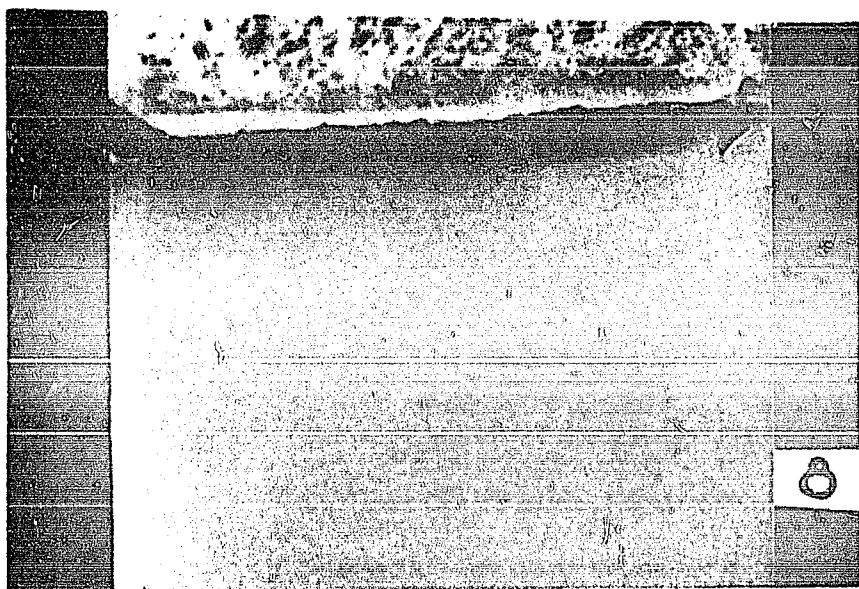
PRUEBA VI



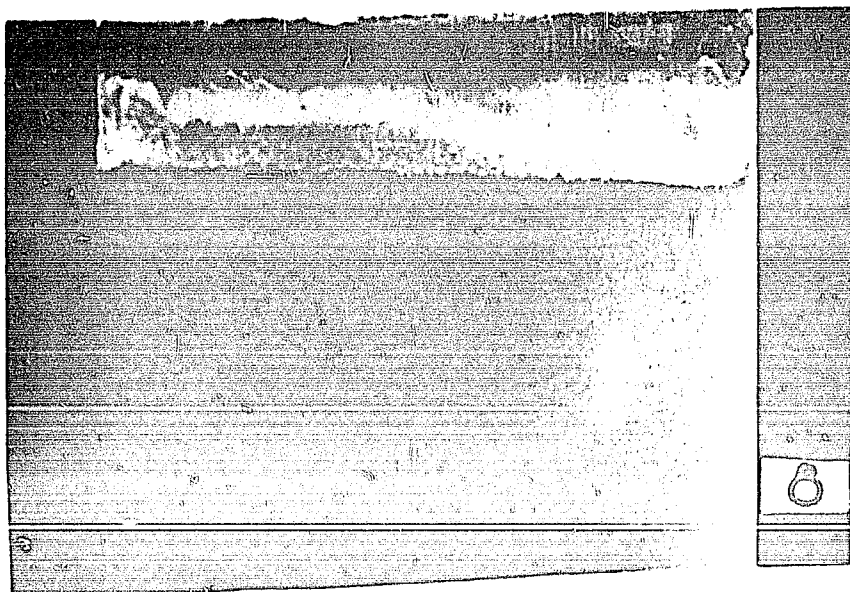


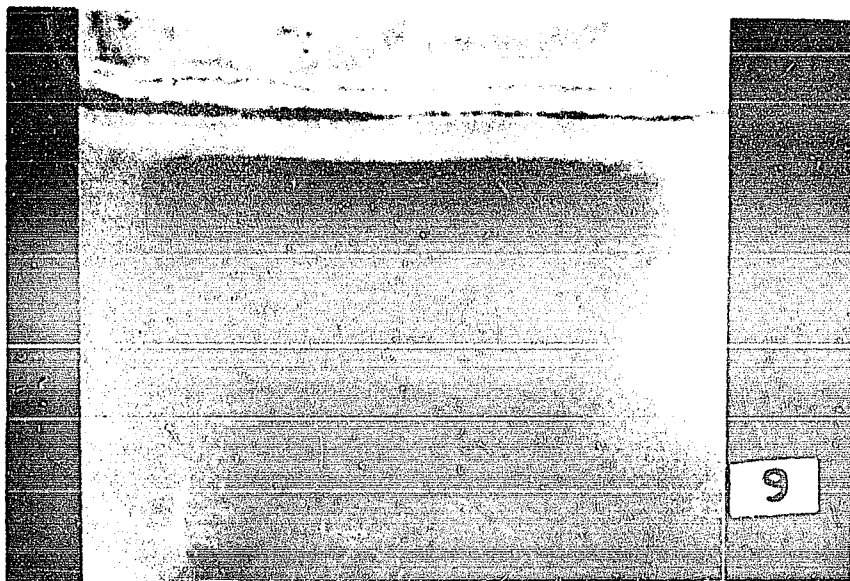
PRUEBA VII



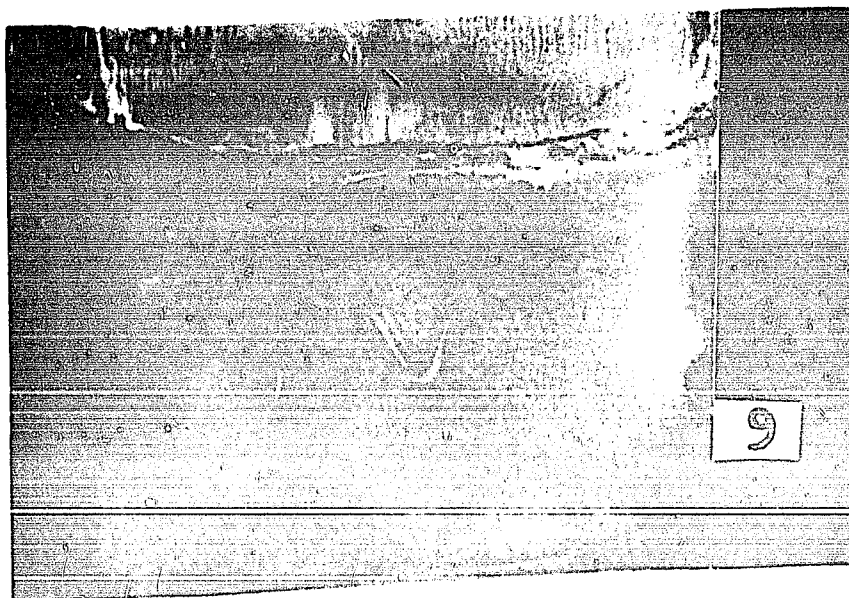


PRUEBA VIII





PRUEBA IX



## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

Ya que este trabajo pretende proporcionar las condiciones necesarias para un proceso óptimo para el recubrimiento electrofítico del aluminio mediante un pretratamiento a la superficie del metal base para formar una capa de óxido; procederemos a explicar de acuerdo con los resultados obtenidos en la práctica, el proceso que a nuestro saber proporcionó los resultados más efectivos.

Como no es de ignorarse, el aluminio presenta como principal problema para su recubrimiento, la formación de picaduras en el metal base o bien que el recubrimiento resulte abalsado. El origen de picaduras en el metal base puede ser causado por un pulido de mala calidad, al no emplear materiales adecuados (mencionados en la sección correspondientes a este tema). Dado que para iniciar el ciclo de trabajo es necesario contar con un pulido de buena calidad, iniciaremos el proceso por la limpieza del ar-

título por recubrir, dando por hecho que se encuentra pulido de antemano. En relación a la limpieza es de recomendarse el empleo de un desengrasante alcalino ya que su uso en la práctica dió buenos resultados empleándolo a 80°C y con un minuto de inmersión (para piezas que no tengan partículas muy grandes de grasa en la superficie). En comparación con el tricloroetileno, el uso del desengrasante alcalino resulta más económico dada la facilidad con que se volatiliza el solvente mencionado. Continuando el ciclo de trabajo, el enjuague es de mucha importancia en cada cambio de paso que se efectúe, evitando así la posible contaminación de los baños utilizados; el ataque que brinda resultados cómodos es el sencillo a base de  $\text{HNO}_3$  al 30% en volumen.

Como se ha hecho notar a lo largo del trabajo, la parte más importante del proceso estriba en la actividad dada al metal - base mediante la formación de una película de cincato, la cual - puede desarrollarse en dos formas; Ya sea mediante la técnica de la doble inmersión, en cuyo caso se recomienda el uso de la solución cincatada diluida o bien, en el caso de efectuar una sola inmersión ( que pueda representar ahorro de tiempo así como econo-

mía, ya que se elimina un baño ácido ) se puede emplear la solución descrita a continuación : 100 g/l de ZnO, NaOH 500 g/l, 1 g/l de FeCl<sub>3</sub>, y 10 g/l de KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. 4H<sub>2</sub>O, que brindó buenos resultados. Cabe notar como punto especial, que mientras la pieza está sumergida en la solución cincotada se mantenga en continuo movimiento para evitar la formación de burbujas de hidrógeno que ocasionarían mala adherencia del depósito.

En el baño de cembrizado es de suma importancia la ausencia de hidróxido de sodio, ya que esto fue una de las principales causas para que se produjera la formación de burbujas en el recubrimiento electrofítico, pues existe una disolución de la capa de cincato propiciando así el ampollamiento. El mantenimiento del pH de la solución para cembrizar se puede realizar mediante el uso de ácido tartárico diluido, algunas veces necesario dada la tendencia de elevar el pH de la solución. La aplicación del baño de ácido sulfúrico al 5% en volumen después del cembrizado resulta necesaria para un mejor resultado en el depósito de níquel. El níquelado resulta de mejor calidad cuando se emplea la solución con baja concentración de sulfato de níquel ( 200 g/l); el -



uso de abrillantadores a la pasta resulta necesario en la práctica, ya que se evita el aumento de costo en la mano de obra que se necesita para dar brillo al depósito de níquel.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 ) **Graham, A. K.**  
" **Electroplating Engineering Handbook** "  
**Reinhold Publishing Co. New York, 1955.**
  
- 2 ) **Mantell, C. L.**  
" **Ingeniería Electroquímica** "  
**Editorial Reverté, S. A. Barcelona, 1962.**
  
- 3 ) **D. Gardner Foulke y Francis E. Crane, Jr.**  
" **Electroplater's Process Control Handbook** "  
**Reinhold Publishing Co., New York, 1963.**
  
- 4 ) **Orozco D. Fernando**  
" **Análisis Cuantitativo** "  
**Editorial Porrúa, México, D. F. 1956.**
  
- 5 ) **Welcher F. J.**  
" **The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetracetic Acid** "

D. Van Nostrand Co. 1957.

6 ) Willard H. H.

" Instrumental Methods of Analysis "

D. Van Nostrand Co., 1961.

7 ) Silman H.

" Acabado Químico y Galvanoplástico de los Metales "

Editorial CICSA 1961.

8 ) " Metal Finishing Guide Book Directory for 1964 "

Metal and Plastics Publications INC.

Westwood, N. J.

9 ) Metal Finishing Vol. 55 Nos. 2, 3, 4, 5,

Metal and Plastics Publications INC

Westwood, N. J. 1957.

10 ) Furman N. H.

" Standard Methods of Chemical Analysis "

D. Van Nostrand Co. 1961.