



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO TECNOLÓGICO EN LA FABRICACION
DE REJILLAS LIGERAS PARA ACUMULADORES DE
PLOMO ACIDO.

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO

presentan

JUAN NAVA GARCIA
EVERARDO RAMIREZ MENDOZA

México, D. F.

1983



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.

INDICE

Introducción.

I.-

CONSIDERACIONES GENERALES

1.0.	Sostén de las pastas (rejillas)	1
1.1.	Conductores.	
	a) Metálicos	4
	b) Electrolíticos	8
1.2.	Corrosión	19
1.3.	Alternativas	29

PREPARACION Y RECUBRIMIENTO DE LA SUPERFICIE

METALICA.

2.0.	Preparación de la superficie del metal o aleación a recubrir.	30
2.1.	Limpieza física (vía mecánica)	32
2.2.	Limpieza química	33
	a) Decapado de metales amarillos.	
	b) Decapado de aluminio	
2.3.	Limpieza Electroquímica.	36
2.4.	Limpieza física (con solventes)	37
2.5.	Preparación de la superficie, aspectos generales.	38
2.6.	Acción de los fundentes en la superficie del metal.	39
2.7.0.	Por inmersión en sales fundidas (inmersión en caliente)	43
2.7.1.	Por medios químicos (recubrimiento - por desplazamiento).	46

2.7.2.	Recubrimiento de cobre por electrodeposición.	49
--------	---	----

III.- INVESTIGACION EXPERIMENTAL

3.0.	Consideraciones generales	53
3.1.	Preparación de la superficie Metálica del Aluminio.	59
3.2.	Recubrimiento del Aluminio con Cinc mediante diversos Metcdos.	
3.2.0.	Baño Químico al cincato (alcalino)	61
3.2.1.	Método Electroquímico de Cincado.	64
3.2.2.	Modificación al Método Químico de Cincado (Empleando Energía Eléctrica)	69
3.3.	Cobrizado Electroquímico.	
3.3.0.	Solución A (ácida).	74
3.3.1.	Solución B (básica).	78
3.3.2.	Solución C (básica).	83
3.3.3.	Solución D (básica modificada).	89
3.4.	Depósito de plomo	
3.4.0.	Recubrimiento con alutín (inmersión-en caliente).	95
3.4.1.	Depósito de la aleación (Pb-Sn-Sb) por inmersión en caliente.	96

IV.- CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

Introducción

En los acumuladores ácidos de plomo que actualmente se construyen se registra un peso promedio de 25 Kg por unidad, lo cual, para la cantidad de energía obtenida resulta excesivo y, - repercute en el costo y el rendimiento por kilogramo.

Además del peso excesivo, presentan otros problemas como son la resistencia mecánica y eléctrica de los bornes y rejillas, estos problemas se acentúan o no dependiendo de las condiciones de vaciado y la composición de la aleación, a su vez tiene repercusión en el rendimiento y vida media del sistema.

El medio corrosivo en el que está inmersa la rejilla - produce un efecto indeseable, ya que de acuerdo con su composición o la presencia de impurezas en los metales empleados se puede desarrollar un proceso de corrosión localizado, debido a la - formación de pilas internas las cuales afectan al sistema en su conjunto.

En este trabajo pretendemos obtener una rejilla más ligera que substituya a la rejilla común de plomo y con ello dar - una solución a las observaciones antes mencionadas. Se ha visto - la posibilidad de lograr lo anterior si se emplea un elemento ligero como metal base, tal como aluminio, recubriendo a éste posteriormente con varias capas superpuestas de metales diferentes, (como cinc, cobre y plomo) de manera que el metal base como integrante de la rejilla sea capaz de soportar el medio corrosivo al que estará expuesto.

La posibilidad antes mencionada está íntimamente relacionado con la resistencia mecánica del recubrimiento, lo que a su vez, está ligado estrechamente con la adherencia de las diferentes capas metálicas, de ahí que éste será uno de los problemas a resolver.

El método que pensamos garantiza la adherencia y espesor adecuado de cada una de las capas, es el de electrodeposición que modificaremos de acuerdo con las necesidades específicas de este trabajo.

I.- CONSIDERACIONES GENERALES.

1.0. Sostén de las pastas (rejillas).

La importancia que el acumulador tiene desde su origen es innegable (no se pone en duda), así como tampoco se puede negar la utilidad que tendrá en un futuro cercano de ahí que en este trabajo se haga referencia específica a una de las partes que lo constituyen. De Planté hasta la fecha se ha procurado aumentar su eficiencia y vida media con modificaciones no substanciales, y en la industria de los acumuladores, de un tiempo acá, se han empleado algunos materiales y sustancias que han mostrado un comportamiento aceptable en cuanto al rendimiento y eficiencia.

Así Sellón diseño y empleo una rejilla construida en base a una aleación de plomo y antimonio en lugar de plomo puro -- con el fin de aumentar su consistencia (9). En la actualidad tanto las rejillas positivas como las negativas tienen el mismo diseño, composición y peso pero son elaboradas de una aleación de plomo-antimonio-estaño, los dos últimos elementos en una cantidad que no exceda el 10%. El estaño aumenta el carácter anticorrosivo de la mezcla y permite que fluya más libremente. Generalmente son hechas por vaciado de la mezcla fundida aunque también se les construye de lámina a la que posteriormente se hacen orificios. Sin embargo, este método de fabricación no garantiza que el cuerpo de la rejilla esté exento de oquedades o burbujas a partir de las cuales se inicia el ataque corrosivo o en muchos casos se formen pilas internas que abatan su rendimiento.

Se ha demostrado que una película de unas cuantas micras de plomo o sus aleaciones, es suficiente para lograr una protección anticorrosiva adecuada de ahí que, la rejilla construída de manera tradicional tiene una cantidad excesiva de plomo lo que le da un peso elevado y bajo rendimiento.

El método de fabricación debe originar una rejilla simétrica y bien distribuída con los contornos no muy pronunciados, ya que, en la carga y descarga del acumulador el material activo reaccionará o depositará de manera uniforme ocasionando zonas desbalanceadas, tanto en la intensidad de corriente como en el material activo.

Tampoco debemos olvidar que el plomo presenta una conductividad eléctrica más restringida que otros materiales, aluminio por ejemplo; esta resistencia aumenta de acuerdo a la forma de cristalización de la aleación formada; de aquí que el método empleado en la fabricación de las rejillas determina en gran medida la vida y eficiencia de las celdas; la rejilla es entonces una parte fundamental del acumulador.

Las consideraciones anteriores son las más evidentes en un análisis somero de los acumuladores, por lo que una verdadera alternativa deberá solucionar estos y otros problemas implícitos en el trabajo que se presenta. Fundamentalmente nos centramos en la elaboración de las rejillas con el propósito de disminuir su peso; para tal fin, proponemos emplear aluminio como metal base, sobre el cual se depositarán químicamente o electroquímicamente capas sucesivas de otros elementos como zinc, cobre y una aleación de plomo. En una primera etapa la aleación --

de plomo se depositará por inmersión en caliente.

Los elementos empleados en las distintas capas de recubrimiento fueron seleccionados de acuerdo a su afinidad química--procurando que la diferencia de potencial entre una capa y otra--no fuera muy grande. El orden de las capas será zinc, cobre y --aleación de plomo, ya que de esta manera se espera tener una ---fuerte adherencia.

Previamente al recubrimiento se debe preparar adecuada--mente la superficie del aluminio, quitando todo tipo de aspere--zas (rebabas, rayones, agujeros, etc.), enseguida debe hacerse--una meticulosa limpieza eliminando todo vestigio de grasa y pos--teriormente un mordentado, con lo cual se garantiza que la adhe--rencia del elemento depositado tenga un alto porcentaje de acep--tación.

La dificultad que se vislumbra está en el depósito de--la aleación por inmersión en caliente, debido a que son cuatro --capas de substancias diferentes las que van a absorber calor --manifestando cada una de ellas una diferente dilatación y con---tracción al enfriarse que provocará efectos no deseados, como --grietas, ámpulas, escoriaciones, etc.

Creemos que esta propuesta puede lograr, que el peso --de cada rejilla disminuya hasta en un 50% por lo menos, lo que --conllevará a una disminución considerable del peso total.

1.1 Conductores.

a) Conductores Metálicos.

En los conductores metálicos la corriente eléctrica se puede considerar como un flujo de electrones a través de un conductor. Este tipo de conducción es común en los metales, aleaciones, carbón, grafito y en ciertos sólidos, tales como el bióxido de manganeso (MnO_2) y sulfuro de plomo (PbS). Sin embargo es importante considerar otros factores que rigen la conducción y que enseguida se abordarán.

Potencial eléctrico (Fuerza electromotriz).

La cantidad de carga que posee o caracteriza un sistema eléctrico en equilibrio determina su potencial, el potencial de un sistema no puede medirse, si no es en relación al potencial de otro sistema. El volt es la unidad que en la práctica nos permite medir el potencial de un sistema por ejemplo, en el caso de un cuerpo de diferente potencial conectado a través de un conductor, se establece el flujo de corriente del cuerpo de mayor potencial hacia el cuerpo de menor potencial. Convencionalmente se llama polo positivo al cuerpo de potencial más elevado y polo negativo al cuerpo de potencial más bajo.

A la diferencia de potencial que se establece entre estos dos cuerpos o polos es a lo que se le da el nombre de fuerza electromotriz. No se puede por lo tanto medir el potencial de dichos cuerpos si los consideramos como sistemas aislados.

Entre la fuerza electromotriz, la intensidad de corriente y la resistencia del conductor se establece la siguiente re --

lación, conocida como Ley de Ohm.

$$E = I R$$

Intensidad de Corriente.

La intensidad de corriente eléctrica en un conductor - se define como el flujo de electrones a través de un conductor - en un segundo, siendo la unidad de intensidad el amperio (A), - el cual por convenio, representa la intensidad de corriente que deposita 1.11 g de plata por segundo al descomponerse una sal de plata.

Cantidad de Electricidad.

Cuando una corriente de intensidad I pasa a través de un conductor durante un lapso de tiempo t , la cantidad de electricidad que habrá fluído en ese lapso de tiempo podrá estimarse por la ecuación: $C = I t$ en donde la intensidad de corriente I se expresa en amperios (A), y la cantidad de corriente se da en coulombios (C) que representa la cantidad de carga que pasa en un segundo por un conductor, cuando la intensidad de corriente que fluye es de un ampere. Así pasarán 3600 coulombios, cuando durante una hora (3600 seg) circule una corriente de un ampere ($1 \text{ Coul} = \frac{1 \text{ amper} \cdot \text{seg}}{\text{seg}}$).

Resistencia.

Los conductores dejan pasar la corriente con mayor o menor facilidad. Oponiéndose una resistencia más o menos grande

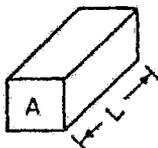
la intensidad de corriente que fluye entre dos puntos de un conductor, cuya diferencia de potencial es \mathcal{E} , varía según la resistencia R del conductor, empleándose la siguiente relación.

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R} \quad \text{ó} \quad I = \frac{V}{R}$$

La unidad de resistencia es el Ohmio (Ω) y se halla representado por la resistencia de una columna de mercurio de sección uniforme, de 106,3 cm de longitud y de 14,452 g. de peso, a la temperatura de 0°C .

La resistencia eléctrica de un conductor es directamente proporcional a su longitud L e inversamente proporcional al área A de la sección transversal del conductor.

$$R = \rho \frac{L}{A}$$



La resistencia eléctrica del conductor dependerá también de la materia que lo constituye, del factor de proporcionalidad denominado resistencia específica de la materia o resistividad.

La conductividad es el inverso de la resistividad -- ($c = \frac{1}{\rho}$), por lo tanto, cuanto mayor sea la resistencia específica, menor será la conductividad.

Potencia eléctrica.

La potencia de una corriente está relacionada con la energía que es capaz de suministrar en un segundo. En un circuito dado, la potencia está determinada por la diferencia de potencial entre dos puntos cualquiera y por la intensidad de corriente que por ahí pasa, según la ecuación $P = \mathcal{E} I$. Pero como $\mathcal{E} = I R$, la $P = I^2 R$.

La unidad de potencia es el watt o watio que corresponde a la potencia de una corriente de un ampere cuando la diferencia de potencial entre dos puntos considerados es de un volt --- (volt-amp).

b) Conductores eléctricos.

En los conductores electrolíticos ó iónicos, los iones son los encargados de transportar la corriente. Esta clase de conducción se presenta en las disoluciones de ácidos, bases, sales y en muchos compuestos fundidos. Tanto en la conducción elec--trolítica como en la metálica existe desprendimiento de calor y -formación de un campo magnético alrededor del conductor, pero en los conductores electrolíticos existe, además, un transporte de -materia. Dando como resultado que cuando se pasa corriente a ---través de un electrolito se realiza la electrolisis ya que la --corriente penetra en la disolución por un conductor metálico lla--mado ánodo y sale por otro conductor metálico denominado cátodo.

Es evidente que en el paso de la corriente eléctrica - a través del límite electrodo-solución, existe una corriente ----

eléctrica bilateral, sobre la cual se superpone una corriente unilaterial mayor determinada por la fuerza electromotriz del sistema o por la diferencia de potencial exterior aplicada, en este caso el valor de la corriente se intercambia, de dirección contraria a la de la corriente del exterior superpuesta la cual -- se refiere respecto a las condiciones de equilibrio (ausencia de corriente) puesto que este valor depende del potencial de -- electrodos, de la polarización por concentración y de otros factores.

Cuando se pasa corriente por un sistema electroquímico -- es la corriente entre los electrodos y el electrolito -- reacciones químicas suceden de preferentemente en los electrodos. Estas reacciones están determinadas por el potencial de aplicación de la corriente externa, pero esta polarización sólo -- aplica una fuerza a los iones, iones y sales se trasladan -- por que la diferencia de potencial de formación de electrolitos.

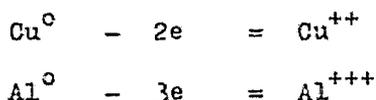
En las soluciones químicas cuando el gradiente de -- las de equilibrio y de los iones químicos presentes en -- las soluciones electrolíticas, para según Arrhenius, la presión -- osmótica está determinada por el número total de partículas presentes en la solución (moléculas y iones). Por lo tanto, las -- soluciones electrolíticas, en las que existe disociación, tienen un presión osmótica más alta que la correspondiente a las ag -- luciones de no-electrolitos de la misma concentración.

Formación de Electrolitos.

Cuando se pasa corriente eléctrica a través de un electrolito

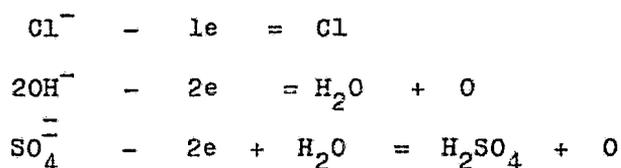
lito ocurren reacciones químicas en la interfase entre el electrolito y los electrodos. En tales reacciones hay siempre una transferencia de electrones, y la reacción que se realiza sobre el ánodo puede ser de uno de los siguientes tipos.

1.- Los átomos del ánodo en contacto con el electrolito desprenden uno o más electrones para el circuito y se convierten en iones positivos ejemplo:



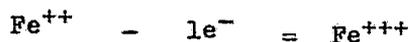
Cuando ocurren reacciones químicas de este tipo se dice que en el ánodo hay oxidación.

2.- Los aniones (iones negativos) en contacto con el ánodo ceden uno o más electrones para convertirse en átomos o combinarse con agua para dar compuestos:



Cuando se presentan reacciones con estas características se dice que el ánodo sólo funciona como conductor de electrodos.

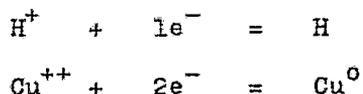
3.- Iones de grado de oxidación inferior ceden uno o más electrones al ánodo y se oxidan a un grado más alto.



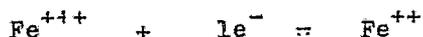
Todas las reacciones que se verifican en el ánodo son reacciones de oxidación y si hay gases liberados aparecen primero en estado nascente. Los ánodos no se pueden clasificar en solubles e insolubles, ya que un mismo ánodo puede ser soluble en un electrolito e insoluble en otro. El ánodo de plomo se comporta como soluble en las soluciones de acetato o nitrato de plomo y como insoluble en una solución de sulfato. El carbón actúa siempre como ánodo insoluble y al platino le ocurre lo mismo bajo las condiciones más variadas. Por lo que estos dos materiales se suelen clasificar como ánodos insolubles.

En el cátodo pueden presentarse las siguientes reacciones.

1.- Cationes (iones positivos) en contacto con el cátodo reciben uno o más electrones procedentes del mismo y se convierten en átomos.



2.- Iones de un grado superior de oxidación en contacto con el cátodo reciben uno o más electrones procedentes del cátodo y se reducen.



Es evidente que los iones que se descargan en el ánodo ceden a éste electrones y los iones que emigran al cátodo reciben, a su vez de éste electrones; podemos correctamente concluir que en el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción.

Es importante señalar además que los fenómenos en la interfase de un conductor y de un sistema electroquímico no son los mismos. No debe pues confundirse; el sistema electroquímico con el sistema conductor.

Leyes de Faraday (1833-1834)

Las llamadas leyes de Faraday que deben tomarse en cuenta en los procesos electrolíticos se pueden expresar de la siguiente manera:

1) La cantidad de sustancia que se desprende o que se deposita por efecto de la corriente eléctrica es directamente proporcional a la intensidad y a la duración de dicha corriente.

2) La cantidad de un elemento que se desprende o que se deposita en los electrodos es directamente proporcional al equivalente electroquímico de dicho elemento.

Las Leyes de Faraday se expresan matemáticamente por medio de la ecuación.

$$m = KJt$$

En donde m representa los gramos de la sustancia depositada o desprendida, K es el equivalente electroquímico de dicha sustancia, J intensidad de la corriente y t el tiempo en segundos. Por otro lado como los amperios son igual que culombios por segundo, la Ecuación de Faraday se puede expresar como:

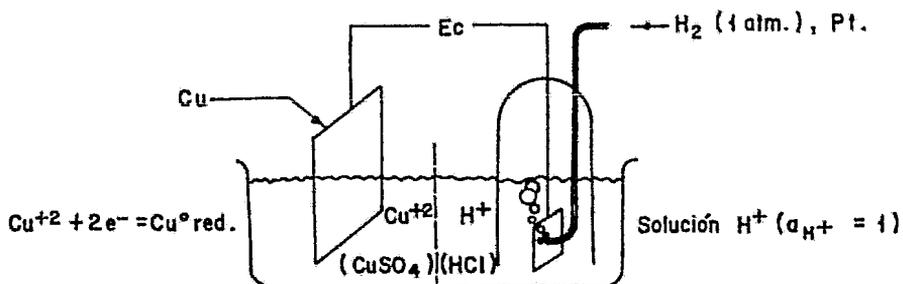
$$m = KQ ; \text{ donde } Q = Jt$$

El equivalente electroquímico de un elemento es el que se libera cuando pasa un culombio de electricidad o un amperio - por segundo y estos se pueden calcular por medio de la ecuación:

$$\text{Equivalente químico} = 96\,500 \times \text{equivalente electroquímico}$$

Determinación experimental de los potenciales standard de óxido-reducción.

Cuando se introduce un conductor metálico en un electrolito, consistente en una solución de sus propios iones, se establece espontáneamente una diferencia de potencial entre la solución y el electrodo que depende del tipo de iones presente, de la concentración y de la temperatura entre otras variables. Como no se puede medir el potencial absoluto del electrodo metálico totalmente aislado del sistema se emplea un electrodo de hidrógeno como referencia dando lugar a una celda de la siguiente estructura:



En la que el metal (Cu) y el gas (H_2) están en equilibrio con sus respectivos iones Cu^{+2} e H^+ en solución acuosa, - de manera que la actividad en ambos casos es la unidad.

En estas condiciones, se generará una fuerza electromotriz E_c cuya relación con los potenciales de electrodo respectivos está dada por la siguiente expresión:

$$E_c = E_{red} - E_{oxid} = E_{Cu} - E_{H_2}$$

En virtud de que habrá reducción en la media celda de - Cu y oxidación en el electrodo de referencia (H_2) tenemos.

$$E_c = E_{Cu^{+2}} + \frac{0.059}{2} \log a_{Cu^{+2}} - \left[E_{H^0} + E_H^0 + \frac{0.0591}{2} \log a_{H^+} \right]$$

pero como $a_{Cu^{+2}} = 1 = a_{H^+}$, entonces

$$E_c = E_{Cu^{+2}}, Cu^0 = E_{H^+}^0$$

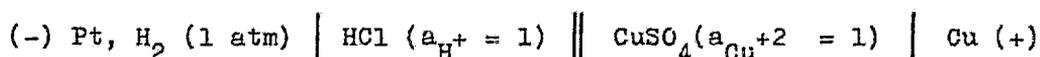
Sin embargo, como se ha considerado que los potenciales - standard de los elementos han de referirse al hidrógeno y se ha - aceptado, que $E_{H^+/H_2} = 0$ volts tenemos que:

$$E_c = E_{Cu^{+2}}, Cu = 0.337 \text{ volts.}$$

Lo que significa que, en estas condiciones, el valor de - E_c medido experimentalmente en una media celda como la propues-

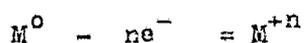
ta, nos da directamente el valor de E_c correspondiente al metal de la media celda acoplada a la del hidrógeno.

El signo de los potenciales standard (oxia-red) dependerá de la manera como actúe el metal a que se refiera, frente a una media celda normal de hidrógeno. Por ejemplo.

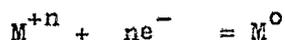


En este caso hay reducción del lado del Cu, ya que la --tendencia de los iones Cu^{+2} en la solución, al pasar a la forma metálica ocurre cuando la presión electrolítica de la solución es menor que la presión osmótica ($P < \Pi$), y oxidación en la media celda del hidrógeno ya que en este caso la tendencia del elemento es a disolverse en forma iónica (M^{+n}) y esto ocurre cuando la presión electrolítica de la solución es mayor que la presión osmótica --- ($P > \Pi$).

Así pues, si $P > \Pi$, habrá oxidación



en tanto que, si $P < \Pi$, habrá reducción



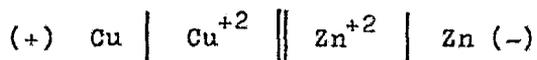
Estas tendencias se manifiestan en los metales, depen--diendo de las circunstancias en que se encuentran.

El potencial de Nernst (E) podrá corresponder en unos --casos, a medias celdas de reducción, y en otros a medias celdas -

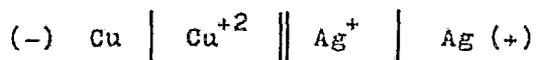
de oxidación, aun cuando se trate del mismo metal, ya que dependerá de la estructura de la celda en cuestión. Así la expresión:

$$E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}^0}^0 + 0.0295 \log a_{\text{Cu}^{+2}}$$

Se refiere al potencial del Cu frente a sus iones en un sistema en el cual, el Cu^{+2} se reducirá, como en el caso de una pila Daniell:



Pero en otros casos, el Cu se oxidará, como sucede en la celda:



Sin embargo, es importante señalar, que cuando un elemento se reduce frente a la media celda de hidrógeno, su potencial (E^0) es positivo. En cambio, si el elemento se oxida frente a la media celda normal de hidrógeno, su potencial (E^0), es negativo. - Esto no quiere decir que un potencial (E^0), en sí sea negativo, lo que carecería de significado físico. Lo que significa es que la oxidación es un fenómeno contrario al de reducción, al estimar el potencial correspondiente con el modelo de Nernst (referido a una-reducción); podemos establecer la siguiente tabla de datos: (8)

Potenciales estándar de óxido-reducción (redox).

Electrodo	Reacción	E° (volts) vs E. N. H.
Li^+ , Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3.045
K^+ , K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2.925
Ba^{+2} , Ba	$\text{Ba}^{+2} + 2e = \text{Ba}$	- 2.90
Sr^{+2} , Sr	$\text{Sr}^{+2} + 2e = \text{Sr}$	- 2.89
Ca^{+2} , Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e = \text{Ca}$	- 2.870
Na^+ , Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2.744
La^{+3} , La	$\text{La}^{+3} + 3e = \text{La}$	- 2.52
Ce^{+3} , Ce	$\text{Ce}^{+3} + 3e = \text{Ce}$	- 2.48
Mg^{+2} , Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2e = \text{Mg}$	- 2.37
Be^{+2} , Be	$\text{Be}^{+2} + 2e = \text{Be}$	- 1.85
Al^{+3} , Al	$\text{Al}^{+3} + 3e = \text{Al}$	- 1.66
Ti^{+2} , Ti	$\text{Ti}^{+2} + 2e = \text{Ti}$	- 1.63
V^{+2} , V	$\text{V}^{+2} + 2e = \text{V}$	- 1.18
Mn^{+2} , Mn	$\text{Mn}^{+2} + 2e = \text{Mn}$	- 1.15
Zn^{+2} , Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e = \text{Zn}$	- 0.763
Cr^{+3} , Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3e = \text{Cr}$	- 0.74
Ga^{+3} , Ga	$\text{Ga}^{+3} + 3e = \text{Ga}$	- 0.53
Fe^{+2} , Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e = \text{Fe}$	- 0.44
Cd^{+2} , Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2e = \text{Cd}$	- 0.403
Co^{+2} , Co	$\text{Co}^{+2} + 2e = \text{Co}$	- 0.277
Ni^{+2} , Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e = \text{Ni}$	- 0.25
Mo^{+3} , Mo	$\text{Mo}^{+3} + 3e = \text{Mo}$	- 0.2
Sn^{+2} , Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2e = \text{Sn}$	- 0.136
Pb^{+2} , Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e = \text{Pb}$	- 0.126
H^+ , H_2	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.00
Cu^{+2} , Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}$	+ 0.377

Electrodo	Reacción	E^0 (volts) vs E. N. H.
I_2 , I^-	$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0.536
Hg^{+2} , Hg	$Hg^{+2} + 2e = 2Hg$	+ 0.789
Ag^{+1} , Ag	$Ag^+ + 1e = Ag$	+ 0.799
Pd^{+2} , Pd	$Pd^{+2} + 2e = Pd$	+ 0.987
Cl_2 , Cl^-	$Cl_2 + 2e = 2Cl$	+ 1.360
Au^{+3} , Au	$Au^{+3} + 3e = Au$	+ 1.500
F_2 , F^-	$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2.65

Resistencia de las soluciones.

La resistencia que opone un sistema al paso de una corriente, como puede ser un electrolito o un metal, depende de:

1. La resistividad del material que es una propiedad de la solución.

2. La longitud y la sección transversal del conductor; sin embargo, debemos hacer hincapié en que la resistividad y la conductividad son propiedades del material, en tanto que la resistencia y la conductancia son propiedades de una determinada porción de los materiales. La resistencia de cualquier sustancia homogénea con una sección transversal uniforme, es directamente proporcional a la resistividad de esa sustancia y a la longitud, siendo inversamente proporcional a la sección transversal. Esta relación puede expresarse como:

$$R = \frac{\gamma \times L}{\text{Area de la sección transversal}} = \frac{\text{Ohm-cm} \times \text{cm}}{\text{cm}^2}$$

R = Resistencia

γ = Resistividad = Ohm-cm ó Ohm-cm

L = Longitud

Los términos resistencia, conductancia, resistividad y conductividad pueden usarse reciprocamente. Ya que un incremento en la resistencia o en la resistividad, corresponderá a un descenso en la conductancia o en la conductividad. Pero los términos más usados son resistencia y resistividad ya que dichos términos están más directamente relacionados con la Ley de Ohm y con los cálculos prácticos.

La resistividad de las soluciones acuosas de los ácidos y las bases fuertes es baja, y alta para las soluciones sólidas (Cu-Zn; Fe-C; etc.), para los metales también es alta.

La resistividad de una solución se calcula con la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{R \times \text{Area}}{\text{longitud}}$$

γ = resistividad

$$R = \frac{E}{I} ; \text{Ohm} = \frac{\text{Volts}}{\text{Amperes}}$$

R = resistencia

Si se usan electrodos planos este método estara sujeto a errores debidos a la polarización en los electrodos y para evitarla se utiliza corriente alterna de alta frecuencia; el uso de corriente alterna evita la polarización de los electrodos de platino recubiertos con esponja negra de platino, esta esponja, reduce aún más la polarización especialmente cuando se produce hidrógeno y oxígeno. En la mayoría de los casos la resistividad se mide mediante el uso del puente Wheaststone.

Resistencia Interna.

La resistencia eléctrica de un acumulador depende de:

- a) El electrolito
- b) Las rejillas con las pastas activas
- c) Los separadores
- d) Los colectores y los postes

Y varía, según el estado de carga de la batería ya que esto modifica la concentración del electrolito y la composición de los electrodos. Para un acumulador de 6 volts, la resistencia-interna será:

	Resistencia en Ohms	
Batería cargada	0.015	a 0.020
Batería descargada	0.050	a 0.080

1.2. Corrosión.

Los recubrimientos de plomo o sus aleaciones son altamente aceptables debido principalmente a su resistencia a la corrosión y a la facilidad con que se pueden trabajar. Muchos son

Los metales que pueden recubrirse con una o más capas de este metal o su aleación, aunque generalmente se ha empleado sobre acero por ser uno de los metales más empleados y a su vez uno de los -- más fácilmente atacables, sin embargo, el plomo puro tiene poca-- afinidad con la mayoría de los metales, por ejemplo con el fierro; razón por lo que generalmente no se emplea con un alto grado de -- pureza en los recubrimientos sino que se alea con otros metales. - Estos elementos dan al recubrimiento mayor poder de protección -- contra los embates de la corrosión y mejoran sus propiedades me-- cánicas tales como la resistencia a los esfuerzos de tensión y -- compresión, sin hacerlo quebradizo. Se ha visto que los mejores - recubrimientos anticorrosivos son aquellos que contienen 90-95% - de plomo, pequeños porcentajes de estaño 3-5% y el resto de anti-- monio. Estos elementos de aleación modifican las propiedades de - los metales en mayor o menor grado según la proporción de combi-- nación y la propiedad de que se trate.

El empleo de este tipo de aleación tiene grandes ventajas, así por ejemplo; el estaño protege al plomo y metal base -- fierro de la corrosión. Se sabe sin embargo, que el empleo de grandes porcentajes de estaño no aumenta la capacidad anticorrosiva -- de la capa, sino al contrario, la disminuye. El antimonio no so-- lo proporciona al plomo dureza contra el desgaste mecánico, sino que disminuye la deformación de la placa debido a los cambios de temperatura; proporciona también una excelente protección anticorrosiva debido a que es un elemento menos activo que los demás - elementos de la aleación, de aquí su empleo en la fabricación de rejillas para acumuladores ácidos.

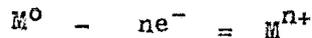
La propiedad química más importante de esta aleación - (Pb-Sn-Sb) es la resistencia a la corrosión. La corrosión es el deterioro por acción química o electroquímica que sufren los metales; son tantos los factores que influyen en la corrosión ---- (naturaleza, estado de la superficie y entrada del aire o del -- agente corrosivo, etc.), que es difícil hacer generalizaciones-- sobre el empleo de tal o cual aleación para prevenirla. Experiencias realizadas mostraron que los materiales más resistentes a la corrosión son el plomo y sus aleaciones, el estaño y el aluminio. Esta es la razón por la cual seleccionamos inicialmente este tipo de aleación (Pb-Sn-Sb) para efectuar el recubrimiento.

Sin embargo, al hacer el recubrimiento sobre un metalado, debemos tener en cuenta algunas propiedades químicas debido a interacciones de las aleaciones entre sí. Cuando se unen o ponen en contacto diferentes aleaciones en una superficie o estructura es probable que haya corrosión por contacto, sufriendo los embates de la corrosión el componente de la aleación de menor potencial electroquímico o sea la sustancia más activa, un ejemplo son las soldaduras para aluminio. Sería conveniente emplear soldaduras Pb-Sn que difunden uniformemente la corrosión sobre el aluminio, pero este tipo de soldadura (aleación) no se liga con este metal (poca afinidad) por lo que se usan aleaciones con gran proporción de cinc, siendo éste (Zn), el que se corroe más rápido o sea que de hecho el Zn actúa como ánodo debido a la formación de un par como se verá más adelante.

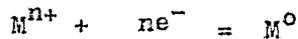
Otro tipo de corrosión es el que se lleva a cabo en los intersticios o cavidades del metal, esto es debido a que el oxígeno o sustancia corrosiva no se remueve tan rápidamente en-

el intersticio como en las demás partes de la superficie de la capa protectora, si el metal base es más electronegativo (más activo) que la aleación del recubrimiento, entonces dicho intersticio se vuelve anódico y es el punto donde se inicia un rápido -- ataque del metal base; refiriéndose a la aleación de recubrimiento, esta cavidad o intersticio se volverá catódica, atacándose -- más rápidamente el elemento de la aleación más electronegativo o sea el de mayor actividad. Estos fenómenos impiden obtener un depósito uniforme y libre de todo tipo de escoriaciones.

El metal de comportamiento anódico se oxida:



Y el metal de comportamiento catódico se reduce:



Debido al papel tan importante que juega la corrosión en el tipo de rejilla que tratamos de obtener debe emplearse un tipo de aleación que proteja efectivamente el metal base y que ella misma no sea atacada, ya que la corrosión altera las propiedades químicas y mecánicas del elemento que ataca. Así tenemos -- que una corrosión uniforme adelgaza la sección transversal, provocando con esto que disminuya la capacidad de carga que pueda soportar la estructura, es decir, la propiedad mecánica ha va--- riado. La corrosión por picadura perfora al metal sin producir -- gran efecto en la resistencia mecánica.

En nuestro caso, la disminución de la resistencia mecánica debido a la corrosión nos interesa tanto como el efecto de-

la corrosión en sí sobre el metal de recubrimiento y por ende sobre el metal protegido. Si por algún motivo se llega a atacar el metal base (latón, aluminio) o el metal de recubrimiento se formarían productos indeseables debido a la reacción de éste y el H_2SO_4 presente rompiendo el equilibrio químico y termodinámico existente en el sistema con la subsecuente disminución en su capacidad de carga y trabajo. Además como los metales seleccionados, fierro y aluminio tienen un potencial electroquímico menos negativo que el plomo y el estaño, reaccionarán más fácil y rápidamente con el H_2SO_4 disminuyendo además, la vida y la resistencia mecánica de la placa debido a la corrosión. En la actualidad, las placas se fabrican por vaciado de una aleación (Pb-Sn-Sb) y se ha encontrado que es de lo más resistente a la corrosión en este tipo de medio ácido en grado extremo.

La capacidad de protección anticorrosiva de la aleación de plomo se pone de manifiesto en el hecho de que se obtiene una mejor protección con un recubrimiento delgado de plomo, que con otros metales. El espesor del recubrimiento es variable y voluntario; depende solamente del uso final que se vaya a dar a la pieza, de la naturaleza de la sustancia corrosiva, y de la temperatura, fundamentalmente.

Este recubrimiento debe ser lo suficientemente grueso y uniforme como para resistir condiciones especiales de alta corrosión, tal como la que se tendría en un acumulador. El grado de protección de los recubrimientos de plomo o su aleación, está en relación directa con su espesor, o sea:

$$P = Ke$$

P = grado de protección

K = constante

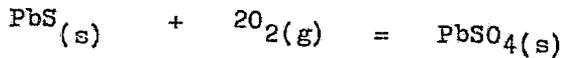
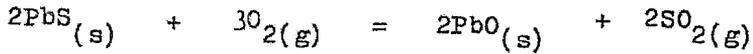
e = espesor del recubrimiento

De tal manera que habrá mayor protección en tanto el espesor del recubrimiento sea mayor, o viceversa.

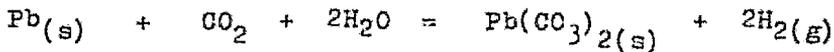
Lo deseable sería evitar totalmente cualquier vestigio de corrosión. De acuerdo con lo mencionado, se necesitaría un espesor de recubrimiento grande ya que la protección es proporcional al espesor, sin embargo, no debemos olvidar que hay un espesor de recubrimiento óptimo según sea el uso que ha de tener la pieza y el metal protector empleado; por arriba de este límite óptimo, el proceso resulta incosteable y en algunos casos incesario e inadecuado. En este caso es recomendable un espesor -- que puede ser desde 0.1 mm hasta algunos milímetros. En algunos metales y aleaciones, la resistencia anticorrosiva se debe a la película de superficie.

Como se sabe la corrosión u oxidación de algunos metales como el hierro es progresiva, pero el plomo de la aleación (Pb-Sn-Sb) forma rápidamente una película protectora (película de superficie) que se produce por la reacción del plomo con los agentes químicos ambientales, lo cual impide el desarrollo ulterior de este fenómeno; por ejemplo: las reacciones que se producen -- por contacto del plomo con el aire.

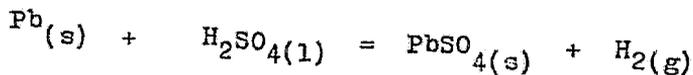
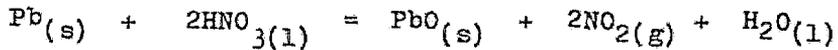




La película protectora podría estar formada por PbO o PbSO₄; si el plomo se encuentra en contacto con agua de lluvia, se forma el carbonato debido al ácido carbónico H₂CO₃(H₂O + CO₂) que contiene; este carbonato de plomo también le da protección:



En atmósfera de HNO₃ y H₂SO₄ concentrados la película podría estar formada por PbSO₄ y PbO según el medio donde se encuentre.

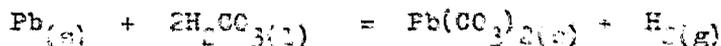


Debido a la formación de esta película de (PbSO₄) u - PbO se evita que el plomo de las capas internas continúe oxidándose, protegiéndose él mismo y por consiguiente al metal base.- Con el fierro sucede lo mismo; pero en este caso la película superficial del óxido es porosa y no evita totalmente el progreso de la corrosión. Los aceros inoxidable también deben su resis--

tencia anticorrosiva a una película de óxido de 10 \AA^0 de espesor, si se producen picaduras o intersticios en el recubrimiento con rápidamente obturadas por esta película, librando al metal base de futuros ataques. La protección que proporciona esta película de superficie auto sellante es más importante que la protección galvanizada que ofrece el plomo puro en la mayoría de los casos.

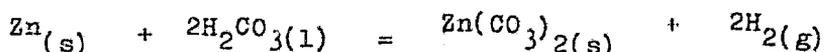
En la industria de los acumuladores la fabricación de las regillas y terminales eléctricas se construyen por el método de vaciado con una aleación compuesta de 97-98% de Sb, 3-5% de estaño y el resto de plomo.

El plomo antimoniaco se emplea en lugar del plomo puro porque tiene una mayor resistencia a la corrosión y mayor resistencia mecánica. Este plomo antimoniaco expuesto a la atmósfera, adquiere un recubrimiento de una película protectora formada por PbO y carbonato de plomo que lo protege contra la progresión del ataque corrosivo.

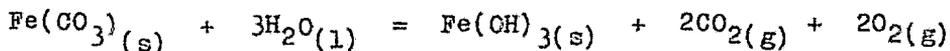


La importancia de los recubrimientos se pone de manifiesto en el fierro galvanizado el cual de hecho forma un "par electroquímico". Al caer la lluvia (que entre otros compuestos contiene ácido carbónico) sobre él, como el cinc es el elemento más electronegativo tiende a ionizarse actuando como ánodo formando el carbonato de cinc. El fierro actúa como cátodo y no se

altera. Este carbonato forma una capa protectora muy adherente y solo una cantidad muy pequeña del metal de la superficie es consumido.



El mismo fenómeno sucede cuando el cinc se encuentra en una atmósfera corrosiva diferente a la del aire y el agua de lluvia, dando los productos correspondientes. En cualquier caso el cinc funcionará como ánodo y será atacado más rápido que cualquier metal menos electronegativo que él, al cual recubra. En cambio, el fierro sin la capa de cinc forma carbonato ferroso - que se oxida fácilmente a hidróxido férrico:



Este hidróxido férrico forma una capa porosa y quebradiza que no protege de una manera eficiente al metal, oxidándose poco a poco las capas internas del fierro.

En lugar de hacer el galvanizado, podemos realizar un estañado; la superficie de las placas de fierro limpias se introducen en un baño de estaño fundido en el cual puede emplearse un poco de cloruro de cinc y amonio como fundente. Realizada esta primera capa de estaño, la placa se introduce posteriormente en una aleación (Pb-Sn-Sb) fundida, empleando un fundente como la resina o aceite de palma con el fin de reducir la película de óxido formado sobre el estaño y obtener una buena adherencia.

Si la capa de estao se conserva intacta el fierro que da protegido de toda oxidación, pero, si el revestimiento de estao se rompe o presenta una cavidad no restaurada a tiempo por la película de superficie; en este punto en realidad el estao activa la oxidación del fierro. Esto se debe a que el fierro y el estao forman un par, es decir, una pila local que no se pone de manifiesto mientras la capa de estao no se separa en algún punto; como el fierro es más electronegativo es atacado más fácilmente y rápidamente formando el carbonato ferroso y posteriormente el hidróxido férrico, con las consecuencias arriba señaladas.

Se forma un par cuando dos metales se ponen en contacto, este par funciona al recibir del uno a que se origina un flujo de electrones de un metal a otro. Este hecho nos lleva a pensar en la posibilidad de la formación de una pila en corto circuito cuyo polo positivo es el elemento que pierde electrones debido a que el flujo electrónico parte del elemento más activo hacia el más pasivo; así, en el caso del fierro recubierto con plomo, los electrones pasan del fierro al plomo que es el elemento menos activo.

1.3. Alternativas.

Ya que el objeto de este trabajo es la obtención de un nuevo tipo de rejilla que reemplace a la que actualmente se emplea en los acumuladores ácidos de plomo, en la medida de lo posible, debe superar a la actual en cuanto a sus características de peso para que efectivamente se consiga un ahorro y, por ende, el buen funcionamiento del acumulador.

Pensando en el problema de la obtención de rejillas de recubrimiento de diferentes elementos metálicos sobre un metal ligero que cubra la cara de la rejilla, se ha estudiado en mucho el peso de este elemento y se han estudiado los procedimientos para lograrlo de una manera adecuada. En el recubrimiento en caliente empleando diferentes elementos metálicos fundidos como son el plomo, estaño, zinc, níquel, etc., está de antemano del tipo empleado en las empresas; el aluminio se tomará como base del depósito de recubrimiento y será el aluminio.

Sabemos, sin embargo, que es muy difícil lograr un recubrimiento adherente y de buena calidad empleando este método, ya que se requiere mantener adecuadamente la temperatura del líquido para lograr un depósito adherente, así como una buena calidad, es decir, una rejilla perfecta.

Considerando lo dicho anteriormente, podemos decir que en otra técnica que la literatura reporta como las siguientes técnicas: el método de electrodeposición, el método de deposición de sales de elementos metálicos en un potencial de electrode-

afines, de modo que la adherencia de la primera capa sobre el metal base y de las capas entre si, sea lo suficientemente fuerte - como para garantizar una resistencia mecánica satisfactoria.

Los elementos que cumplen con estos requisitos son el cinc, como primera capa la cual depositaremos por medios químicos, en una primera instancia, y en una segunda instancia por vía electroquímica empleando baños alcalinos. Como segunda capa de recubrimiento emplearemos cobre, ya que el cobre y el aluminio manifiestan potenciales muy alejados lo que repercute en una baja actividad que impide un depósito directo de cobre sobre aluminio. - En cambio el cobre y el cinc son elementos más afines, lo mismo sucede entre el cinc y el aluminio, como tercera capa de recubrimiento, emplearemos una aleación que ofrece una alta resistencia a la corrosión, ya que será ésta última capa la que esté en contacto directo con la solución y será sobre ésta donde se inicie el proceso de corrosión.

Con este proceso se eliminan del depósito casi la totalidad de impurezas, ya que el potencial empleado es selectivo. Al eliminar las impurezas se disminuye al máximo la posibilidad de reacciones secundarias y por lo tanto la formación de pilas interinas en el cuerpo de la rejilla.

Sin embargo debemos tomar en cuenta que un metal de alta pureza ofrece una resistencia más baja a la corrosión que la que ofrece una aleación, por lo que en la última capa emplearemos una aleación de 95% de plomo y 3-5% de estaño y el resto de antimonio y será depositado por inmersión en caliente.

II.- PREPARACION Y RECUBRIMIENTO DE LA SUPERFICIE METALICA

2.0. Preparación de la superficie del metal o aleación a recubrir.

Si se desea obtener un recubrimiento metálico de alta calidad, antes de efectuar cualquier tipo de depósito debe tomarse en cuenta la limpieza de la superficie y propiedades del elemento o aleación a galvanizar, ya que el logro de la buena adherencia del recubrimiento, en mucho depende del estado de la superficie y de las propiedades del metal base o aleación a recubrir - así como también del metal o aleación que recubre el metal; cualquier descuido que se cometa en dicho aspecto puede motivar un error que conducirá inevitablemente al fracaso del recubrimiento; a grandes rasgos este aspecto o tratamiento consiste en limpiar la superficie a recubrir de todos los cuerpos extraños y sobre todo de los metales que se oxidan fácilmente; esto se consigue de diferentes maneras:

- 1) Limpieza física (vía mecánica)
- 2) " química (vía química)
- 3) " electroquímica

2.1. La limpieza mecánica consiste en quitar los fragmentos sueltos o adheridos que sobresalen de la superficie del objeto; tales como yesca, grasa, herrumbre, rebaba, etc., empleando los procedimientos más adecuados entre los cuales podemos mencionar: decapado, esmerilado, raspado, pulido, etc. Las

piezas galvanizadas presentan superficies muy distintas, según - como hayan sido fabricadas. Las piezas fundidas tienen una cos - tra que se elimina mediante un tratamiento mecánico y las piezas forjadas llevan rebaba la cual se quita limando y si ésta deja - huellas, se pueden eliminar puliendo o esmerilando la superficie; la operación está integrada por otras tres fases que son: esmerilado en grueso, esmerilado en fino o pulido en fino y a todo brillo. Para cada fase de trabajo se usan medios especiales que --- varían según la naturaleza de la superficie y del metal. Si hay - que allanar irregularidades, por ejemplo: en piezas forjadas o - fundidas grotescamente se hace por esmerilado con piedra abrasi - va girando a gran velocidad, estas irregularidades a su vez se - deben esmerilar en fino posteriormente o puliendo.

Para estos trabajos se emplean sustancias de grano -- fino junto con las grasas o aceites correspondientes, estas substancias son: esmeril de grano fino, harina de cuarzo y óxido de - fierro, acero, etc. Para metales más blandos se emplea más blanco - polvos de tripoli, tierra silicea, yeso, etc. Estas sustancias - se mezclan con aceite de estearina y vaselina, sebo u otras grasa - sas en caliente. Para pulir también se emplea la cal de Viena -- mezclada con sebo. Los discos que se emplean para pulir son genera - lmente de madera, corcho, fieltro, trapo o tela de algodón y - cepillos.

Otra forma de limpiar la superficie es exponiéndola al chorro de arena o perdigones de hierro a alta presión, enseguida se efectúa el pulido por cualquiera de los métodos mencionados.

2.2. Limpieza química:

Aquí debe eliminarse de la superficie metálica todo tipo de suciedad tales como: grasa, herrumbre, cera etc.

El método que se emplea para lograr esto depende del tipo de problema que se presente, este puede involucrar desde el decapado, esmerilado, raspado, pulido etc., acciones que generalmente son previas a la limpieza química. El tipo de limpieza --- tiene mucho que ver con el tipo de fabricación de la pieza. Así --- tenemos que algunas piezas tienen una costra que se puede elimi--- nar mecánicamente, las piezas forjadas llevan rebaba la cual se--- quita limando. En ciertos casos no es posible trabajar mecánica--- mente la superficie de las piezas por solo uno de los sistemas --- mencionados; en muchos otros, la limpieza mecánica sola no basta y en todos los casos ha de eliminarse realmente la capa de gra--- sa que se forma en la superficie de los objetos como consecuen--- cia de la limpieza mecánica. Esta eliminación de los cuerpos ex--- traños presentes sobre la superficie de una pieza se lleva a ca--- bo mediante un tratamiento químico adecuado. Si por ejemplo: hay--- que eliminar la costra de la superficie de una pieza fundida o --- la rebaba de una pieza forjada se puede hacer químicamente de --- manera sencilla mediante el decapado de la pieza, tras lo cual,--- de ser necesario, se podrá proceder a pulir ó a esmerilar la --- pieza. El decapado se hace con ácidos diluidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico etc.; para las pie--- zas de hierro y acero conviene emplear una mezcla 10 litros de --- agua y un kilogramo de ácido sulfúrico concentrado. Al diluir el ácido sulfúrico hay que verter el ácido sulfúrico en el agua. --

Durante esta operación la temperatura del agua aumenta tanto que empieza a hervir. Nunca se procederá a la inversa, o sea vertiendo el agua sobre el ácido ya que durante esta operación el agua se evapora y el vapor que se forma hace saltar el ácido fuera -- del recipiente, (cuando se mezcla ácido sulfúrico en ácido nítrico, debe verse el ácido sulfúrico en el ácido nítrico y nunca a la inversa).

Antes de sumergir la pieza dentro del baño decapante -- se le quitará toda la grasa posible, muy a menudo conviene calentar (no mucho) antes el baño porque así aumenta su efecto y disminuye la duración del tratamiento; dado que la limpieza química involucra la eliminación de óxidos u otros compuestos formados -- en la superficie del metal, el procedimiento consiste en sumergir la pieza por un tiempo razonable en una solución de un ácido o base diluida. El tiempo de inmersión será tal, que permita que se elimine casi la totalidad de herrumbre, yesca o brusa, evitando que el metal reaccione con la solución disolviéndose o formando óxidos sobre su superficie. En otras palabras el tiempo debe ser el óptimo.

Baño para decapar metales amarillos:

La mezcla del ácido en la que todos los metales que -- tienen cobre se "brujan" se llama baño desoxidante; sirve así -- mismo para eliminar la costra o la capa de yesca de mucho espesor, se puede someter la pieza a un baño de ácido sulfúrico diluido en la proporción de un kilogramo de ácido sulfurico a 10 litros de agua y con ello se ahorra el baño desoxidante. Este es de una parte de ácido nítrico y dos de ácido sulfúrico a lo que

se añade algo de sal común y de hollín. La pieza se sumerge en esta mezcla unos segundos y luego se lava con mucha agua. Entonces presentará una superficie limpia y brillante pero si la costra persiste adherida al metal se elimina tratando la pieza mecánicamente.

Para el caso del aluminio se debe tomar en cuenta que es un metal muy activo, que forma fácilmente una capa de óxido sobre su superficie; por otro lado los ácidos oxidantes como el ácido nítrico (HNO_3) no reacciona con él y si en cambio las bases.

. Baño para decapar aluminio:

. Agua	1 litro
NaOH	200 gramos
NaCl	30 gramos

Para activar el efecto del baño se calentará a una temperatura de 50°C . aproximadamente. El aluminio se disuelve en el baño produciendo al mismo tiempo mucho hidrógeno; basta sumergir los objetos durante un segundo dentro del baño, después de dicho tratamiento queda la superficie oscura originada por los metales extraños que contiene el aluminio y que no pueden disolverse. Esta capa desaparece sumergiendo el objeto en ácido nítrico, éste no disuelve al aluminio pero si en cambio a los metales extraños. De esta forma se obtiene una superficie mate y blanca. Tratados los objetos con ácido nítrico deben eliminarse todos los residuos de lejía que puedan quedar porque más tarde estos residuos atacarán al aluminio; esto se logra lavando con bastante agua.

2.3. Limpieza Electrolítica:

El baño desoxidante o decapa tiene por objeto eliminar de la superficie de los objetos la capa de óxido disolviendo esta capa con las lejías y ácidos fuertes correspondientes. El mismo resultado se obtiene si los objetos a limpiar se ponen como ánodos dentro de un baño de composición adecuada y se deja circular por el baño una corriente eléctrica de bastante intensidad. En este proceso la capa de óxido que se encuentra en la superficie de los objetos se disuelve. La composición del baño es importante; el empleo de ácidos débiles tiene la ventaja de que sus tensiones son suficientemente bajas y por lo tanto el consumo de energía resulta exiguo. La densidad de corriente ha de ser de --- 10 Amper/dm² o más.

Resulta ventajoso emplear sales neutras o alcalinas; con ellas se puede desengrasar y decapar en el mismo baño, es muy conveniente usar una solución de NaCl o de sal de Glauber al --- 20%. Para desengrasar, el objeto sumergido en el baño se conectará como cátodo ya que el NaOH que se forma saponifica la capa de grasa en él adherida. Después se invertirá el sentido de la --- corriente, trabajando ahora el objeto como ánodo, con lo cual las iones cloruro o el ácido sulfúrico, al tratar con la sal Glauber-decapan el objeto.

Otro sistema para limpiar la superficie, sobre todo si tiene una capa de yesca que se la eliminarse, consiste en hacer trabajar los objetos dentro del baño antes citado como cátodo y empleando como ánodo barras de plomo o carbón, al tiempo que se hace circular por la solución una corriente lo más intensa posible---

(de una densidad de 4 a 5 A/dm² o más). De esta manera en la superficie del cátodo se desprende intensamente hidrógeno cuyas -- burbujas arrastran mecánicamente a la yesca. Así pueden eliminarse también las capas de hollín de regular espesor sin perjudicar al metal debajo de esta capa; como electrolito se puede emplear -- también cualquier otro líquido conductor a base de soluciones salinas o alcalinas. Si se utiliza una solución alcalina, formada -- por 1 litro de agua y 0.3 kilogramos de NaOH, además de saltar mecánicamente la capa de hollín por acción del hidrógeno se desengrasa muy bien la pieza formándose en el cátodo Na OH, el cual saponifica la grasa. En muchos casos para aumentar el efecto del baño, se pone dentro "tierra de infusorios" y se inyecta una corriente intensa de aire por medio de un ventilador. Al removerse en la solución la "tierra infusoria" se consigue simultáneamente que -- frote la superficie de la pieza, aumentando con esto la capacidad de decapamiento de la solución.

OTROS METODOS.

2.4. Limpieza Física (con disolventes).

La limpieza física consiste en la eliminación de aceites, grasas y polvo. Esta limpieza se efectúa por medio de disolventes orgánicos líquidos o en estado de vapor y con detergentes acuosos alcalinos.

La operación crítica y de vital importancia es la preparación de la superficie del metal base antes de aplicar el recubrimiento. Podemos decir que la eficiencia y adhesión del depósito, así como su calidad es función directa del cuidado que se ten

ga en este aspecto y de las propiedades del elemento metálico o aleación a recubrir.

En los recubrimientos de aleaciones de plomo debido a que el plomo puro tiene poca afinidad para adherirse y además para limpiar la superficie de los metales, se emplean generalmente fundentes en solución acuosa y fundentes fundidos, los más usuales en este caso son estos últimos. Para este tipo de aleación se emplean como fundentes cloruro de cinc-amonio ($ZnCl_2 + NH_4Cl$) y algunas veces fundentes especiales como resina y aceite de palma.

2.5. Preparación de la superficie, aspectos generales:

El procedimiento general para efectuar la limpieza y posteriormente el recubrimiento es a grandes rasgos el siguiente:

1) Lo primero es quitar de la superficie del metal cualquier fragmento de éste que sobresalga. Las rayas y depresiones profundas deben eliminarse o desvanecerse hasta donde sea posible. Las escamas también deben ser eliminadas.

2) Limpiar de óxido la superficie del metal base, si la capa es muy gruesa se quita como en la limpieza mecánica. Esto puede lograrse por chorreo con perdigones o restregando a mano la superficie con piedra pómez y cal, si se emplea este último procedimiento debe procurarse que el tallado sea en un solo sentido, con el fin de dar una orientación al recubrimiento.

3) Se lava el objeto para eliminar totalmente el óxido desprendido; si además hay vestigio de grasa o aceite, estos se eliminan empleando un disolvente adecuado (gasolina, tricloretilo

no, alcohol, éter-etílico); también por inmersión en una solución hirviente de sosa (NaOH) o potasa (KOH) caliente (10 a 20%) durante algunos minutos; finalmente se lava con agua fría y después con agua caliente.

4) El metal a recubrir ya limpio, se trata con una solución de H_2SO_4 al 10% con el fin de remover la delgada capa de óxido que no fué posible eliminar en el restregado. Esta etapa se conoce como decapado.

5) El paso siguiente es efectuar un "mordentado", con el objeto de hacer una superficie un poco rugosa para obtener buena adherencia del recubrimiento, esto ya se logró en parte al efectuar el restregado en un solo sentido y se complementó al hacer el decapado en el ácido. El tiempo de este decapado depende de la cantidad de óxido a remover, así como de la rugosidad que requiera. El decapado debe hacerse inmediatamente antes del recubrimiento para evitar que se forme nuevamente una capa de óxido que disminuya la adherencia.

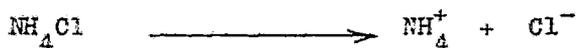
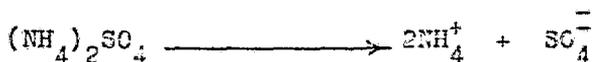
2.6. Acción de los fundentes en la superficie del metal:

Una vez que se tiene totalmente limpia la superficie del metal y efectuado el mordentado se emplea un fundente con el fin de lograr la unión intermetálica metal base-aleación.

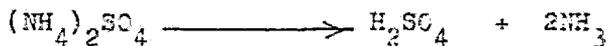
Como ya se ha dicho, los fundentes comunmente empleados son: el cloruro de cinc-amonio, o bien la resina. Si se emplea el fundente en solución, simplemente se introduce el metal en solución, formándose en la superficie una delgada capa del --

elemento que forma la unión intermetálica. El empleo del fundente fundido, requiere que la mezcla de cloruro de cinc-amonio --- ($ZnCl_2 + NH_4Cl$) se caliente hasta su punto de fusión; una vez lo grado esto, se introduce la pieza a recubrir y se calienta aún más hasta una temperatura igual a la de la aleación de plomo fundida. La temperatura igual o mayor a la de la aleación fundida es con el fin de que no solidifique la aleación de plomo fundida, al contacto con la placa fría del metal base, impidiendo así una distribución uniforme sobre la superficie del hierro o metal a recubrir. El metal base caliente cubierto con el fundente se introduce en un baño de la aleación de plomo fundida, lograndose la adherencia mediante el cinc que sirve de puente de unión intermetálica; esto debido a que el cinc tiene mucha afinidad con el hierro y a su vez se combina fácilmente con el plomo de la aleación.

Tal parece que la acción del fundente se debe a que, como es sabido, todas las sales de amonio son electrolitos fuertes en solución acuosa.



Si se calienta estas sales en estado sólido se descomponen y dan generalmente amoniaco; después se reúnen de nuevo para formar la sal sólida en contacto con las partes frías de la placa.



El cloruro de amonio NH_4Cl se usa en las soldaduras-- porque al disociarse esta sal al calentarla junto con el hierro o metal a recubrir, el ácido clorhídrico que se forma actúa sobre el óxido de la superficie del metal que se va a tratar, dando el cloruro correspondiente. El cloruro de cinc, debido al cloro que contiene, ayuda a la formación de este ácido prolongando su acción por más tiempo. Al calentar el metal, la sal anhídrica se sublima en cristales, acción que es aprovechada por el cinc para formar la unión intermetálica con la aleación de plomo en la que se sumerge una vez fundida.

Esta capa de cinc además de fungir como ánodo es de gran importancia, porque a diferencia del estaño, la protección se efectúa aún cuando la capa de la aleación de recubrimiento se rompa. Esto se debe a que el cinc es un metal más electronegativo (más activo) que el hierro y es el primero que se oxida. Aún cuando la aleación (Pb-Sn-Sb) forma una capa anticorrosiva muy resistente; si sufre una escarificación debido a un golpe o a la --contracción y la cavidad o intersticio formado no es rápidamente obstruido por la película de superficie, como el hierro es más activo que los elementos de la aleación, es el primero que se ----corroe aceleradamente. De hecho, lo que sucede realmente en este método, es que el cinc se alea con el hierro de la superficie, --adhiriéndose fuertemente a ella. El espesor adecuado del recubri

miento de la aleación (Pb-Sn-Sb) puede lograrse mediante inmersiones repetidas en la aleación fundida procurando que la temperatura del baño no sobrepase demasiado a la temperatura del "liquidus".

La conveniencia del empleo de fundentes en el método arriba señalado, es porque en algunas ocasiones no es posible efectuar directamente el recubrimiento de un metal por otro, debido a dificultades inherentes a los potenciales de los elementos involucrados; o sea, si hay afinidad entre el metal que recubre y el metal base, el recubrimiento se puede efectuar directamente. En otro caso se requiere la presencia de un metal que sirva de unión entre los dos metales.

2.7. Recubrimientos de las superficies metálicas.

No está por demás recordar que la finalidad del presente trabajo es la obtención de placas para acumulador de menor masa. La hipótesis que nosotros tenemos, es que esto es factible empleando un metal base muy ligero tal como el aluminio, el cual se recubrirá con otros metales capaces de soportar la atmósfera corrosiva en la cual se encuentra inmersa la placa.

Los recubrimientos entre metales se pueden efectuar de diversas maneras; el método que se seleccione debe garantizar una capa adherente al metal base. Los procedimientos que a nuestro juicio tienen más posibilidad de aplicación para el recubrimiento de la superficie de placas de aluminio, son los que a continuación se mencionan:

- I) Por inmersión en sales fundidas (inmersión en -- caliente).
- II) Por medios químicos (recubrimiento por desplaza-- miento).
- III) Recubrimiento por electrodeposición.

2.7.0. Inmersión en caliente (en sales fundidas).

La mayoría de los recubrimientos por inmersión en ca-- liente, consisten de dos capas: Una capa de recubrimiento de un metal relativamente puro, el cual sirva de unión intermetálica - a una segunda capa de aleación. La dificultad a vencer, es lo--- grar la capa de unión intermetálica; esta capa la podemos lograr de tres maneras:

a).- Podemos recubrir la superficie del aluminio con - una primera capa de cinc empleando una sal de cloruro de cinc y - amonio, el cuál permite que al mismo tiempo que se produce un -- galvanizado actue como fundente. El $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ tiene un punto de fusión de $283^{\circ}C$. El cinc tiene gran afinidad con el aluminio; razón por lo que se emplea para soldarlo, produce una unión ---- Al-Zn y capa, se efectúa un estañado y posteriormente se recubre con la aleación Sn-Pb-Sb.

Las placas de aluminio después de limpiadas y decapa-- das, se introducen en la sal fundida de $ZnCl_2$ agregando el NH_4Cl en el punto de fusión; una vez adherido el cinc, se puede hacer--

un estañado pasando la pieza por un baño de estaño fundido. Si se prefiere, la segunda capa puede ser de una aleación Zn-Sn -- (20-80%); como el cinc tiene cierta afinidad con el estaño, talvez sea posible efectuar el segundo recubrimiento con la aleación Sn-Pb-Sb directamente con la siguiente proporción 5-92-3% respectivamente con un punto de fusión de 265-295°C.

b).- Una primera capa más o menos gruesa sobre aluminio, es posible obtenerla empleando una mezcla Zn-Sn en forma de cloruros ($ZnCl_2 + SnCl_2$) como fundentes fundidos en presencia de NH_4Cl . El punto de fusión del $ZnCl_2$ es de 283°C y el del $SnCl_2$ de 246.8°C; por lo que la mezcla salina tendrá un punto de fusión de 240-280°C. Se sumergen las placas de aluminio en la mezcla ($ZnCl_2 + SnCl_2$) fundida y recubierta con la sal de NH_4Cl al momento de hacer la inmersión. Las piezas antes de la inmersión se recubren con la sal de amonio. Una parte de la sal se volatiliza formandose en la superficie del metal líquido, una capa de espuma fluida que ayuda a la desoxidación. Para quitar la capa de óxido de cinc formada a la salida del baño por acción del calor, se frotan las piezas con la mezcla de arena y aserrín; también se emplea un 3% de carbón en polvo muy fino para evitar la formación del óxido de estaño. Lograda esta primera capa, se puede hacer directamente sobre ella un segundo recubrimiento con la aleación Sn-Pb-Sb con punto de fusión de unos 290°C.

c).- Después de pasar por un baño de $ZnCl_2$, usado como fundente, las placas de aluminio se introducen en un baño de estaño fundido el cual contiene en la superficie una capa de aceite de palma; lo que tiene por objeto evitar la oxidación del estaño por efecto del calor y el oxígeno del aire.

Se procede de la manera siguiente: desengrase y eliminación de las capas de óxido (decapado), inmersión en el fundente fundido, y estañado. Ajustes en los métodos de preparación de la superficie (composición del fundente, temperatura del baño de estaño.). Estos ajustes se realizan para acomodarlos a cada tipo de metal base.

d).- Para lograr la primera capa de unión intermetálica es posible emplear un tipo de aleación de las empleadas para la soldadura del aluminio, las cuales son del tipo Zn-Sn. Estas soldaduras contienen de 70% - 80% de Sn, más o menos 1.5% de aluminio y el resto de cinc. La temperatura a la que funciona esta soldadura es de 260-310°C. Por la cantidad de cinc que contendrá un recubrimiento firme; sobre esta capa es posible depositar una aleación del tipo Sn-Pb-Sb, ya que tiene dos elementos - afines con la aleación como son el cinc y el estaño, es necesario el empleo de un antioxidante como el aceite de palma.

Otra forma del "cinchado" es una variante del llamado galvanizado en seco por el método de Sherard (5), aplicado en estecaso para el aluminio. Este método consiste en cubrir los objetos de aluminio con cinc en polvo y calentar después.

Una forma de hacerlo es colocar los objetos a "cincar" en una caja herméticamente llena de polvo de cinc, y calentar a 300°C; sin embargo, debe evitarse que se forme óxido de cinc --- (ZnO) haciendo un vacío en la caja o mezclando 3% de carbón activo en polvo; este método es general y en principio se ha usado para cubrir objetos de hierro con una capa de Al-Sb-Sn y aun de cobre.

Si son objetos de fierro los que se trata de recubrir, también puede procederse calentando la pieza a una temperatura de 300°C a 900°C , e introduciéndola rápidamente en el polvo de cinc y de inmediato comenzará a formarse una capa de cinc en torno a la superficie de la pieza de fierro.

Para lograr una capa intermetálica también es posible emplear una aleación que se usa para soldar aluminio y que comercialmente se conoce como "alutín", la cual está constituida de los elementos Al-Sn en una proporción 1 a 1; esta aleación fué empleada en la parte experimental del presente trabajo; se hicieron algunas pruebas de las que mas adelante se dan sus resultados.

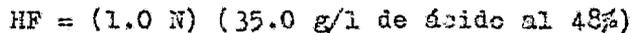
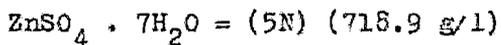
2.7.1. Recubrimientos por desplazamiento (por métodos químicos).

La vía química, es la alternativa que se presenta en el recubrimiento de metales mediante el empleo de soluciones adecuadas en cuanto a composición y concentración, y en las cuales simplemente se sumerge el objeto a recubrir, la acción química de los elementos involucrados se encarga del recubrimiento por medio de una serie de reacciones químicas, las que finalmente dan como resultado el efecto deseado. Es pertinente mencionar la posibilidad de introducir en este método otra variable como es el paso a través de la solución de cierta cantidad de energía eléctrica, según el caso, tal como se verá más adelante.

Mediante este proceso es muy difícil depositar directamente plomo sobre aluminio: por esta razón, decidimos experimen-

tar empleando uno o mas elementos que sirvieran de unión entre - ambos metales, utilizando algunas variantes tales como el depósi to directo y otras que enseguida se mencionan:

a).- Una vez que está totalmente limpia la superficie del metal base, se efectúa un cincado sobre el aluminio, introduciendo la pieza en un baño químico que tiene la siguiente composición:



Si la concentración del HF es de (1N) a (2N) y la concentración del sulfato de cinc es de (5N) a (6N) no será necesario emplear glucosa hidrolizada como acelerador. La presencia de glucosa reduce considerablemente el rango satisfactorio de las - concentraciones de sulfato de cinc y ácido fluorhídrico. Esto -- condiciona el empleo de glucosa en soluciones de alta concentración en las que se puede depositar el elemento en forma cristalizada; la temperatura a la que se lleva a cabo es a la ambiente aproximadamente entre 20°C y 25°C. El tiempo necesario para obtener un buen recubrimiento es aproximadamente de 30 a 60 segundos. La velocidad de deposición fué mayor en el sistema $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$, que en el sistema $\text{ZnO} - \text{NaOH}$, para el mismo tiempo de recubrimiento (6). Los depósitos se hicieron sobre varios tipos de metales, tales como latón, bronce y aluminio. A esta capa de cinc, se le puede recubrir con un revestimiento de estaño de muchas maneras; el procedimiento más sencillo consiste en la inmersión de los objetos recubiertos de cinc, en un baño compuesto de: 10 g.-

de agua, 150 g. de alumbre y 5 g. de sal de estaño. Después de haber logrado el estañado del cinc, se puede hacer el recubrimiento con otros elementos por vía química o electroquímica.

b).- También se puede estañar el aluminio por inmersión, empleando una solución de 70 g/l de estannato sódico y 9 g/l de sosa cáustica a 50°C. En 4 ó 5 minutos se obtienen 2.5-micras de espesor. Los pistones de automóvil se recubren por inmersión para proporcionarles protección durante el periodo de funcionamiento.

c).- Se puede dar al aluminio un cobrizado tal y como lo señala el artículo de S. Heiman (5), a partir de CuSO_4 , HF, glucosa hidrolizada, la temperatura es de 25°C, el tiempo de 50- a 60 segundos.

También se puede emplear uno de los siguientes baños:

Agua	2 Kg.
Cremer Tártaro	35 g.
Sosa calcinada	35 g.
Sulfato de Cobre	50 g.

Se obtienen óptimos resultados mediante el empleo de una solución de una parte de CuCl_2 en diez partes de alcohol, en la cual se sumergen los objetos hasta que han adquirido una coloración uniforme.

Otro baño que conduce a buenos resultados, se realiza de la manera siguiente: Una vez completamente limpia la superficie del aluminio se sumergen las piezas en una solución hirviente de lactato de cobre ligeramente acidulada. El depósito es bri

llante y se adhiere bien, se recomienda no hervir mucho.

Una vez depositada una primera capa de cobre, ésta se puede estañar con estaño fundido o bien con una aleación de --- Sn-Pb. También se puede estañar por medios químicos con uno de los siguientes baños en ebullición:

Bitartrato de Potasio ($C_4H_5O_6K$)	100 g.
Alumbre sódico ($NaAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$)	100 g.
Cloruro de estaño (II) fundido ($SnCl_2$)	24 g.
Agua	100 g.

Bitartrato de Potasio ($C_4H_5O_6K$)	100 g.
Cloruro de estaño (II) ($SnCl_2$)	25 g.
Agua	10 l.

El cinc se cobriza en una solución de $CuCl$ disuelto en amoníaco líquido, la cual se filtra para que dé una solución transparente antes de introducir en ella las piezas totalmente desengrasadas.

2.7.2. Recubrimientos de cobre por electrodeposición.

Cobrizado electrolítico.

Los recubrimientos electrolíticos de cobre pue de producirse tanto con soluciones ácidas como con soluciones básicas por ejemplo: las de cianuro potásico.

El baño de cobre a base de cianuro, ofrece la ventaja de poder cobrizar con él cualquier metal y para la obtención de un buen recubrimiento cúprico. Se debe tener en cuenta que partiendo de diferentes baños siempre se obtendrán estructuras metálicas distintas. Sin embargo los recubrimientos a base de cianuro son más o menos duros y frágiles, pues la dureza está determinada por el contenido metálico y de cianuro en la solución. Se acostumbra agregar sal de Rochelle para obtener las superficies brillantes.

Los baños de cianuro potásico exigen para su preparación los siguientes componentes:

Cianuro de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{CN})_2$)	25	g./l
Cianuro sódico (NaCN)	35	g./l
Cianuro potásico libre (KCN)	5	g./l
Hidróxido potásico (KOH)	7	g./l
Sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	0.45	g./l
Densidad de corriente (J)	6 a 7	amper/dm ²
Temperatura	60 ^o C	
pH	12	

Al aumentar el contenido de la sal metálica en la solución se obtiene una capa de cobre más fina y el aprovechamiento de la corriente aumenta, lográndose un espesor de recubrimiento mayor.

Las ventajas del baño de cobre con sal de Rochelle, -- han sido superadas por los baños cúpricos de cianuro de alto con

tenido metálico (50 g/l), menor cantidad libre, alto contenido de hidróxido potásico (ya que este aumenta la capacidad de dispersión), y también suelen agregarse abrillantadores y agentes humectantes. Estos baños trabajan en parte con un rendimiento eléctrico del 100%. Razón por la cual se les denomina "baño de alto rendimiento", donde se requiere para ellos, una temperatura elevada.

Cobrizado electrolítico (baño ácido).

Los dos componentes esenciales son: ácido sulfúrico y sulfato de cobre. La sal proporciona los iones del metal y el ácido sirve para reducir la resistividad, disminuir la concentración del ión metálico, aumentar la corrosión del ánodo y evitar la precipitación de sales básicas, cupreas y cúbicas. Las concentraciones del ácido y la sal están limitadas, ya que si se aumenta la del ácido sulfúrico, disminuye la solubilidad del sulfato de cobre debido al ión común; las variables que determinan la calidad del recubrimiento obtenido en un baño ácido son: la relación entre el contenido metálico y el contenido ácido, la densidad de corriente, la temperatura del baño y la agitación del mismo.

La fórmula típica para la preparación de un baño ácido de cobre requiere:

Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	100	g/l
Acido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado	10	g/l
Densidad de corriente (d)	2 a 10	Amperios/dm ²
Temperatura	10 C	

Una densidad de corriente muy elevada, provoca recubrimientos desleídos, manchados de negro, o incluso granulados; -- sin embargo esto puede también ser provocado por proporción insuficiente de ácido sulfúrico, si la densidad de corriente es normal.

III.- TRABAJO EXPERIMENTAL

3.0. Consideraciones generales

Teniendo en cuenta que el fin perseguido es la obtención de una rejilla de menor peso para un acumulador ácido; proponemos que ésta se puede lograr empleando un metal ligero recubierto con otro que le proporcionará la protección anticorrosiva adecuada. Los elementos seleccionados son: Aluminio como metal base y plomo depositado en la capa externa como elemento protector anticorrosivo.

Sin embargo, debido a la poca afinidad que existe entre el plomo y el aluminio o a la diferencia de potencial que tienen dichos elementos, prácticamente no es posible obtener un depósito directo de plomo sobre aluminio, por lo tanto es preciso emplear algún elemento metálico que pueda alearse o depositarse con, o sobre el aluminio. El elemento seleccionado como ligadura o unión intermetálica es el cinc, debido a que su potencial está muy cercano al del aluminio, y puede depositarse fácilmente asegurado de esta manera una primera capa del recubrimiento final.

El éxito que pueda lograrse al recubrir con un segundo elemento al metal base, depende fundamentalmente del elemento seleccionado para la unión intermetálica, así como de su depósito uniforme y un espesor adecuado.

Tomando en cuenta lo anterior, se depositaron hasta dos capas sucesivas de cinc sobre aluminio. En un primer caso se

logró mediante el empleo de un baño químico; en un segundo caso; después del recubrimiento se llevó a cabo otro por vía electroquímica con las características que más adelante se señalan.

En estas condiciones el recubrimiento con plomo es ahora posible. Sin embargo, considerando que el empleo que se le dará a la placa será el de una rejilla inmersa en un medio oxidante, y además la posibilidad de que el recubrimiento con plomo de la última capa quede un poco poroso; entonces el ácido en el cual va a estar inmersa la placa, reaccionaría con el cinc primeramente y después sobre el aluminio. En vista de esta dificultad y con el fin de minimizarla, se efectúa un segundo depósito de un segundo metal (cobre) pero ahora el recubrimiento será sobre el cinc, de tal manera que la actividad de esta segunda capa es mucho menor que la de estos metales internos y de esta forma les sirve de capa protectora.

Debemos considerar que el potencial de este segundo elemento (cobre), debe ser cercano al potencial del plomo, para que de esta manera se tenga un recubrimiento externo firme y uniforme. Cabe señalar que seleccionaremos el cobre como segundo elemento porque cumple con los requisitos anteriores; y además por ser abundante, económico y fácil de obtener en el mercado.

Puesto que trabajaremos fundamentalmente con el aluminio como metal base, debemos mencionar las dificultades más notorias que se presentaron, las que son inherentes tanto al método y las condiciones físico-químicas de operación, como a la naturaleza del elemento empleado.

Las rejillas de aluminio que se emplearon estan hechas de metal laminado el cual contiene usualmente una impregnación de aceite, que debe ser eliminado en el paso preliminar. Por otro lado los metales fundidos y aún los laminados presentan una estructura o aspecto poroso en la superficie, por lo que se les debe dar un tratamiento adecuado ya sea mecánico o químico hasta que adquiera la superficie la textura adecuada para llevar a cabo el recubrimiento.

Es muy difícil que un metal se obtenga con un 100% de pureza, las impurezas que se presentan generalmente son de otro metal; por ejemplo: en el aluminio, el silicio es el elemento que se encuentra frecuentemente como impureza éste es muy difícil de eliminar con ácidos oxidantes ordinarios, por lo que se recurre al empleo de ácido fluorhídrico (HF).

Por pequeño que sea el intervalo de tiempo transcurrido entre la fase de limpieza y la siguiente de inmersión en el baño electrolítico, siempre hay formación de una capa de óxido sobre la superficie de la pieza que la desactiva, de tal manera que se logra un depósito poco adherente o definitivamente no hay depósito. Además, la adherencia de un metal sobre la superficie de otros dependerá del grado de afinidad química entre ellos.

Lós puntos anteriormente expuestos, son solo una pequeña muestra del gran número de dificultades que se tienen que vencer cuando se trata de efectuar un recubrimiento metálico; sabemos de los intentos que se han hecho para depositar metales sobre aluminio de manera satisfactoria, lograr esto, implica supe-

rar las dificultades que presenta el aluminio en sí, así como también aquellas que son inherentes al proceso; algunas de estas dificultades que consideramos como las más importantes, se mencionan a continuación:

1) Formación y presencia de una película de óxido sobre la superficie de la placa que impide la adherencia del depósito.

2) Presencia de picaduras o raspaduras en la superficie del aluminio lo que ocasiona que el metal siga reaccionando con la solución remanente que ahí queda después de haber sido extraído del baño.

3) Presencia de impurezas en el aluminio, generalmente otros elementos, siendo el silicio el más común.

4) Elevado potencial de oxidación del aluminio en la serie electromotriz de los elementos, lo cual implica que haya poca afinidad entre este metal y el elemento a depositarse.

5) Resistencia del aluminio a alearse con el elemento a depositar.

6) Ataque por los componentes del baño (ácido ó básico) y de las sustancias que intervienen sobre el aluminio, debido a la alta actividad de éste.

7) Establecer el voltaje e intensidad de corriente adecuadas.

8) La separación de los electrodos, así como también su tamaño y número.

9) La temperatura y el tipo de agitación del baño.

10) Presencia de gas (aire) en los intersticios del metal base o del elemento que se intenta depositar, esto provoca la formación de pilas internas.

11) Diferencias en los coeficientes de dilatación entre el aluminio y el metal depositado, esto provoca cuarteaduras en el depósito y poca adherencia.

12) Obtención de la tensión superficial adecuada del metal depositante en estado líquido.

13) El control de la temperatura óptima de deposición para lograr un recubrimiento más uniforme.

14) Debemos señalar también la fuerte adherencia de la película de óxido sobre la superficie del aluminio, la gran rapidez y facilidad con la que se reoxida y la facilidad de reacción con los baños de recubrimiento. Otra dificultad radica en los diferentes tipos de aleaciones cuando se desconoce su composición real, y por lo tanto, el tratamiento especial que se requiere para lograr un depósito adecuado.

Las hipótesis de todo trabajo experimental deben ser sometidos a pruebas prácticas, como a las que han de enfrentarse realmente los resultados de este trabajo. Las pruebas pueden ser de servicio químico, eléctrico, electroquímico, mecánico, o ambos a la vez. Para la rejilla de acumulador que deseamos obtener, consideramos que la prueba de corrosión o química no basta para decir si se ha tenido éxito o que cumple con todos los requisi--

tos de operación; deben ser por lo tanto practicados necesariamente los ensayos mecánicos que someten al recubrimiento metálico a pruebas de dureza, efectos de distorsión, deformación, adherencia, etc., ya que el empleo de las rejillas se hace bajo condiciones extremas y cualquier falla puede ocasionar resultados desastrosos.

Por lo tanto, son dos las pruebas que deben pasar los depósitos metálicos no ferrosos sobre aluminio; la prueba mecánica y la prueba de corrosión.

El trabajo experimental comprendió cuatro etapas que a través de un proceso y en orden cronológico fueron:

I) Preparación de la superficie del aluminio (metal base) que consiste de varios pasos que se pueden resumir de la siguiente manera:

- a) Desengrasado (eliminación de grasa y polvo).
- b) Decapado (eliminación de la capa de óxido).
- c) Mordentado (provocar cierta rugosidad para obtener buena adherencia).

II) Cincado, (deposición del cinc metálico sobre la placa de aluminio, se practicaron varias modalidades.

III) Cobrizado electrolítico. (depósito de cobre sobre el depósito anterior).

- a) Baño ácido (al sulfato).
- b) Baño alcalino
- c) Baño alcalino modificado.

IV) Recubrimiento con plomo por inmersión en caliente, empleando una aleación de Pb-Sn-Sb fundido.

3.1. Preparación de la superficie metálica del aluminio.

Se considera que uno de los aspectos primordiales para el logro de un depósito adecuado es la preparación de la superficie a recubrir; en este punto se puso especial énfasis y se desarrolló de la siguiente manera:

Aún cuando el aluminio aparentemente estaba exento de grasa y polvo, vimos la conveniencia de efectuar previamente un desengrasado, el cual, según varios autores (Heiman, Silman, --- etc.) (5) se logra empleando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1N a 2N, en la cual se sumerge la rejilla de aluminio durante 5 minutos aproximadamente; hecho esto y después de un enjuague minucioso con agua, se pasa a una solución de ácido fluorhídrico (HF) 0.5N (esta normalidad puede ser un poco mayor).

El objeto de emplear ácido fluorhídrico (HF) es quitar el residuo de grasa que no alcanza a eliminar la sosa (NaOH) y producir al mismo tiempo un decapado, o sea que elimina la capa de óxido que se forma sobre la superficie del aluminio, también el ácido fluorhídrico ayuda a eliminar impurezas metálicas como el silicio (Si) que se encuentra siempre presente en este metal. El tiempo de inmersión es aproximadamente de 2 a 3 minutos. También proporciona cierto grado de rugosidad, desea-

ble para lograr una buena adherencia del recubrimiento; después se enjuaga con abundante agua y se pasa posteriormente la placa a un tratamiento con ácido nítrico (HNO_3) al 70% en volumen; durante un tiempo de 3 a 5 minutos con objeto de remover la capa residual de óxido; por último se enjuaga perfectamente con agua y se coloca en un recipiente que contenga algún antioxidante con el fin de minimizar su oxidación, evitando el contacto directo de la placa con el oxígeno del aire; para esto se puede emplear, gasolina, alcohol, éter y aún agua simple (para tiempos cortos; hasta 10 min).

Las formulaciones y condiciones de operación de los baños empleados son las que enseguida se mencionan:

a) Baño para desengrasado.

Hidróxido de sodio (NaOH)	45	g/l = 1.11 N
Tiempo (t)	5	min
Temperatura ambiente (T)	25	°C

b) Enjuagado con H_2O

c) Empleo del baño del ácido fluorhídrico (HF) para de capar y remover totalmente la grasa residual produciendo un mordentado.

Baño de ácido fluorhídrico:

Acido fluorhídrico (HF)	10	g/l = 0.5 N
Tiempo (t)	2 u 3	min
Temperatura ambiente (T)	25	°C

d) Enjuagado con agua

e) Remoción de la película residual de óxido, con HNO_3

Baño:

Acido nítrico (HNO_3), densidad= 1.42 g/cm^3	70% en vol
Tiempo (t)	2 a 3 min
Temperatura (T) ambiente	25°C

f) Enjuagado con abundante agua

g) Empleo inmediato del baño de cinc (químico ó electroquímico) para no dar tiempo a que el aluminio se oxide, o bien se mantiene la rejilla en un medio que impida su contacto con el oxígeno del aire; para esto se puede emplear agua, alcohol, gasolina, éter, etc.

3.2 Recubrimiento del aluminio con cinc mediante diversos métodos.

3.2.0. Baño Químico al cincato (alcalino).

Una vez limpia la superficie de la placa de aluminio, se introduce en una solución básica de cinc (llamado también baño al cincato) apareciendo de inmediato una coloración gris claro sobre la rejilla, lo que evidencia su depósito.

El baño empleado tiene la siguiente composición:

Hidróxido de sodio (NaOH)	524	g/l
Oxido de cinc (ZnO)	97.36	g/l
Cloruro Férrico (FeCl_3) cristales	0.97	g/l
Sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	9.7	g/l
Tiempo de inmersión (t)	30	seg
Temperatura (T) ambiente	25	$^\circ\text{C}$

Después de la inmersión, y antes de pasar a cualquier tratamiento posterior, se enjuaga la placa con abundante agua - hasta estar segura de que no hay vestigios de la solución en la superficie de la pieza; con el fin de evitar que reaccione -- con el metal base cuando se ha logrado esta primera capa de recubrimiento depositada químicamente.

Las variables que definen el proceso y que principalmente fueron controladas son las especificadas en el punto anterior; no existiendo para este proceso agitación mecánica. Con inmersiones sucesivas o aumentando el tiempo de inmersión se pudo lograr un depósito de mayor espesor. Una de las ventajas de este proceso es que la concentración del cianuro libre en la solución, disminuye paulatinamente a medida que el proceso de inmersión continúa o que se repite sucesivamente; para evitar esto, se debe agregar al baño un volumen de solución de cianuro equivalente al cianuro depositado, de otra manera debe aumentarse el tiempo de inmersión lo cual resulta más difícil de controlar. El depósito obtenido fué de un color gris blanco al inicio, más o menos uniforme en la superficie de la placa, cuando comienza la aparición de cianuro cristalizado para un tiempo mayor que el establecido en el baño, este hecho provoca un tipo de adherencia al depósito a la vez que menor adherencia.

Para estar segura de si el recubrimiento es aceptable o no, se hicieron algunas pruebas de tipo mecánico, tales como resistencia al rayado (dureza) y adherencia fundamentalmente. Se concluye que es un recubrimiento aceptable cuando al ser restregado con la mano se desprende masas blancas y en algunos casos basta con el chorro del agua.

Debido al elevado potencial de oxidación del aluminio en la serie electromotriz, la rejilla reacciona de inmediato con la solución en la cual se encuentra, de tal manera que forma un compuesto que puede ser un aluminato o un hidróxido, esto debido a la tendencia tan alta que presenta el aluminio de pasar a solución cuando está en su estado basal. Pero por otro lado, como el potencial de cinc es de -0.76 volts y el del aluminio --- de -1.33 volts el cinc es desplazado del compuesto presente en la solución (cincato) por el aluminio dando esto origen a la for ción de un aluminato en la solución ; el ión cinc libre tiende a depositarse en la superficie de la placa de aluminio, pero éste continua e incensantemente tiende a pasar a la solución, lo cual hace que el cinc se reduzca muy cerca de la superficie de placa, pero sobre la capa del compuesto formado por el aluminio al reac cionar con la solución, dando esto como resultado que la capa -- del cinc depositado se adhiera con poca firmeza.

Debido a la reactividad del aluminio con la solución -- el recubrimiento presenta ligeramente algunas picaduras. No obstante estas observaciones se decidió efectuar un segundo depósi- to también de cinc, sobre esta primera capa empleando ahora un -- método electroquímico, se pensó que así se daría mayor consisten- cia al recubrimiento al mismo tiempo que se intentó lograr un ma- yor espesor y garantizar de esta manera un depósito más unifor-- me, ya que una capa uniforme y adherente es condición necesaria, pero no suficiente, para lograr el depósito de un segundo metal- (Cu) adecuadamente.

3.2.1. Método electroquímico de cincado.

Este método es diferente de aquél en que simplemente se sumergen las piezas en la solución, ya que en este caso, se llevan a cabo reacciones químicas de oxidación reducción provocadas por la diferencia de potencial entre los electrodos, de tal manera que, al obtenerse el potencial adecuado se efectúa la reducción del cinc sobre el aluminio, el cual se comporta como cátodo en el sistema; esta manera de obtener depósitos metálicos es otra alternativa que puede proporcionar mejores resultados. En particular se experimentó con dos tipos de soluciones cuyas variables son diferentes y que se especifican a continuación en los baños respectivos.

Se hicieron varias pruebas en las que se manejaron básicamente tres variables que son: voltaje, intensidad de corriente y tiempo; hacemos la aclaración de que los datos presentados en la tabla (1) no son los únicos efectuados, sino los que dieron mejor resultado.

Una de las soluciones empleadas para efectuar el cincado electrolítico tiene la siguiente composición:

Hidróxido de sodio (NaOH)	102	g.
Oxido de cinc (ZnO)	9	g.
Agua (H ₂ O)	500	ml
Densidad de corriente (J)	1-5	Amper /dm ²
Temperatura (T)	25°C	(ambiente)
Tiempo (t)	10	min

Los resultados obtenidos son los que se muestran en la siguiente tabla.

TABLA I

Número de Placa	Metal de positado	E (volts)	J $\frac{\text{Amper}}{\text{placa}}$	Tiempo (min)	Observaciones del recubrimiento.
1	Zn/Al	2.0	0.25	10	Depósito uniforme, color gris claro sin picaduras excepto las producidas en el aluminio durante el desengrasado; depósito muy adherente.
2	Zn/Al	2.5	0.65	10	Depósito uniforme sin picaduras, excepto las que tenía el aluminio como resultado del desengrasado, un poco más subido de tono que el anterior y a la vez duro, depósito adherente.
3	Zn/Al	3.0	0.8	10	Depósito uniforme de color gris en la mayor parte de la placa; en la periferia se obtuvo un color más oscuro que en el centro, este hecho fué más notorio en las esquinas y aristas, no hubo picaduras, el depósito es adherente.

Número de Placa	Metal de positado	E (volts)	J Amper placa	Tiempo (min)	Observaciones del recubrimiento.
4	Zn/Al	3.5	1.0	10	Depósito no uniforme - color gris, de tono -- más oscuro que los ca-- sos anteriores, sobre-- todo en la periferia y particularmente en las esquinas, no hubo pica-- duras, el recubrimien-- to es adherente.
5	Zn/Al	4.0	1.2	10	Recubrimiento no uni-- forme, el color del -- depósito es similar -- al anterior, la abun-- dancia de los crista-- les de cinc fué mucho-- mayor que en los ca-- sos anteriores, prin-- cipalmente en las es-- quinas y periferia de-- la placa donde también se observó un color -- más oscuro, no hubo -- picaduras, depósito en parte adherente.
6	Zn/Al	5.0	1.5	10	Recubrimiento no uni-- forme depósito gris -- oscuro tanto en la pe-- riferia como en el cen-- tro, aunque más notc-- rio en las aristas y - esquinas de la placa, - no hubo picaduras; ae-- posito poco adherente.

Número de placa	Metal de positado	E (volts)	J <u>Amper</u> placa	Tiempo (min)	Observaciones del recubrimiento.
7	Zn/Al	9.0	1.86	10	Recubrimiento casi uniforme, la placa adquirió un color gris muy oscuro en casi toda la superficie, es muy notoria la gran cantidad de granos metálicos gruesos tanto en la periferia como en el centro, no se observan picaduras depósito muy poco adherente.

Analisis de los resultados.

Básicamente las variables implicadas son las que se muestran en la tabla I, sin embargo implícitamente existen otras variables que también influyen en el proceso, tales como: tipo de baño, agitación, presión, cantidad de metal depositado, etc. El tipo de baño, metal depositante y depositado, tiempo y presión, son algunas de las variables que mantienen un valor constante. El espesor del recubrimiento es función de la cantidad de cinc depositado y éste a su vez es función de la corriente eléctrica que pasa a través de la solución, de acuerdo a la Ley de Faraday, (5). Entonces, en cuanto el voltaje e intensidad de corriente sobrepasan un cierto valor se generan gran cantidad de cristales de cinc sobre la superficie de la placa; provocan el tono oscuro del recubrimiento. Es decir, existe un límite en el valor de la

densidad de corriente que pasa a través del baño, arriba del cual el depósito se vuelve rugoso e inclusive puede ser esponjoso y quemado. Esto se debe a un aumento en el tamaño del cristal metálico depositado o de la presencia de sales básicas. Generalmente son las esquinas y aristas donde se localizan las mayores concentraciones de cristales de cinc, dado que ahí se localizan las zonas más oscuras; esto es indicativo de que la densidad de corriente es mayor en las puntas y en la periferia de la rejilla, (por consiguiente es allí donde hay mayor depósito de cinc cristalizado en el mismo lapso de tiempo). La cantidad y tamaño de los cristales de cinc aumenta conforme la densidad de corriente se eleva. El potencial electroquímico del cinc tiene un valor cercano al del aluminio, químicamente esto produce una gran afinidad entre ellos lo que en la práctica es corroborado al obtenerse el recubrimiento.

Los mejores resultados se obtienen cuando el voltaje tiene un valor comprendido entre 2 y 3 volts y una densidad de corriente de 0.25 a 0.3 Amperes/placa.

3.2.2. Modificación al método químico de cincado.
(Empleando energía eléctrica).

En este proceso las condiciones de operación y la composición del electrolito empleado son las siguientes:

Hidróxido de sodio (NaOH)	500	g/l
Oxido de cinc (ZnO)	100	g/l
Cloruro Férrico (III) (FeCl ₃)	1	g/l
Sal de Rochelle (KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O)	10	g/l
Tiempo (t)	2	min
Densidad de corriente (J)	1 a 3.5	<u>Amper</u> <u>placa</u>
Potencial (E)	10	Volts
Entrada de corriente	40	W

Como puede verse la constitución de este baño es idéntica a la empleada en el cincado químico. La modificación consiste en que se disminuye en 0.6 moles la presencia de sosa y se aumenta en 0.3 moles la de óxido de cinc, también hay aumento de 0.0022 moles de cloruro de fierro (III), pero fundamentalmente la diferencia radica en el empleo de energía eléctrica en el proceso de recubrimiento, ya que originalmente es empleado por varios autores como baño típico del cincado químico.

En la tabla II se presentaron los resultados obtenidos con la modificación del método químico de cincado.

TABLA II

Número de placa	Metal-deposito.	E (volts)	J Amper placa	t (min)	% de entrada de corriente	Observaciones del recubrimiento.
1	Zn/Al	15	3.5	2	80	Recubrimiento uniforme de un color gris-oscuro intenso; es notoria la gran cantidad de granos de cinc metálico depositados en toda la superficie, no se presentan picaduras, la adherencia casi no existe.
2	Zn/Al	13.5	1.5	3	70	Recubrimiento uniforme, color gris claro, el cinc cristaliza con granos más o menos finos en toda la superficie, no se observan picaduras, la capa de cinc presenta poca fuerza de unión.
3	Zn/Al	12	1.3	10	60	Depósito uniforme, color gris claro en el centro y un tono más oscuro en la periferia siendo ahí justamente donde se ubica el cinc cristalizado, no existen picaduras y el recubrimiento presenta poca consistencia.

Número de placa	Metal de deposi- tado.	E (volts)	J <u>Amper</u> placa	t (min)	% de en- trada de corriente	Observaciones del recubrimiento.
4	Zn/Al	10	1.2	3	40	La capa de cinc se distribuye uniformemente en la superficie color gris claro, el cinc cristaliza finamente en toda el área, escoriaciones y picaduras no se observan, la adherencia es -- aceptable.
5	Zn/Al	10	1.0	2	40	El depósito de cinc es uniforme, color gris claro, ausencia de cristales de cinc metálico tanto en la periferia como en el centro, -- sin picaduras, el -- recubrimiento es -- más duro y adherente.

Análisis de los resultados.

Con el baño químico modificado se efectúan varios depósitos a diferentes voltajes y densidades de corriente resultando que, a medida que estas variables disminuyen de valor, desaparece el color oscuro de la placa tanto en la periferia como en el centro-

al mismo tiempo que la formación de cristales, estos fueran más - finos cada vez hasta llegar a la desaparición total, quedando al final un depósito de cinc uniforme de color gris claro; el indica tivo de que la densidad de corriente es muy alta en la periferia, en que es ahí donde aparece el color oscuro debido al depósito-- de cinc metálico en gran cantidad, como para dar lugar a la cris- talización. La densidad de corriente influye sobre el tamaño de - grano del metal depositado de manera que, se puede establecer que un aumento en la densidad de corriente engrosa el grano del metal depositado cuando se emplean soluciones básicas y que con ampera- jes demasiado elevados se implica el riesgo de obtener capas obs- curas a la vez que sin consistencia y posibles escoriaciones.

La densidad de corriente varía de acuerdo al conjunto - de condiciones del baño empleado; un aumento en la concentración- de la solución electrolítica permite elevar la densidad de co---- rriente, especialmente si éste aumento de concentración se combi- na con la elevación de la temperatura y agitación del baño. Otros factores, como la adición de sustancias extrañas, también influ- yen en mayor o menor cantidad. La adición de estas sustancias -- tiene como finalidad aportar mejores condiciones de operación y/o para obtener mejores recubrimientos, la función de tales substan- cias puede consistir en: aumentar o disminuir la conductividad -- eléctrica de la solución, afinar o engrosar el tamaño de grano -- del metal depositado, facilitar la corrosión del ánodo, provocar- brillantez u opacidad al recubrimiento, etc.

Un ejemplo de lo anterior es que las sustancias que -- presentan una fuerte disociación electrolítica en medio acuoso -

aumentan la conductividad eléctrica, siendo el caso del ácido nítrico, ácido sulfúrico, etc; así mismo las soluciones débilmente-disociadas, como el ácido bórico; ácido acético, etc., disminuyen la conductividad eléctrica de la solución. Ciertas sustancias como la sal de Rochelle se emplean para producir brillantez en el depósito.

Debe tomarse en cuenta si las piezas cincadas han de sufrir más tarde algún tratamiento mecánico u otro para el acabado; si es éste el caso, deben conseguirse recubrimientos pobres en hidrógeno, lo cual sólo se consigue con baños alcalinos a baja densidad de corriente, ya que estos favorecen un recubrimiento mucho más adherente, uniforme y duro al mismo tiempo. La dificultad radica en que al desprenderse hidrógeno en el cátodo puede quedar ocluido en el depósito, o como un recubrimiento esponjoso y frágil.

Considerando la serie electromotriz se observa que el potencial normal del cinc es 0.76 volts más negativo que el del hidrógeno; es decir, que el hidrógeno se descarga con mayor facilidad que el cinc, razón por la cual es muy difícil depositar cinc, por lo menos con una buena eficiencia catódica a partir de soluciones ácidas a no ser que se emplee un alto sobre voltaje de hidrógeno con respecto al cinc.

Los mejores resultados se obtuvieron cuando el voltaje tiene un valor de 10 volts, una densidad de corriente de 1 amper/placa y 40% de entrada de corriente.

3.3. Cobrizado electroquímico

A las placas de aluminio recubiertas con cinc, de acuerdo a las condiciones seleccionadas en la tabla anterior, se les practicó un cobrizado por vía electroquímica, empleando soluciones ácidas y alcalinas con el fin de recabar datos objetivos y disponer de los elementos necesarios para su contrastación. Sobre esta última capa de cobre debe depositarse una capa de plomo o de aleación Pb-Sb-Sn que proteja a la rejilla en su conjunto de la oxidación a la que estará expuesta en su aplicación.

Los baños seleccionados son los que la literatura reporta como los más adecuados, tanto por la facilidad de preparación como de operación, a la vez que se obtienen resultados aceptables en la calidad del recubrimiento.

El electrolito ácido se reporta con las siguientes especificaciones.

3.3.1. Solución A (ácida)

Baño ácido

Sulfato de cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	125	g
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	20.33	ml
Agua (H_2O)	500	ml
Temperatura (T)	25 ^o C	(ambiente)
Densidad de corriente (J)	1-10	Amper/dm ²
	0.3-3	Amper/pla cm ²
Tiempo (t)	10	min

Se hicieron varias pruebas a diferentes voltajes y densidad de corriente; a baja densidad de corriente hubo formación de pequeñas manchas como de óxido, estas manchas desaparecieron a medida que la densidad de corriente aumentó, lograndose a la vez un depósito más uniforme, el recubrimiento fué color salmón-brillante.

Sin embargo, cuando se emplearon densidades de corriente del orden de 0.9 amper/placa se formaron pequeñas ámpulas, -- las cuales fueron más pronunciadas en la medida que la densidad de corriente se hace mayor, fuera de esto, el depósito es uniforme. El problema aquí, es eliminar la formación de manchas a baja densidad de corriente y la de ámpulas a densidades de corriente elevadas. Otro efecto que se presenta es a causa de la acidez, -- debido a la cual, el cinc de la placa reacciona con la solución formando una capa negra de sulfato de cinc ($ZnSO_4$) sobre superficie, la cual es muy poco adherente e impide un depósito de cobre firme.

Los efectos señalados están intimamente relacionados y se trató de solucionarlos introduciendo el cátodo ya electrizado a la solución, para evitar reacciones en los electrodos que no sean las de electrodeposición, razón por la cual es probable que se obtenga poca adherencia de depósito y la formación de ámpulas; el cinc es un elemento que tiene mayor potencial de oxidación -- que el cobre, debido a lo cual cuando se pone en contacto con la solución se oxida de inmediato, desprendiendo hidrógeno y provocando un flujo de iones cinc hacia la solución y desplazando de esta manera a los iones cobre que ahí se encuentran. Debido a la diferencia de potencial que se establece entre la solución y la

rejilla, hay una orientación de los iones cobre hacia la superficie del cinc donde se depositan en forma de cobre esponjoso poco adherente, pero como en la solución hay ácido sulfúrico libre, -- éste reacciona con el cinc metálico desprendiendo hidrógeno y formando una capa de sulfato de cinc sobre la superficie, la cual impide la adherencia del cobre; de manera que cuando se cierra el circuito externo la tensión aplicada obliga a los iones cobre a depositarse en mayor abundancia, pero sobre la capa de cobre esponjoso y poco adherente que se produce cuando no ha pasado aún energía eléctrica por la solución. Además, puede suceder que parte del hidrógeno desprendido quede ocluido entre la superficie de la rejilla y la capa de cobre depositado, esto debido a que el ácido residual sobre la superficie de la placa continúa reaccionando con el cinc, dando lugar a la poca adherencia que se obtiene y a la formación de ámpulas. La polarización que se produce en los electrodos es determinante en el depósito, esta polarización se da por la lentitud con la cual se lleva a cabo el proceso debido a que los iones cobre al depositarse tienen que atravesar la capa de difusión en la interfase, y para hacerlo, tienen que viajar a una velocidad mínima determinada la cual debe propiciar la tensión externa que se aplica a la solución.

Por otro lado, la tendencia del cinc a pasar a solución aumenta paulatinamente la concentración de éste en la interfase -- (capa de difusión) provoca dese un efecto de polarización por concentración. Al introducir a la solución los electrodos ya conectados a la fuente de poder, lo que realmente se está haciendo es no dar tiempo a que se lleven a cabo reacciones secundarias entre los electrodos y la solución, evitando la formación de productos-

(H_2 , $ZnSO_4$, etc), que impiden la total adherencia del depósito, al mismo tiempo se suministra a los iones cobre la velocidad adecuada para disminuir la polarización y aumentar la probabilidad de obtener un buen recubrimiento. También debemos considerar que el ácido libre (no disociado) presente en la solución funciona como agente despolarizante, por lo que debe garantizarse una cantidad adecuada de él.

Podemos resumir los resultados obtenidos, de la siguiente manera.

Con baja densidad de corriente (0.25 amper/placa el recubrimiento no es adherente y presenta manchas y escoriaciones. - A elevada densidad de corriente el recubrimiento presenta ámpulas y escoriaciones; si se introducen a la solución los electrodos -- conectados a la fuente de poder se obtienen excelentes resultados. Con voltaje adecuado se eliminan las manchas y ámpulas lograndose además, un espesor aceptable. Es conveniente señalar que los baños ácidos al sulfato no son recomendables para las aplicaciones de cobre sobre cinc o sobre otros metales situados por arriba del cinc en la tabla electromotriz, o cercano a este potencial; puesto que se obtienen recubrimientos esponjosos y sin adherencia, según se explicó anteriormente.

3.3.1. Solución B (básica)

Una vez que hemos verificado que las soluciones ácidas son inadecuadas para esta clase de recubrimiento en particular, pensamos en la opción que nos brindan las soluciones alcalinas - de las cuales las cianuradas proporcionan los mejores resultados. (5) Una de las variantes de este tipo de baños es la siguiente:

Cianuro de cobre (I) (CuCN)	39.3 g/l
Cianuro de sodio (NaCN)	46.4 g/l
Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	28.6 g/l
Sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	57.2 g/l
pH	9-10.5
Densidad de corriente (J)	2.5 Amper/dm ²
Tiempo (t)	5 min

DATOS DE LA SOLUCION B (ALCALINA)

Experi- mento.	Metal depo- sitado	E (Volts)	J <u>Amper</u> placa	t (min)	Anodos	Observaciones del- recubrimiento.
1	Cu/Zn	10	0.6	5	Zn	Se emplearon dos - ánodos de cinc, en apariciencia el co- breado que se ob- tiene es uniforme- en cuanto a la co- loración, siendo - ésta de color sal- món claro y bri- llante; no se pre- sentaron picaduras ni hubo formación- de granos metáli- cos, aunque al en- juagar la placa, - la adherencia no - fué la deseable y- dió la impresión - de un recubrimien- to tenue.
2	Cu/Zn	10	0.6	5	Cu	Los ánodos que se- emplearon fueron - de cobre, se obtie- ne un recubrimien- to sin picaduras - ni manchas y uni- forme, de color -- salmón de tono un- poco más intenso - que el anterior pe- ro sin brillo; la- consistencia del - recubrimiento es - buena, pero la ca- pa es tenue.

Experi- mento.	Metal depo- sitado	E (Volts)	J <u>Amper</u> placa	t (min)	Anodos	Observaciones del - recubrimiento.
3	Cu/Zn	10	0.6	5	Cu/Zn	En estos experimen- tos se emplearon un ánodo de cobre y o- tro de cinc; el re- cubrimiento es sin- picaduras ni man- chas y uniforme de- color salmón obscu- ro, parecido al an- terior en uno de -- sus lados y el lado opuesto, en el que está frente al áno- do de cinc, el co- lor es salmón claro brillante, también- aquí se presenta el defecto del espesor, la adherencia es -- aceptable.
4	Cu/Al	10	0.7	5	Cu	Aquí el cobrizado - se efectúa directa- mente sobre la pla- ca de aluminio y se obtiene un recubri- miento más o menos- uniforme de color - salmón, no hay pica- duras, excepto las- que presenta el ali- uminio como resultan- te de su tratamien- to previo; en el en- juagado se mostró - la total carencia - de afinidad entre - los elementos emplea- dos (Al-Cu) despren- diéndose integramen- te el recubrimiento obtenido.

Empleando esta solución los mejores resultados se obtuvieron con un voltaje de 10 volts y una densidad de corriente de aproximadamente 2.7 amper/dm^2 (0.7 amper/placa) utilizando ánodos de cobre salvo en el experimento 4 debido a la poca afinidad entre los elementos involucrados. Si la experiencia se hace variando el voltaje, manteniéndolo constantes las otras variables, el tono de la coloración del depósito se oscurece ligeramente a medida que el voltaje aumenta; la cantidad de cobre depositado está en función de la tensión aplicada y de la distribución de carga en la placa, de aquí que, la uniformidad del recubrimiento desaparece en la medida que el voltaje es mayor agrupándose las partículas depositadas de tal manera que dan lugar a la formación de cristales, provocando de esta manera la variación en la coloración del recubrimiento, principalmente en las aristas y esquinas, este hecho indica la no uniformidad en el espesor de la capa depositada; si únicamente el tiempo se altera, a medida que éste transcurre es mayor la cantidad de cobre depositado solo que, a un tiempo dado empiezan a formarse partículas de cobre cristalizado, principalmente en las zonas de la placa de mayor densidad de carga. Este fenómeno es mucho más evidente en cuanto mayor es la diferencia de potencial entre las placas. Si la tensión aplicada es baja, se obtiene además, una fuerza de adhesión muy pequeña entre el cobre y el cinc, debido posiblemente a reacciones secundarias en la superficie del cátodo, impidiendo así los productos obtenidos, la adherencia cobre-cinc adecuada.

Las variables implicadas en este proceso son: tipo de baño, tipo de electrodos, tamaño de los electrodos, voltaje, intensidad de corriente, tiempo, temperatura, etc., aclaramos que -

no hubo agitación alguna.

Las deficiencias que en términos generales se presentaron son: La adherencia y el espesor del recubrimiento. Pensamos que las causas que pueden provocar estas fallas son:

- a) Voltaje no adecuado; e implícitamente la intensidad de corriente.
- b) Exceso o falta de cianuro libre en la solución.
- c) Baja concentración de la solución respecto al elemento a depositar.
- d) Superficie de los ánodos respecto al cátodo.
- e) Material de los ánodos.

El hecho de que traten de obtener dos depósitos sucesivos de metales diferentes sobre una placa de aluminio, es con el fin de que, sobre la última capa, se superponga otra de plomo o algunas de sus aleaciones. Es posible que logrado el cobrizado -- esta intención se vea materializada por el método de inmersión en caliente, que consiste en sumergir la placa en la solución de deplomo fundido; y que debido a la cercanía entre los potenciales -- del cobre y el plomo, queda recubierta con una película de aleación de plomo. Este proceso se presenta como alternativa debido -- al poco éxito tenido al tratar de depositar la aleación de plomo -- directamente sobre placas de aluminio, utilizando el mismo método de inmersión en caliente.

A reserva de explicar en su momento con mayor detalle -- el proceso de inmersión en caliente; en términos generales podemos decir que consiste en aplicar sobre la superficie de la placa, un fundente para eliminar la capa de óxido que se le hubiera-

formado y garantizar una capa de plomo firmemente adherida y después introducir la placa en la aleación de plomo previamente fundida.

En todos los casos, para las placas cobrizadas con la solución B, se presentaron los siguientes hechos:

- a) Hay adherencia entre la capa de cobre y plomo.
- b) Se presentan resquicios y cuarteaduras.
- c) En algunas zonas se levanta y desprende la capa de cinc y plomo a manera de cáscara.
- d) La capa de cinc sobre aluminio queda intacta en la mayoría de los casos.
- e) Estando la placa dentro del baño fundido, se forman bolsas o ámpulas en la superficie.

Estas evidencias demuestran la poca fuerza con la cual el cobre se une al cinc por un lado, y por otro, que la presencia de cuarteaduras posiblemente se deba al efecto que sobre el poco espesor de la película de cobre tienen los esfuerzos de dilatación y contracción por lo que, en lo subsecuente, los problemas que se tendrán que resolver son: La poca firmeza en la interfase de unión cinc-cobre y el lograr un recubrimiento de cobre de mayor espesor.

3.3.2. Solución C (básica)

Esta solución se diferencia de la anterior en que se emplean el cianuro y carbonato de potasio de los de sodio respec-

tivamente, según recomendación de Silman (5) lo cual garantiza mayor cantidad de cianuro libre en la solución. Este electrolito al igual que el anterior se empleo después del cincado, el procedimiento en general es el mismo; incluso se emplearon los mismos voltajes para cada prueba, esto con el fin de ver cual de los baños da el mejor resultado tanto en calidad de recubrimiento, como en cantidad.

La composición de la solución es la siguiente:

Cianuro de cobre (I) (CuCN)	28.6	g/l
Cianuro de potasio (KCN)	57.2	g/l
Carbonato de potasio (K_2CO_3)	42.7	g/l
Sal de Rochelle ($KNaC_4H_4O_4 \cdot 4H_2O$)	35.8	g/l
Densidad de corriente (J)	2.5-2.7	amper/dm ² (0.7 amper/placa)
pH	12.5	
Temperatura (T)	25 ^o C	(ambiente)
Tiempo (t)	10	min

DATOS DE LA SOLUCION C

Experi- mento.	Metal depo- sitado	E (Volts)	J Amper placa	t (min)	Anodos	Observaciones del recu- brimiento.
1	Cu/Zn	10	0.6	5	2 de Zn	Se emplearon a manera - de ánodos, dos láminas- de cinc de tamaño un po- co mayor que la placa a recubrir, obteniénaose un depósito un poco man- chado por uno de los la- dos, no presentó picadu- ras; el recubrimiento - de color salmón dió la- impresión de ser tenue- y un poco brillante con adherencia aceptable.
2	Cu/Zn	10	0.6	10	2 de Cu	Dos láminas de cobre -- aproximadamente del ta- maño que la placa a re- cubrir se emplearon co- mo ánodos, lograndose - un recubrimiento más -- uniforme que el ante--- rior, dando la impre--- sión de que la capa es- de mayor y sin picadu-- ras, de color rojo la- brillo mate; es buena - la firmeza de la unión- intermetálica.

Experi- mento.	Metal depo- sitado	E (Volts)	J Amper placa	t (min)	Anodos	Observaciones del recu- brimiento
3	Cu/Zn	10	0.7	10	<u>1 de Cu</u> <u>1 de Zn</u>	En este experimento se- hizo una combinación de los dos métodos anterio- res: un ánodo de cinc y otro de cobre de super- ficie un poco mayor que la del cátodo. El resul- tado es similar a los - casos anteriores, solo - que el área de la placa frente al ánodo de cinc adquirió un color sal- món, un poco más brillan- te.
4	Cu/Zn	10	0.7	10	1 de Cu	El depósito de cobre se hizo directamente sobre el cátodo, sin embar- go, al transcurrir el - tiempo, parte del cobre que ha sido deposita- do se "botó" aparecien- do en ambos lados de la placa (agujas y escoria- ciones de gran tamaño). El espesor del depósito es aceptable, pero la - adherencia es casi nula debido a la presencia de afinidad entre los meta- les mencionados.

Todas las determinaciones se hicieron a las mismas condiciones, manteniéndolo constante el amperaje, tiempo, voltaje, la temperatura del baño y la presión atmosférica; por otra parte, no hubo agitación del baño.

La cantidad de burbujas desprendidas fue casi la misma -- para todas las determinaciones y no en gran cantidad, de lo contrario indicaría exceso de cianuro libre o de corriente.

En los casos en que se emplearon ánodos de cobre apareció una coloración verdosa en la superficie, lo cual indica que en términos generales el baño trabaja normalmente; no hubo cambio en la coloración de la solución; si la solución toma un color verdoso esto indica que la superficie de los electrodos es pequeña respecto a la densidad de corriente o bien la falta de cianuro libre, -- por lo que se daría lugar a la formación de la sal cúprica.

Para estimar el espesor del recubrimiento por placa se -- determinó la cantidad de cobre depositado mediante la diferencia -- de masa de la placa antes del proceso y después del recubrimiento -- como se muestra a continuación.

# de placa	1	2	3	4
Masa antes del depósito (g).	4.830	4.725	4.904	4.953
Masa después del depósito (g).	4.88	4.835	4.973	5.067
Depósito/placa (g/placa).	0.05	0.110	0.069	0.119

Si suponemos que el efecto de puntas no es muy pronunciado y el recubrimiento se efectúa uniformemente, entonces el espesor del depósito está en función de la cantidad de cobre depositado en cada placa. En los casos 2 y 4, empleando ánodos de cobre, - la cantidad de cobre depositado es casi el doble que en los restantes, posiblemente debido a que la concentración de cobre en la solución tiende a mantenerse constante mediante ulteriores disoluciones de los ánodos, a medida que los iones cobre de la solución se depositan. La superficie de los ánodos de cobre debe ser un poco mayor que la superficie del cátodo para garantizar una mejor distribución de carga, así como un recubrimiento adherente en función de la velocidad iónica óptima, ya que, la trayectoria de los iones es mínima dado que el par cátodo-ánodo funciona a manera de condensador (). La separación de los electrodos es entre 2 y 3 cm, de manera que la velocidad de los iones sea la óptima y se evita su polarización.

En general el recubrimiento es uniforme, no hubo escoriaciones muy notorias, las pequeñísimas picaduras que aparecen son del aluminio producto de los tratamientos anteriores, se obtiene un depósito de color aceptable respecto a las soluciones empleadas anteriormente. En consecuencia los mejores resultados se obtienen empleando ánodos de cobre en ambos lados de la placa que hace las veces de cátodo, el recubrimiento obtenido es rojo ladrillo mate; ahora bien cuando se emplean ánodos de zinc el recubrimiento se hace más brillante.

La tensión entre los electrodos es de 10 volts con una densidad de corriente de 0.6 a 0.7 amper/placa aproximadamente - - (2.7 amper/dm²). Para aumentar la eficiencia del baño e impedir --

reacciones secundarias indeseables es conveniente introducir los - electrodos ya energizados a la solución; aún cuando el tiempo empleado es el doble que el utilizado en el baño (B) el espesor de - recubrimiento deja mucho que desear. La lentitud del recubrimiento posiblemente se deba a un gran exceso de cianuro libre o a la baja concentración del cobre en la solución.

3.3.3. Solución D (básica modificada)

Este electrolito se preparó considerando como referencia a la solución C dado que reporta resultados aceptables en lo general haciendola más concentrada y tomando en cuenta la recomendación de Silman (5) de que la presencia de cianuro libre en exceso, aumenta la probabilidad de lograr mejores resultados en la deposición.

Composición del baño:

Cianuro de cobre (I) (CuCN)	90	g/l
Cianuro de potasio (KCN)	106	g/l
Carbonato de potasio (K_2CO_3)	78	g/l
Cianuro de potasio (KCN) libre	8	g/l
Sal de Saiynette ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)	38	g/l
Densidad de corriente (J)	4.5	Amper/dm ²
Temperatura (T)	20	°C
Tiempo (t)	3	min
Entrada de corriente	80	%

Se puede observar, respecto a la composición del baño, - hay un incremento de aproximadamente de 0.6 moles/l para cada substancia; es decir la cantidad de cada sustancia aumenta en términos generales tres veces respecto a la solución C; pero en cambio, en esa misma proporción se reduce el tiempo de inmersión.

Al iniciar el trabajo con este electrolito el cobrizado- se realizó empleando un ánodo de cobre más o menos del mismo tama- ño que el cátodo, la separación entre los electrodos fué aproxima- damente entre 2-3 cm, por razones expuestas en la solución ante- rior (C).

En el proceso se presentó el hecho de que una de las ca- ras del cátodo daba un color salmón más brillante que la otra, de- bido a que no había una distribución uniforme de la densidad de -- carga en ambos lados de la placa.

En el lado de la placa que está frente al ánodo se produ- ce una menor polarización (formación de una resistencia interna) - que en el lado opuesto, dando como resultado que en este lado de - la placa haya una mayor densidad de corriente que a. el reverso, es- to provoca un depósito de cobre más abundante en el mismo lapso de tiempo. Entre menor sea la polarización menor marcada será la dife- rencia de distribución de carga en una área determinada originando se con esto un depósito de cobre de grano fino más uniforme. Entre más grande sea esta distribución de carga mayor será la polariza- ción por lo que la caída de potencial en el cátodo disminuye en -- las zonas opuestas al ánodo ocasionando un depósito de cobre de -- cristales más grandes (oscuros), por lo que a mayor densidad de- corriente menor será la polarización.

Para lograr que la distribución de la carga fuer" uniforme

en el cátodo se emplearon ánodos de cobre en ambos lados de la rejilla a recubrir, se hicieron pruebas a diferentes voltajes e intensidad de corriente obteniéndose las condiciones que a continuación se mencionan.

DATOS DE LA SOLUCION D

Número de placa	Metal de positado	E (volts)	J Amper placa	t (min)	% de entrada de Corriente	Observaciones del recubrimiento
1	Cu/Al-Zn	12	1.5	2	70	El recubrimiento presenta zonas oscuras en general concentradas en la periferia debido al depósito granular de cobre en esos puntos, dando origen a un depósito no uniforme; el color del recubrimiento tampoco es uniforme siendo en algunas zonas salmón mate y en las restantes (periferia) de tono más oscuro; el espesor del recubrimiento es tenue; al secar la placa del baño el cobre depositado se desprende fácilmente en forma de polvo de las zonas más oscuras y con mayor dificultad del resto de la placa; no se presentan picaduras o escoriaciones; algo similar ocurre en (2) salvo que al aumentar el tiempo también aumenta el espesor, ausencia casi total de adherencia.
2	Cu/Al-Zn	12	1.5	4	70	

Número de placa	Metal de positado	E (volts)	J Amper placa	t (min)	% de entrada de corriente	Observaciones del recubrimiento
3	Cu/Al-Zn	12	2.5	1	70	En este caso se presenta un recubrimiento con zonas ligeramente oscuras, pero aún el recubrimiento no es uniforme aunque disminuye la cantidad de granos metálicos; también disminuye el tamaño del grano mismo; el depósito es de color salmón claro mate. Se aprecia un espesor de recubrimiento similar a los casos anteriores; no se observan picaduras pero el recubrimiento es poco soluble.
4	Cu/Al-Zn	12	2.5	1.5	70	Las observaciones son casi idénticas que para el caso anterior, pero con la aclaración de que la uniformidad del recubrimiento aumenta un poco.
5	Cu/Al-Zn	12	3.5	1	70	Depósito color salmón un poco brillante; presencia de zonas oscuras en pequeña cantidad; una de las caras de la placa muestra un tono más oscuro en el centro; la formación de granos metálicos en esos puntos es fina y en pequeña cantidad, lo que hace al recubrimiento no uniforme; no se observan picaduras ni escoriaciones; la fuerza de adhesión no es aceptable.

Número de placa	Metal de <u>positado</u>	E (volts)	J <u>Amper</u> placa	t (min)	% de en- trada de corriente	Observaciones del recubrimiento
6	Cu/Al-Zn	12	4.5	1	70	Las anotaciones para este caso son similares que para el anterior, solo que al aumentar la densidad de corriente el color de recubrimiento aumenta un poco de tono y se hace también más brillante; así mismo las manchas tienden a disminuir; algo similar acontece en (7) en el cual se obtiene un recubrimiento más uniforme.
7	Cu/Al-Zn	12	4.5	1.5	70	
8	Cu/Al-Zn	14	1.5	1	70	Al aumentar el voltaje hay un notorio cambio en el color del recubrimiento, resultando un color salmón oscuro tendiendo al marrón; se nota un recubrimiento de mayor uniformidad; no presenta picaduras ni escoriaciones; la adherencia del recubrimiento deja mucho que desear.
9	Cu/Al-Zn	14	1.5	1	70	La diferencia con el experimento anterior es el porcentaje de energía que pasa por la solución; las observaciones son idénticas que para el experimento anterior, solo que el color del recubrimiento es un poco más claro.

Número de placa	Metal de positado	E (volts)	Amper placa	t (min)	% de entrada de corriente	Observaciones del recubrimiento
10	Cu/Al-Zn	14	2.5	3	80	Este recubrimiento ya es más uniforme que los anteriores, las zonas oscuras se presentan solamente en los bordes y esquinas; el color del recubrimiento es salmón mate un poco subido de tono; no se presentan picaduras; el recubrimiento se desprende al restregarlo con la yema del dedo en el chorro del agua; el espesor de la capa de recubrimiento es aceptable.
11	Cu/Al-Zn	14	4.5	0.5	80	Con estas condiciones de operación se obtiene un recubrimiento más uniforme que las anteriores; el color del depósito es un salmón rojizo; aún cuando uno de los lados es más claro; se nota un aumento en la adherencia; no existen picaduras.
12	Cu/Al-Zn	14	4.5	3	80	Al operar el baño con estas condiciones se obtiene que el recubrimiento logrado es totalmente uniforme ya que no se observa mancha alguna; el color del depósito es un rojo ladrillo en ambos lados de la placa; al aumentar el tiempo de inmersión se garantiza que el espesor de la capa depositada es mucho mayor que en los casos anteriores; no presenta picaduras o escoriaciones y la adherencia del recubrimiento es aceptable.

3. 4. Déposito de plomo.

3.4.0. Recubrimiento con alutín (inmersión en caliente).

Al inicio de la investigación se trató de depositar plomo sobre aluminio (Pb/Al) sin ningún resultado positivo; también se pensó recubrir mallas de latón (Cu-Zn) con plomo, pero al llevar a cabo esta idea, la aleación (Pb-Sn-Sb) fundida fluía libremente sobre la superficie de la rejilla de latón sin adherirse a ésta. Para evitar este hecho que perjudica la adherencia y la uniformidad del recubrimiento, se empleó una sustancia desoxidante (fundente) que colocamos por ambos lados de la superficie de la placa con el fin de lograr el depósito uniforme y adherente en toda la superficie de la placa.

Se pensó que otro método para recubrir aluminio completamente limpio (por métodos mencionados en la parte experimental), sería empleando una mezcla formada por partes iguales de aluminio y estaño (1 a 1) conocida con el nombre de alutín; sin embargo el recubrimiento no se logró directamente, debido a que en la superficie del aluminio se forma una capa de óxido, grasa y polvo que impide un depósito adecuado y adherente, para esto fué necesario emplear una capa de fundente en ambos lados de la placa de aluminio con la finalidad de:

- 1) Remover el depósito de óxidos, gases y otras impurezas.

- 2) Prevenir que la placa se oxide.
- 3) Asegurarse una fuerte adherencia en la rejilla de -- aluminio.

Con esto se obtuvo un recubrimiento uniforme y adherente sobre el metal base de la aleación (Al-Sn) ya que ésta fluye libremente sobre la superficie de la rejilla de aluminio debido al excelente poder humectante y capilaridad del alutín se obtuvo una superficie uniforme y poco porosa. Sin embargo se encontró que al efectuar el emplomado por inmersión en caliente la capa de alutín depositada se desprendía, quedando completamente al descubierto la placa de aluminio; se consideró por lo tanto que esto se debe a -- que el alutín tiene un punto de fusión más bajo (259°C) que la --- aleación (Pb-Sn-Sb) cuyo punto de fusión es 270°C .

3.4.1. Depósito de la aleación (Pb-Sn-Sb) por inmersión en caliente.

Este recubrimiento se hizo una vez que en la placa se -- había electrodepositado el cobre. Se emplearon placas que se cobriaron tanto en medio ácido como en baño alcalino. El resultado fué que al tratar de depositar la aleación (Pb-Sn-Sb) sobre la placa -- cobrizada en medio ácido, se formaron ampollas que provocaron el -- desprendimiento de la aleación junto con el recubrimiento del co-- bre y cinc; o sea que se desprendía totalmente el recubrimiento. -- Esto pudo deberse a:

- 1.- La temperatura demasiado elevada de la aleación fundida.
- 2.- Empleo del fundente no adecuado.
- 3.- La poca adherencia del cinc sobre el aluminio.
- 4.- La formación del óxidos sobre el metal base.

Con el empleo de placas cobrizadas en baño alcalino el resultado fué diferente, en este caso, se logró un depósito adherente de la aleación fundida aunque no uniforme como era de esperarse. Esto puede ser atribuído:

- 1.- A que la temperatura de liquidus no es adecuada.
- 2.- A que la aplicación del fundente no fué uniforme.
- 3.- A la formación de óxidos sobre el metal base.

Posteriormente se hicieron nuevas pruebas empleando ahora placas cobrizadas en baño alcalino y un fundente de la siguiente composición:

Cloruro de cinc (II) ($ZnCl_2$)	25 g
Cloruro de Amonio ($NH_4 Cl$)	2 g
Agua (H_2O)	10 g
Carbon activo	3 g
Grasa para lubricación de autos (amarilla)	65 g

El resultado en este caso fué mejor.

El tiempo de la inmersión debe ser mínima, de lo contrario se corre el peligro que el recubrimiento se "bota" debido a la formación de ámpulas; lo cual puede deberse a varias causas, pero fundamentalmente podríamos mencionar la formación de Al_2O_3 sobre la superficie de éste aunque también se puede deber a las propiedades mecánicas de las diferentes capas depositadas sobre el aluminio.

La cantidad del fundente debe ser tal que permite una buena protección antioxidante y que a la vez destruya la capa de óxido que se forma en la superficie de la rejilla. La temperatura de la aleación fundida también influye para lograr un recubrimiento uniforme.

El mejor recubrimiento se obtuvo cuando las condiciones de temperatura, poder humectante, capilaridad de la aleación fueron las óptimas y esto sucedió en un estado completamente líquido, o sea lo que se conoce como el "liquidus" de la aleación. En este estado la aleación fluye libremente sobre la superficie de la placa y por efecto de capilaridad la moja.

Cuando la temperatura es inferior a la temperatura del liquidus se obtiene un recubrimiento no uniforme, debido a que la placa está fría y la aleación no tiene la temperatura adecuada que le permita fluir sobre la superficie, sin embargo, la temperatura no debe ser muy alta respecto a la temperatura del liquidus ya que los elementos que forman la aleación, tienden a formar otros compuestos estables y a la vez se volatilizan. Por otro lado si la temperatura del baño es muy cercana al punto de fusión del aluminio, puede causar defectos en la forma de la rejilla al reblandecerse.

cerse ésta; también una elevada temperatura provoca una dilatación lineal y superficial muy desigual en las capas formadas por los elementos, aluminio, cinc, y cobre; provocando esto la formación de ámpulas y el desprendimiento total del depósito; por lo tanto las variables que deben controlarse estrictamente son: Fundamentalmente la temperatura del baño y el tiempo de inmersión.

Debemos aclarar que fueron seleccionadas un promedio de veinte rejillas cobrizadas, empleando los baños antes mencionados, para aplicarles el emplomado por inmersión en caliente de lo cuál se pudo observar:

El emplomado efectuado sobre rejillas cobrizadas en baños electroquímicos ácidos es poco adherente, se producen ámpulas, picaduras y cuarteaduras como consecuencia de la poca fuerza de unión de las capas internas, entre otros factores.

Los mejores resultados se obtienen cuando se emplean rejillas cobrizadas en baños básicos, sin embargo, se da un porcentaje muy alto (80%) en el cual se presentan en las capas metálicas - ámpulas, picaduras y cuarteaduras así como alteraciones en sus propiedades químicas (formación de óxidos), que son consecuencia de variables fisico-químicas no controladas adecuadamente tales como dilataciones, temperaturas del baño, afinidades etc., que impiden un depósito aceptable. Esto nos hace pensar que el método de inmersión en caliente para depositar la capa de plomo no es el adecuado, en todo caso, deben controlarse estrictamente ciertas variables fundamentales como la temperatura del liquidus de la aleación, el tiempo de inmersión, así como el empleo del fundente adecuado, entre otras.

También debemos mencionar que en todos los casos la capa de plomo depositada no fue uniforme; se depositó una cantidad mayor en los bordes de la rejilla así como en los bordes de las oquedades que soportan la pasta.

A cierto número de rejillas se les determinó la masa individual cuando la base de aluminio estaba libre de todo depósito, y después, al aplicar cada recubrimiento a fin de determinar la cantidad de elemento depositado en cada etapa, según se muestra en la siguiente tabla.

TABLA III

Tipo de rejilla	Masa gramos	Depósito Zn gramos	Depósito Cu gramos	Depósito Pb gramos	Número de hilera
Al	3.9	-	-	-	1
Zn/Al	4.11	0.21	-	-	2
Cu/Zn-Al	4.805	0.21	0.1	-	3
Pb/Cu-Zn-Al	7.85	0.21	0.1	0.87	4
Normal de plomo	19.3	-	-	-	5
Número de columna	1	2	3	4	

De la tabla anterior se ve que el elemento depositado en mayor cantidad es el plomo. Comparando las columnas 2 y 3 con la columna 4 observamos que el plomo se deposita en cantidad siete veces más alta que el cobre y aproximadamente tres veces mayor que -

el cinc, lo cual permite una excelente protección anticorrosiva.

Si observamos las hileras 4 y 5 en la columna 1, notamos que la rejilla normal de plomo es aproximadamente dos veces más pesada que la rejilla obtenida en base a la técnica del presente trabajo. Esta observación nos indica que la metodología desarrollada - en este trabajo puede tener su aplicación tecnológica en la elaboración de rejillas para acumulador ácido mucho más livianas que las que actualmente son utilizadas.

Sin embargo, considerando las dificultades presentadas, - se propone el empleo de otro método para depositar el plomo de la - última capa implementando un método electroquímico que permita un - depósito uniforme y adherente.

IV.

CONCLUSIONES

Para llegar a esta parte, conviene revisar de manera so-
bera el procedimiento seguido en la etapa experimental para ilus-
trar de mejor forma las conclusiones fundamentales a las que se --
llegó en este trabajo:

En primer término hubo que preparar la superficie metáli-
ca eliminando toda porción de grasa, polvo, yesca, rebaba, herrum-
bre y la capa de óxido inherente al metal que impida un depósito -
adecuado y adherente, así como la obtención de una superficie lim-
pia y libre de picaduras o rayas, estos problemas se resolvían me-
diante métodos de limpieza mecánica, química, y/o electroquímica y
procesos físico-mecánicos para el caso de rebabas, rayas, escorias
y otros casos.

Los elementos fundamentales en el trabajo fueron el alu-
minio como metal base y el plomo depositado en la capa externa co-
mo elemento anticorrosivo; por la poca afinidad que existe entre -
el aluminio y el plomo, no fué posible obtener un depósito directo
de plomo sobre aluminio, por lo que se empleó el cinc como unión -
intermetálica. Con el fin de evitar que se produzca una corrosión-
interna sobre el cinc, en primer término, y después sobre el alumi-
nio, en la medida que esta rejilla estará inmersa en un medio oxi-
dante (ácido) y, a su vez, eliminar los efectos que conllevaría la
posibilidad de que el recubrimiento con plomo de la última capa que
de un poco poroso, se resolvió llevar a cabo un depósito de cobre-
sobre el cinc. Lo anterior tuvo la ventaja de preservar la activi

dad de los materiales internos, en la medida que el potencial del cobre es cercano al del plomo por lo que se obtiene un recubrimiento firme y adherente.

En segundo término se procede al recubrimiento de la rejilla, el método seleccionado debe garantizar la formación de una capa adherente y homogénea; llevamos a la práctica el método electroquímico ya que el método químico proporciona poca adherencia. Para el proceso se debe definir lo siguiente: Concentración de la solución, cantidad del metal a depositar, tiempo de inmersión, temperatura, voltaje, intensidad de corriente a través de la solución, separación de los electrodos, tamaño de los electrodos (área), agitación, actividad de los elementos implicados, entre otras variables.

Se empleó una aleación Pb-Sn-Sb de tipo de imprenta y otra de Al-Sn al 50% para el último recubrimiento de la rejilla, sin embargo, las diferentes propiedades físicas de los elementos implicados en las capas interiores, tales como el coeficiente de dilatación, favorecen la formación de ampulas y agrietamientos lo que ocasiona un depósito no adherente; por otro lado, el recubrimiento por inmersión en caliente no es homogéneo. Posiblemente se obtengan mejores resultados si sobre la capa de cinc se deposita una aleación que en su composición contenga Zn-Al-Pb y sobre ésta se superponga otra capa de composición Sn-Sb-As-Cd-Pb.

Es fundamental señalar que la última capa de la rejilla, que es un recubrimiento de plomo, debe realizarse mediante un proceso electroquímico y no por inmersión en caliente ya que en este último caso se presentan serias dificultades para controlar la tem

peratura del liquidus de la aleación fundida, además de los arriba mencionados y otros.

De la tabla III de la parte experimental se deduce que - la masa de la rejilla de Al-Zn-Cu, obtenida por vía electroquímica y recubierta con plomo por inmersión en caliente, equivale aproximadamente la mitad de la masa de la rejilla normal de plomo, lo -- que demuestra que es factible el desarrollo tecnológico para obtener una rejilla más ligera que la normal de plomo para un acumulador ácido considerando las condiciones y experiencias de este trabajo, con la recomendación de que se emplee un método electroquímico para depositar el recubrimiento de plomo y garantizar de esta - manera adherencia y homogeneidad.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Raymond E. Kirle; Enciclopedia de la Tecnología Química, Tomos I, V, VII, XII. Editorial Tipográfica Hispano-Americana.
- 2.- Samuel Glastone; Tratado de Química Física. Editorial Aguilar.
- 3.- Sir Edward Thorpe; Enciclopedia de Química Industrial, Vol. I, Editorial Labor, S.A.
- 4.- Ya. Guerasimov, V. Dreving; Curso de Química Física, Tomo II, Editorial Mir Moscú. Pág. 542.
- 5.- William Blum; Principios de Galvanotécnica, Editorial Continental S.A.
- 6.- L. Arbellot; Manual Práctico de Recubrimientos Electrolíticos, Editorial Hispano-Europea, Barcelona Págs. 59-67.
- 7.- Enrique Villarreal Domínguez; Fuentes Electroquímicas de -- Corriente, Teoría y Práctica, Editorial Limusa, Wiley S.A. Pág. 47.
- 8.- Enrique Villarreal Domínguez, Silvia Bello; Electroquímica, -- Parte I, Editorial Edicol S. A. Págs. 23-43.
- 9.- George Wood Vinal, Acumuladores, Editorial Diana S. A. Pág. 1
- 10.- Gilbert W. Castellán; Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, S.A.
- 11.- B. E. Domaskin, O. A. Petri; Fundamento de la Electroquímica , Editorial Mir Moscú. Pág. 299.
- 12.- H. R. Clauser y R. Fabián, D. Peckner; Diccionario de Materiales y Procesos de Ingeniería; Editorial Labor S.A.
- 13.- Eugen Warner; Recubrimientos Metálicos por Vía Electrolítica y Química. Editorial Barcelona. Págs. 118-141.