

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



RECUBRIMIENTOS METALICOS SOBRE
MATERIALES NO CONDUCTORES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

PRESENTA

PABLO RAUL REYNOSO GRANADOS

M-42482



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	ESPERANZA SCHROEDER GUTIERREZ
VOCAL	IRMA AGUILERA-ORTIZ
SECRETARIO	ROLANDO A. BARRON RUIZ
1er. SUPLENTE	SARA OBREGON ROMO
2do. SUPLENTE	ERNESTO IBARRA NUÑEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

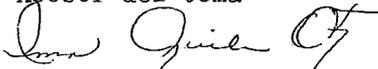
Departamento de Química Experimental Aplicada
Facultad de Química

Sustentante

Pablo Raúl Reynoso Granados



Asesor del tema



Irma Aguilera Ortiz

Agradezco a la maestra
Irma Aguilera Ortíz su
valioso asesoramiento
para la realización de
este trabajo.

I N D I C E

	Página
I. Introducción.	1
II. Generalidades.	
1. Electroquímica.	2
2. Depósitos sin corriente.	10
3. Cerámica.	13
4. Polietileno.	24
III. Materiales y Métodos.	
1. Materiales y aparatos.	26
2. Soluciones.	26
3. Métodos.	28
IV. Conclusiones.	34
V. Bibliografía.	
VI. Apéndice.	

I. INTRODUCCION

En los centros culturales de la antigüedad como Siria, Persia y Egipto se han encontrado piezas cerámicas recubiertas con plata y oro. La tradición de este arte fué transferida a España por los moros y más tarde a Italia, sin embargo esta técnica fué perdida en el siglo XVI..

En la actualidad se está tratando de perfeccionar nuevamente esta técnica, se han encontrado varios métodos con los cuales un material, cerámico o plástico, puede ser recubierto total o parcialmente con algún metal, generalmente cobre, pero en la mayoría de los casos el material a recubrir se trata con sales de paladio el cual es muy costoso y las condiciones en las que se trabaja este tipo de recubrimientos presenta algunas dificultades; atmósfera inerte, temperaturas elevadas y condiciones altamente reductoras.

El objetivo de este trabajo es encontrar un sustituto del paladio, así como mejorar las condiciones de trabajo y aumentar o al menos igualar las propiedades de adherencia del metal en el material a recubrir, cerámica o plástico.

II. GENERALIDADES

1. El estudio de los principios básicos de la electroquímica en relación al depósito de metales ayudará a comprender la formación de estos depósitos.

Electrólisis.- El flujo de electricidad por un conductor involucra una transferencia de electrones desde un punto de potencial más negativo a otro de menor negatividad. Sin embargo, el mecanismo de transferencia no es siempre igual. En los conductores electrónicos, como los metales sólidos o fundidos y ciertas sales sólidas, la conducción tiene lugar por migración directa de los electrones a través del conductor bajo la influencia de un potencial aplicado, aquí los átomos o iones que componen el conductor no intervienen en el proceso y, excepto por las vibraciones respecto a sus posiciones medias de equilibrio, permanecen en sus lugares. Por otra parte en los conductores electrolíticos ya sea en solución o fundidos, lo mismo que en las sales sólidas como el cloruro de sodio y el nitrato de plata, la transferencia electrónica tiene lugar por migración iónica, esa migración involucra no solo una transferencia de electrones sino también el transporte de materia de una parte a otra del conductor, además, el flujo de corriente en los conductores electrolíticos va siempre acompa-

ñada de cambios químicos en los electrodos que son muy característicos y específicos de las sustancias que componen el conductor y los electrodos, finalmente mientras la resistencia en los conductores electrónicos se incrementa con la temperatura, la de los electrolíticos disminuye siempre que aumenta aquella.

Al cerrar el circuito, en un sistema electrolítico, los iones negativos o aniones, migran hacia el ánodo, mientras que los positivos o cationes, migran hacia el cátodo.

El proceso del paso de corriente por un conductor electrolítico con todos los cambios químicos y migratorios asociados, se denomina Electrólisis.

De la discusión anterior se deduce que el mecanismo de electrólisis se resume estableciendo que:

- a) Los electrones entran y salen de la solución a consecuencia de los cambios químicos que se efectúan en los electrodos.
- b) Los electrones pasan por la solución debido a la migración iónica.

Leyes de Faraday.- Son las leyes que controlan cuantitativamente las reacciones de electrodo en la electrólisis.

1ª Ley de Faraday.- La cantidad de elemento que se libera en un electrodo mediante la electrólisis es proporcional a la corriente aplicada y al tiempo.

2ª Ley de Faraday.- Para una misma cantidad de electricidad,

la cantidad de un elemento liberado es proporcional a su equivalente químico. Un faraday (96 487 coulombs) libera un equivalente-gramo de un elemento.

Hay muchos casos en que parece fallar la ley de Faraday, sin embargo estas fallas se deben a varios factores como son un amperaje demasiado alto, baja concentración de la solución y polarización de los electrodos.

Transferencia y número de transferencia.- Aunque la corriente se transporta a través de una solución por migración iónica, la fracción de corriente total transportada por cada uno no es necesariamente igual. Así en soluciones diluidas de sulfato de magnesio, por ejemplo, este ión lleva aproximadamente un 0.38 de la corriente total, mientras que el ión sulfato acarrea el resto, esto es, 0.62.

El número de transporte es la fracción de corriente transportada por cada ión, la relación cuantitativa entre la fracción de corriente conducida por un ión y su velocidad se calcula de la siguiente manera:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+}{v_+ + v_-}$$

en donde:

t_+ = Número de transporte de el catión.

I = Corriente total transportada.

I_+ = Cantidad de corriente transportada por los cationes.

v_+ = Velocidad promedio de los cationes.

v_- = Velocidad promedio de los aniones.

El número de transporte de los aniones se calcula de manera similar:

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$$

Cuando no son iguales t_+ y t_- , ambos iones transportan porciones diferentes de la corriente total. De cualquier manera, como entre los dos iones se conduce toda la corriente, la suma de los dos números de transporte debe ser igual a la unidad:

$$t_+ + t_- = 1$$

Sistemas oxido-reducción.- Un sistema oxido-reducción es aquel en el que existe una transferencia de electrones, generalmente esta transferencia se efectúa en un medio acuoso en el que se contienen dos substancias en diferentes estados de oxidación.

Los fenómenos de oxido-reducción en la interface metal-solución, están determinados por la relación entre la tendencia

del metal (M^0) a disolverse, es decir, a pasar a la forma iónica (M^{+n}), llamada presión electrolítica de la solución P y la tendencia de los iones a pasar a M^0 , tendencia denominada presión osmótica π ; de modo que, si $P > \pi$ habrá oxidación: $M^0 - ne \longrightarrow M^{+n}$ y si $P < \pi$ habrá reducción: $M^{+n} + ne \longrightarrow M^0$. Ahora bien, como esto implica en cualquier caso una tensión electrónica por la naturaleza de los fenómenos expuestos, se da lugar a la generación de un potencial que puede ser calculado mediante la ecuación de Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{nf} \ln \frac{ox}{red}$$

en donde:

E^0 = Potencial normal del sistema.

R = Constante de los gases.

n = Número de electrones implicados en la reacción.

T = Temperatura.

f = Faraday.

ox = Actividad de la substancia en estado oxidado.

red = Actividad de la substancia en estado reducido.

Galvanoplastia.- La galvanoplastia o electrodepósito es el proceso electroquímico por medio de el cual se recubre un objeto con una capa metálica, este tipo de proceso se efectúa

mediante el paso de corriente en una solución en la cual el objeto a recubrir es el cátodo.

Este tipo de recubrimientos se efectúa mediante baños electrolíticos, los cuales varían sus condiciones así como su composición dependiendo de el tipo de metal que se va a depositar.

El revestimiento galvanoplástico puede aplicarse con fines puramente decorativos y después de su aplicación se puede realizar diversos tratamientos químicos o electroquímicos obteniéndose diferentes acabados, en ocasiones la finalidad puede ser la de aumentar la resistencia contra la corrosión, alargando su vida.

✓ Propiedades de los baños electrolíticos.- A los baños electrolíticos de recubrimientos metálicos se les exigen ciertas condiciones que, si bien alguna de ellas puede faltar en las soluciones simples, deberán procurarse siempre hasta donde sea posible los siguientes puntos:

- 1) Contener elevada concentración de el metal.
- 2) Buena conductividad para reducir la energía absorbida en el proceso.
- 3) Ser estables, no solamente en presencia del metal que se va a recubrir, sino en contacto con el aire.
- 4) Permitir una correcta disolución anódica para conservar la concentración metálica de la solución.
- 5) Producir depósitos regulares y adherentes.
- 6) Una buena penetración.

7) Si es posible deben combinarse todas estas propiedades en una solución de composición relativamente sencilla y susceptible de fácil análisis.

Con el tiempo Con el tiempo, sin embargo, un baño de composición simple puede hacerse complejo debido a la generación de nuevos compuestos nacidos en diversas reacciones, en algunos casos, resulta difícil determinar a ciencia exacta estas nuevas sustancias, a fin de añadirlas a la solución original, pues es bien sabido que, después de algún uso ciertas soluciones trabajan mejor que cuando eran enteramente nuevas. Esta particularidad se llama envejecimiento.

Contenido metálico.- En principio, pudiera pensarse que una condición de las más importantes es un gran contenido en metal, la experiencia enseña que esto no es, en modo alguno, una guía infalible. El metal contenido es importante, pero la concentración de el ión metálico en torno al cátodo es más importante. Un baño de corriente de sulfato de cobre con 200 gramos de sal por litro tiene solo una cuarta parte de esta sal en forma ionizada. La introducción de ácido sulfúrico disminuye esta concentración de ión cobre, pero, a pesar de ello, mejora la solución como baño electrolítico. Una concentración reducida de iones metálicos incrementa el poder de la solución para que los depósitos alcancen las partes interiores o profundas de las piezas que se recubren.

En general a más alto contenido en metal corresponde una

más alta concentración iónica, y el valor de tal contenido metálico, es siempre una expresión de la concentración del baño, mucho mejor que el de las cantidades variables de las diferentes sales introducidas para depositar el metal.

Cond. Sales Sales conductoras.- Los compuestos metálicos, en general, no son buenos conductores, y la adición de otras sales, que disociándose libremente contribuyen a la conducción de la corriente, se hace necesaria en muchas soluciones. Los sulfatos y cloruros se aplican mucho con este propósito. Cuando es posible se emplean los ácidos minerales, pues suministran iones hidrógeno, los cuales, emigrando con rapidez, elevan el poder conductor de la solución.

2. Depósito Químico o sin Corriente

Para promover el depósito sobre una superficie metálica se puede utilizar un proceso de reducción acuosa, en el cual el metal se deposita a partir de una solución, generalmente bajo la acción de un catalizador. La velocidad de depósito generalmente es lenta e invariable, lo que provoca que el proceso sea rígido.

El níquel es el metal que más frecuentemente se deposita por medio de este procedimiento; sin embargo otros metales se pueden depositar químicamente, especialmente en la fase previa a el electroacabado de materiales plásticos.

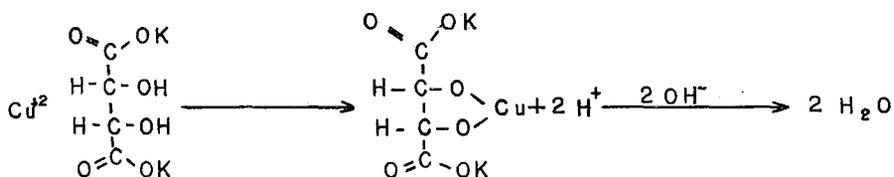
Formación del depósito sin corriente.- En los depósitos sin corriente las dificultades de encontrar soluciones convenientes son tales que se ha sacrificado, en general, el control de este tipo de procesos. La necesidad de depositar sobre un material no conductor, significa que debe haber en la solución un agente reductor capaz de reaccionar espontáneamente, sin embargo, para asegurarse que la reacción ocurra en la superficie de el sustrato hace falta un catalizador, aunque generalmente el sustrato es el propio catalizador. El pH deberá controlarse con gran cuidado para obtener un poder de reducción óptimo, y con ello el máximo en la velocidad de reacción; al

Controlar pH
+

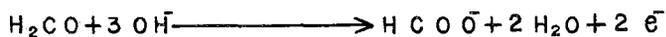
mismo tiempo, puede que sean necesarios acomplejantes para prevenir la formación de lodos (debido a una reducción demasiado rápida y fuera de la superficie del sustrato).

El tipo de reacciones que se efectúa en estos recubrimientos es el siguiente (tomando el caso de depósito de Cu):

Etapa de acomplejamiento

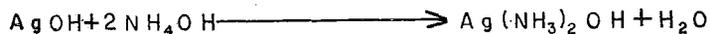
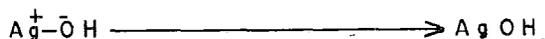


Etapa de reducción

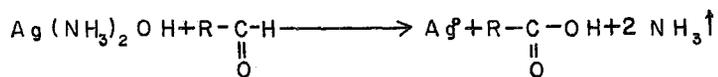


Otro ejemplo de este tipo de reacciones es el reactivo de Tollens:

Etapa de acomplejamiento



Etapa de reducción



El reactivo de Tollens es altamente activo, pero la adherencia con el substrato no es firme (este reactivo se emplea fundamentalmente en la identificación de el grupo aldehído).

3. Cerámica

Concepto de cerámica.- Bajo la denominación de productos cerámicos se comprenden aquellos objetos elaborados con una masa plástica compuesta fundamentalmente de arcilla o caolín, que toma forma persistente cuando se deshidrata por acción del calor.

Porcelana.- La porcelana es el producto cerámico más fino y de mayor valor, se caracteriza por su dureza y por la translucidez de su masa, blanca y compacta, que le dá un atractivo especial. Pueden distinguirse dos tipos de porcelana, la dura y la blanda, cuyos nombres no significan resistencia a el rayado, sino su grado de fusibilidad.

La porcelana dura contiene caolín, cuarzo, feldespato y, excepcionalmente, una pequeña cantidad de cal, mientras que la porcelana blanda no puede contener caolín y si lo contiene lleva cierta cantidad de álcali que rebaja notablemente su punto de fusión.

La porcelana dura es utilizada para vajilla y material de laboratorio, el contenido de las diversas materias primas corresponde casi siempre a un 50% de caolín, 25% de cuarzo y 25% de feldespato.

La fabricación de la porcelana comprende las siguientes operaciones: preparación de la pasta, confección de los obje-

tos, desecación y calcinación de los mismos, vidriado, cocción y decoración.

Preparación de la pasta;- Las materias primas para la fabricación de la pasta que constituirá la porcelana no se encuentra en la naturaleza en estado puro, y por consiguiente debe someterse a un proceso preparatorio. El caolín, tal como viene de la mina o yacimiento, se extiende en capas delgadas sobrepuestas, que se riegan separadamente, entonces sobreviene un proceso de envejecimiento o putrefacción en virtud de el cual se produce la total desintegración de la arcilla.

Una vez que el caolín ha experimentado esta transformación preliminar, debe procederse a purificarlo mediante levigación, para lo cual se introduce en grandes cilindros provistos de agitadores mecánicos, que remueven el caolín y lo mezclan íntimamente con el agua; de esta manera los residuos de arena gruesa se depositan en el fondo, de donde son extraídos mediante un aparato elevador. La masa restante se almacena en cuevas húmedas durante varias semanas antes de someterla a nuevas operaciones, entre tanto la materia orgánica que contiene el agua hace que aquella experimente algunas transformaciones, fenómeno que se denomina repodrido de la pasta. Esta adquiere un color negruzco a causa de la formación de sulfuro de fierro y desprende un olor a gas sulfhídrico, pues el sulfato de calcio que contiene deriva en sulfuro de calcio; además aumenta notablemente su plasticidad debido a la formación

de coloides de tipo orgánico e inorgánico en la masa.

El caolín así formado se mezcla con agua, feldespato y cuarzo finamente püverizados.

Confección de los objetos.- Los objetos artísticos de porcelana se confeccionan en torno de alfarero o por moldeo, actualmente también se practica en muchos casos el moldeo por colada (la masa fluidificada mediante la adición de carbonato de sodio se vierte en moldes de yeso). Existen también diversas máquinas para la elaboración de objetos determinados, como son aisladores, interruptores, placas, etcetera. Además los objetos preparados de esta manera pueden ser sometidos a distintas operaciones, como por ejemplo el torneado para quitar el exceso de espesor (se hace con el fin de evitar una desecación demasiado rápida), la ornamentación y la aplicación de partes moldeadas por separado.

Desecación de los objetos.- Después de la confección de los objetos estos han de ser cuidadosamente desecados. Esta operación requiere más o menos tiempo y una temperatura más o menos elevada, según la naturaleza de los objetos que deban desecarse. En general puede decirse que la evaporación de el agua debe ser tal que la deshidratación de el interior de la masa sea similar a la desecación de la superficie. A veces, con objeto de hacer más lenta la desecación superficial, se cubren los objetos con telas húmedas, y para que la superficie que está en contacto con el soporte no se adhiera, suelen

colocarse los objetos sobre placas enarenadas o cubiertas de papel. Después se transportan los objetos a la parte menos caliente de el horno de cocción, donde poco a poco van perdiendo el agua higroscópica, cuya eliminación es completa cuando se alcanza la temperatura de 120°C y luego experimenta una primera cocción a unos 1000°C .

Cuanto más grueso sea el objeto, mayor deberá ser el cuidado que se tenga para evitar una elevación de temperatura demasiado rápida, así como para dejarlo enfriar después de la cocción, esto es tan esencial, que los artículos cuyo enfriamiento ha sido demasiado lento son tenaces y resisten las acciones mecánicas, mientras que si, por el contrario, el enfriamiento ha sido demasiado rápido, son tan frágiles que es posible que se rompan espontáneamente.

La medición de las temperaturas necesarias para el secado y la cocción de las piezas de porcelana se verifica actualmente mediante pirómetros eléctricos o, comunmente, con los llamados conos o piramides de Seger, que consisten en pirámides triangulares de 6 cm. de altura por 2 cm. de base, formadas por silicato de aluminio mezclado con álcali y cal en distintas proporciones.

Vidriado de los objetos cocidos.- Después de secos y cocidos los objetos a una temperatura equivalente al cono 010 de Seger (950°C), son sometidos a el vidriado, que tiene por objeto disponer sobre la superficie de la porcelana una capa

uniforme de una materia vitrificable a la temperatura de cocción de la pasta. Los vidriados varían su composición según su temperatura de cocción; cuando se cuecen a 1400°C el vidrio se compone de feldespato y cuarzo de caolín y residuos de porcelana pulverizados; para la porcelana que cuece a 1300°C , como las de China y Japón, el vidriado se hace con una mezcla de feldespato, cuarzo, caolín y carbonato de calcio, este último actúa como fundente.

Procedimiento de cocción.- Los objetos de porcelana, y en general todos los de losa fina, no pueden someterse a la acción directa de la llama, pues el humo y las cenizas arrastradas los mancharían, por esta causa se introducen en recipientes de arcilla refractaria, llamados casetas, que llevan unas placas planas sobre las cuales se colocan los objetos que deben cocerse.

A las copas, jarras y demás objetos que deben conservar una forma redonda u ovalada se les aplica un aro tensor de porcelana ya cocida, y la zona de contacto se le recubre de una delgada capa de caolín o cuarzo para impedir la adherencia. Las casetas se disponen unas sobre otras formando pilas, las cuales se introducen al horno.

La cocción de la porcelana se verifica en dos tiempos diferentes, o sea la cocción preliminar y la definitiva a fuego intenso. La primera dura de diez a quince horas en los grandes hornos, y la segunda varía según la naturaleza del

combustible y la cantidad de carga depositada en los mismos, pudiendo oscilar entre los treinta y sesenta horas en los hornos de grandes dimensiones.

Durante la primera fase de cocción, se trabaja con tiro débil, y en los hornos de pisis se hace que las llamas los atraviesen sucesivamente en dirección ascendente, para lo cual se abren las ventanas de comunicación entre los mismos, procurando evitar en lo posible la formación de humo para que este no se deposite sobre los objetos. Cuando el horno está al rojo, se aumenta el tiro y se continua la cocción, llegando hasta la temperatura correspondiente al cono 010 de Seger, con llama fuertemente reductora para descomponer los sulfatos que pudiere contener la pasta o los que se hubiesen formado por el paso de los gases durante la primera fase de la cocción.

Después se modifica la llama hacendola oxidante y se eleva continuamente la temperatura hasta alcanzar la correspondiente a los conos 1 a 3 (de 1 150 a 1 190°C) con objeto de quemar completamente el carbón que se hubiese depositado en los poros de la porcelana antes de que el vidriado recubra completamente la pasta.

Alcanzada la temperatura conveniente, se continua la cocción con llama lo más neutra posible para que no se ahume la porcelana por el exeso de carbón ni se vuelva amarillenta por la acción de la llama oxidante, generalmente se termina la cocción con llama reductora evitando la entrada de aire super-

fluo para alcanzar la temperatura necesaria.

El efecto que produce la cocción es el siguiente: a la temperatura de 750°C , el caolín pierde su agua de constitución y principia a retraerse; a $1\ 000^{\circ}\text{C}$, que corresponde a la temperatura de la primera cocción en el piso superior, la retracción de la masa es la quinta parte de la que experimentará cuando la cocción sea completa. Entre las temperaturas de 1150 y $1\ 250^{\circ}\text{C}$, el feldespato, que comienza a entrar en fusión, ataca tanto al cuarzo como al caolín, esta acción aumenta hasta los $1\ 300$ o $1\ 400^{\circ}\text{C}$, a cuya temperatura la porcelana está constituida por sillimanita, $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Si la atmósfera del horno hubiese continuado reductora en su etapa final, la porcelana adquiriría un ligero color azul verdoso, debido a que los óxidos de fierro (III) y de titanio (V) que siempre contienen los caolines estarían bajo la forma de óxido de fierro (II) y titanio (II); pero si la atmósfera fuera oxidante, la porcelana adquiriría un matiz amarillento.

Terminada la cocción, se deja enfriar el horno con mucha lentitud y después se retiran los objetos de las cajas, clasificándolos según su calidad en artículos de primera y de segunda clase, los que resulten deformados se rompen y se reducen a polvo, que se utiliza en la composición de las pastas. La arena o el material refractario que se hubiese adherido a la pieza se elimina con la rueda de esmeril, las partes de el vidriado que quedan opacas se pulen por medio de discos gira-

torios de madera o de corcho, hasta que adquieran aspecto brillante.

Decoracion de la porcelana.- La porcelana, de la misma manera que los otros productos cerámicos, puede decorarse con hermosos matices por su color y por su brillo. La decoración puede hacerse por diversos procedimientos, que son: por coloración de la masa, por revestimientos, por vidriados de color y por pintura.

Existen muchas y variadas formas para obtener esmaltes y pinturas de los colores más diversos; los blancos se forman a base de arseniato de potasio, ácido bórico o calcina, que es un producto obtenido calentando al aire una mezcla de plomo y estaño. Los rojos cerámicos se preparan con óxido de hierro, cromato de plomo, óxido cuproso y purpura de Casius. El purpura de mufla se obtiene con lacas de oro y estaño. El óxido de cromo en presencia de alúmina y óxido de zinc de tonos rosados. Los amarillos se preparan a base de óxido ferrico, óxido de manganeso, amarillo de Nápoles, óxido de titanio, óxido de níquel y cromato de bario. Los verdes con óxido de cromo, y con cobre en los esmaltes a base de plomo y en medio oxidante. Los azules resultan con óxido de cobalto, cuyo tono se modifica con alúmina, óxido de magnesio, óxido de zinc y óxido de cromo. El óxido de cobre dá color azul turquí, así mismo los óxidos de molibdeno, tungsteno y titanio producen colores azules. Los esmaltes violados se producen con óxido

mangánico o con óxido de níquel. Los pardos y negros se obtienen con fierro cromado, óxido de uranio, óxido de manganeso, óxido de iridio, óxido vanádico y óxido de platino.

Porcelana blanda

Como antes hemos dicho, recibe el nombre de porcelana blanda aquella cuyo punto de fusión es notablemente más bajo a la porcelana verdadera, sea por no contener caolín, o bien por haberse agregado un fundente (álcali). La porcelana blanda puede ser natural o artificial, según su composición entre materias primas naturales o productos artificiales.

Porcelana blanda natural.- Se conocen tres variedades de porcelana blanda natural: porcelana de hueso, porcelana de Seger y la porcelana de Sévres.

La porcelana de hueso apareció en fecha aún no determinada, pero parece que su origen es inglés y data de fines de el siglo XVIII, en que Josiah Spode fabricó este producto en 1799.

Para obtener la pasta fundamental se desengrasan los huesos por medio de vapor de agua, después de lixiviarlos se calcinan en contacto con el aire hasta obtener un residuo completamente blanco, que contiene 85% de fosfato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y anhídrido silíceo. Las cenizas de hueso se mezclan con caolín y piedra de Cornualles, que puede substituirse por pegmatita o una mezcla de cuarzo y feldespato.

La pasta se trabaja al torno y se cuece a la temperatura

correspondiente a los conos 8 a 10 (1290 a 1330°C) se Seger, y, como tiende a reblandeserse, los objetos se detienen sobre anillos de arcilla ó se recubren con plover de cuarzo. Los vidriados se obtienen fundiendo caolín, cuarzo, ninio, borax calcinado y mezclando la frita que resulta con feldespatos cuarzo y ninio.

La decoración se efectúa como en la porcelana ordinaria.

La porcelana de Seger es de composición análoga a la de el Japón, composición que encontró Seger después de repetidos análisis y ensayos. Se distinguen por contener una proporción de álcali que oscila entre 6 y 7 %, que proviene de la mica en la materia arcillosa. Como los caolines europeos no contienen esta substancia, Seger preparó una masa compuesta de 45% de cuarzo, 25% de caolinita y 30% de feldespatos, que cuece a la temperatura correspondiente a los conos 8 a 10 de Seger y cuyo color es blanco en llama reductora y blanco marfil en la oxidante. La gran proporción de cuarzo la hace más sensible al choque que la porcelana dura, pero el decorado la hace más vistosa a causa de la brillantes de los colores.

El vidriado en la porcelana de Seger contiene más álcali y menos sílice que el de la porcelana dura y se prepara con 167 partes de feldespatos, 70 de marmol, 52 de caolín de Zettlitz y 180 de arena de Hohenbock.

La porcelana de Sévres data de 1765, en que se descubrió el yacimiento de caolín de Saint-Yrieix; pero, en 1884, poco después de haber aparecido la porcelana de Seger, manufactura

nacional francesa produjo una porcelana blanda compuesta de 40% de caolín, 24% de cuarzo y 36% de feldespato. El vidriado se obtiene con una mezcla pulverizada de 36 partes de sílice, 28 de creta y 51.5 de pasta cocida de porcelana. La cocción de la misma se efectúa en hornos circulares de llama, generalmente con llama oxidante.

Porcelana blanda artificial.- Se llama también porcelana fritada, esta porcelana se designa en Francia con el nombre de porcelana Reamur. El primero que fabricó este tipo de porcelanas fué Morin en Saint-Cloud, hacia el año 1695, aunque otros autores opinan que fué Chicaneau, de Ruán, asesorado por Poterat. Se empezaba por preparar una frita compuesta de 22 partes de salitre, 7.2 de sal comun, 3.6 de carbonato de sodio, 3,6 de yeso, 3,6 de alumbre calcinado y 60 de arena. Obtenida la frita, se molía y se lavaba con agua caliente para eliminar los sulfatos alcalinos y al cloruro de sodio no descompuesto, después se preparaba la frita (75 Partes) con 17 partes de creta y 8 de marga caliza livigada.

La masa resultante tenía poca flexibilidad y para trabajarla y moldear se le agregaba jabón blando y cola de pergamino u otras sustancias análogas, después de seca podía afinarse mediante el torno. La cocción de este tipo de porcelana se efectúa elevando la temperatura en forma continua hasta llegar a la correspondiente al cono 8 de Seger, como a esta temperatura la pasta se ablanda es preciso sostener los objetos con moldes refractarios o envolverlos en polvo de cuarzo.

4. Polietileno

Este polímero se obtuvo por primera vez en 1933, por E. W. Fawcett y R. O. Gibson, de la I.C.I. Estos investigadores trataban de hacer reaccionar el benzaldehído con etileno, a presiones elevadas. Las huellas de oxígeno o peróxidos presentes en la mezcla de reacción produjeron la polimerización de el etileno.



En los métodos comerciales actuales para la producción de el polietileno de alta presión, también conocido como polietileno de baja densidad, se emplean presiones de unas 1 500 atmósferas, temperaturas de 190 a 210°C y concentraciones de oxígeno de 0.03 a 0.1 %. El oxígeno, en estas condiciones, es un radical libre que puede iniciar la polimerización. Como la reacción es exotérmica, debe realizarse con gran cuidado y empleando reactivos de gran pureza para impedir la formación de polímeros indeseables o explosiones violentas. El polietileno de baja densidad se encuentra muy ramificado. Una molécula típica de polietileno de baja densidad puede tener unas cincuenta ramificaciones cortas y una ramificación larga. La presencia de ramificaciones no permiten que las moléculas de polímero se acomoden entre sí en forma compacta: esto da

origen a la baja densidad. El polietileno es químicamente poco reactivo (propiedad típica de los hidrocarburos), es resistente y flexible en un amplio margen de temperaturas y es muy buen aislante eléctrico. Se emplea en la fabricación de películas para envoltura, para moldear juguetes, aislamiento para alambre eléctrico, así como para tubos y botellas flexibles.

El etileno también se puede polimerizar empleando catalizadores de coordinación o mediante una reacción catalizada por óxidos metálicos. Las moléculas de polietileno obtenidas mediante estas reacciones a baja presión son lineales, ya que contienen menos de una cadena lateral por cada 200 átomos de carbono en la cadena principal. Las cadenas lineales se pueden acomodar en forma compacta, con lo que se obtiene un polietileno de alta densidad. El polímero lineal es más duro y consistente y tiene mayor fuerza que el de baja densidad, ya que su grado de cristalinidad es mayor. El polímero de alta densidad también es menos reactivo químicamente. Este polímero se emplea en artículos moldeados por inyección para la fabricación de utensilios domésticos, juguetes, tubos y recipientes.

Como los polietilenos no tienen enlaces entre las cadenas, son termoplásticos es decir, un artículo de polietileno pierde su forma a una temperatura elevada.

III. MATERIALES Y METODOS

1. Materiales y Aparatos

Cristalería.

Amperímetro.

Balanza analítica.

Balanza granataria.

Cuba de electrólisis.

Electrodos de cobre y níquel.

Fuente de poder.

Mufla.

Termómetro.

2. Soluciones

Cloruro estanoso al 20%.

Acido fosfórico al 85%

Acido crómico al 5% en ácido fosfórico (70 ml)/ ácido sulfúrico (30 ml)

Acetona

Acido fluorhídrico concentrado.

Nitrato de plata 0.001 M.

Sulfato de cobre (14g)/ cloruro de níquel (1g) aforado a un litro.

Tartrato de potasio (45g)/ hidróxido de sodio (10g) aforado a un litro.

Formaldehído 35-38%.

Sulfato de cobre (35g)/ ácido sulfúrico (10 ml) aforado a un litro.

Cianuro cúprico (25g)/ cianuro de sodio (30g)/ hidróxido de sodio hasta pH 12 aforado a un litro.

Sulfato de níquel (270g)/ cloruro de níquel (40g)/ ácido bórico (27g) aforado a un litro.

Hidróxido de sodio al 10%.

3.. Métodos

Limpieza de la muestra.- Esta primera parte es básica para obtener un recubrimiento homogéneo de la pieza, puesto que la menor capa de grasa o partícula extraña puede, ya sea, descomponer la solución o bien, impedir que el recubrimiento se lleve a cabo.

La limpieza de la muestra, en el caso de la cerámica, se efectúa mediante la inmersión de la misma en acetona durante tres minutos, tiene por objeto quitar la grasa, enjuagandola posteriormente con agua destilada; en seguida la muestra se sumerge en una solución de ácido crómico al 5% en ácido fosfórico al 85% y ácido sulfúrico concentrado durante cinco minutos, este baño tiene por objeto quitar los residuos de acetona y cualquier partícula extraña de caracter orgánico que aún esté adherida a la superficie de la muestra, enjuagando posteriormente con agua destilada.

La muestra también puede ser limpiada mediante una solución de hidróxido de sodio al 10% a una temperatura de 90°C sumergiendo la pieza durante tres minutos y enjuagando con agua destilada, sumergiendola posteriormente en ácido fosfórico al 85% y se lleva a ebullición durante cinco minutos.

Este segundo método presenta el inconveniente de que la cerámica es atacada por el hidróxido de sodio pero presenta mayor facilidad de manipulación que el primero y puede ser

empleado en un recubrimiento en el cual toda la superficie es recubierta.

Para el caso de los plásticos no se pueden emplear las técnicas antes mencionadas, para la limpieza de el plástico debe usarse una solución de hidróxido de sodio al 10% a una temperatura de 20°C durante 15 minutos, posteriormente se sumerge en ácido fosfórico a 50°C durante quince minutos, enjuagando con agua destilada.

Sensibilización.- De este paso depende la adherencia de el metal con la muestra puesto que el estaño es, por así decirlo, el "pegamento" entre la muestra y el metal.

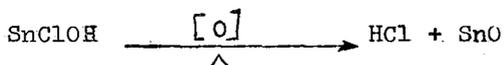
La porcelana se sumerge en una solución de cloruro estanooso al 20% en agua durante cinco minutos, posteriormente se coloca en la mufla y se lleva a una temperatura entre 350 y 600°C, con un tiempo entre 3 y 15 minutos. A continuación se dan los datos de tiempo y temperatura:

Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
350	15
400	10
500	5
600	3

Una vez transcurrido el tiempo la pieza se saca de la mufla y se deja enfriar, si no se observa una capa de óxido

estamoso homogénea se repite el procedimiento, una vez que se enfría se lava con agua destilada para quitar los posibles cloruros que aún queden.

Mediante el calentamiento se efectúa la siguiente reacción:



El hidroxiclorigenano estamoso proviene de la solución de clorigenano estamoso al 20%, en la cual se efectúa la siguiente reacción



Aunque también puede ser utilizada una solución de clorigenano estamoso en ácido clorigénico, en la cual solamente existe disociación:

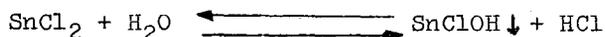


En este caso la reacción de oxidación es la siguiente:



Como puede observarse en las reacciones es más conveniente utilizar la solución de clorigenano estamoso en agua para acele-

rar la reacción de oxidación; en esta solución se debe tener cuidado en que sea homogénea, aunque existe el equilibrio:



el hidroxicloruro es, como lo indica la reacción un precipitado.

Como el plástico no puede ser sometido a las temperaturas antes señaladas, la sensibilización se efectúa de la siguiente manera: la pieza se sumerge en una solución de cloruro estano (60g) en ácido clorhídrico (60 ml) durante tres minutos y lavando la pieza con agua destilada.

Activación.- En ésta etapa se activa la superficie de la muestra para que en ella se lleve a cabo el depósito de el metal, esta activación se efectúa mediante la inmersión de la muestra en una solución de nitrato de plata 0.001 M hasta que dicha solución oscurezca (aproximadamente en cinco minutos), enjugando posteriormente con agua destilada.

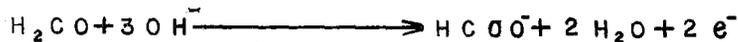
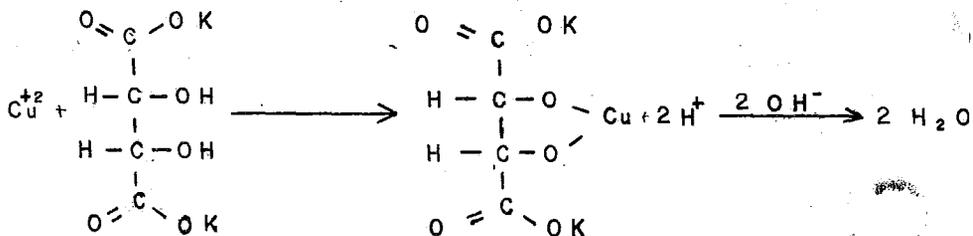
En esta etapa la reacción que se efectúa es la siguiente:



Depósito sin corriente.- Una vez que la pieza ha sido sensibilizada se coloca dentro de un vaso que contiene una solución de sulfato de cobre/cloruro de níquel uno a uno con una

solución de tartrato de potasio/hidróxido de sodio, la solución debe cubrir totalmente la pieza, se agregan 10 ml de formaldehído por cada 200 ml de solución.

Aproximadamente quince minutos después de que se adicionó el formaldehído empieza a depositarse el metal sobre la superficie de la pieza, al cabo de una hora la pieza está totalmente recubierta, es de gran importancia que la pieza no permanezca más de el tiempo requerido dentro de la solución, puesto que el medio ácido que se genera dentro de la solución puede desprender la capa metálica, la pieza es lavada posteriormente con agua destilada. Las reacciones que se efectúan en este paso son las siguientes:



Electrodepósitos.- Una vez que la pieza ha sido recubierta con cobre y níquel, mediante depósito sin corriente, es conveniente engrosar la capa metálica por medio de electrodepósito de cobre, este primer baño electrolítico debe ser en medio básico, pues como anteriormente se mencionó el pH ácido puede desprender la primera capa metálica.

Este depósito se efectúa de la manera siguiente: la muestra es depositada en una cuba de electrólisis que contiene una solución de cianuro cúprico/ cianuro de sodio/ hidróxido de sodio, el ánodo debe ser de cobre, la intensidad de corriente de tres amperes/dm², un voltaje de seis volts y una temperatura de 20 a 30°C, una vez engrosada la primera capa se deposita otra capa de cobre, esta vez en medio ácido, sumergiendo la pieza en una solución de ácido sulfúrico/ sulfato de cobre en las mismas condiciones que la primera capa electrolítica. La pieza se saca y se enjuaga con agua destilada, por último se hace un depósito de níquel, que se efectúa mediante el baño Walts.

IV. CONCLUSIONES

Mediante el empleo de esta técnica es factible recubrir plásticos y porcelanas a un costo mucho menor a el que implicaría el uso de otras técnicas, en la mayoría de los casos se emplea cloruro de paladio como agente activante o bien sales de oro.

Así mismo la porcelana y los materiales plásticos obtienen o mejoran algunas propiedades, como por ejemplo:

Conductividad eléctrica.- La porcelana y el plástico metalizado se utilizan en forma alternada de conductor-aislador cuando así se requiere, por ejemplo en contactos de conductores eléctricos, condensadores, etcétera.

Resistencia a el calor.- En este caso la cerámica presenta una ventaja superior a los plásticos, sin embargo ambos aumentan su resistencia a el calor.

Aumento de las propiedades mecánicas.- Los materiales metalizados presentan una mayor resistencia a los impactos y a la presión.

Así mismo estos materiales pueden ser utilizados en instrumentos medicos y tecnológicos. por ejemplo en espejos odontológicos, espejos condensadores y/o difractores de la luz solar, placas de circuitos electrónicos etcetera.

En el desarrollo de estos métodos se emplearon cápsulas de porcelana, crisoles, piezas decorativas de porcelana, fragmentos de polietileno de baja densidad y barro negro; en todas ellas se obtuvieron buenos resultados, excepto en el barro negro en el cual la adherencia es casi nula,

V. BIBLIOGRAFIA

- 1) Ackerman. R.L., (To Pittsburg Plate Glass Co.) Films of uniform electrical conductivity on ceramic or refractory bases, U.S.A. 2689803_sep. 21, 1954.
- 2) Blum, W. & Hogaboom, G.B., Principles of electroplating and electroforming, 2^a edición, editorial McGraw-Hill, New York 1939.
- 3) Calvet, Química general, vol. III, 3^a edición, editorial Salvat, México 1956.
- 4) Crham. W.J. & Kriego, A. (To general American Transportation Corp.) Chemical nickel plating on no metallic materials., U.S.A. 2690401 sep. 28, 1959.
- 5) Crockford, H.D., Fundamentos de Fisicoquímica, 1^a edición, editorial C.E.C.S.A., México 1968.
- 6) Field, S. & Weill, A.D., Recubrimientos electrolíticos, editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona 1955.
- 7) Gabe, D.R., Fundamentos del Tratamiento y protección de Superficies Metálicas, editorial Alhambra, Madrid 1953.

- 8) Lytle, W.O., (To Pittsburg Plate Cass Co.) Electroconductive materials, U.S.A. 2624832 jan. 6, 1953.
- 9) Maron, S.H. & Protton, C.F., Fundamentos de Fisicoquímica, 1ª edición, editorial Limusa-Wiley, México 1974.
- 10) Payne, P.D.J., (To Philco Corp.) Apling an electroconductive film to a vitreous superfics, U.S.A. 300531 feb. 1958.
- 11) Parden, D., (To Fornely Welmyn Electrical Laboratories 2td.) Metallizing with an aqueus platinic choride solution, Metal Finishing 59 (42) 69 (1954).
- 12) Rakof, H. & Rose, N.C., Química Orgánica Fundamental, 1ª edición, editorial Limusa-Wiley, México 1973.
- 13) Silverman, L. & Trego, K., (American Aviation Inc.) Metallizing vitrified materials with nickel, Brit, 885239 may. 8, 1956.
- 14) Villarreal, D.E., Fuentes Electroquímicas de Corriente, 1ª edición, editorial Limusa-Wiley, México 1791.

VI. APENDICE

Baños de depósito sin corriente.

Depósito de níquel utilizando hipofosfito de sodio como agente reductor. La concentración está expresada en g/l.

NiCl_2	30	30	-	21	26	30	20	-
NiSO_4	-	-	25	25	-	-	-	25
NaH_2PO_2	10	10	32	24	24	10	20	-
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (citrate de sodio)	-	12	-	-	-	84	10	-
$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (ác. hidroxiaacético)	35	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	-	5	9	-	-	-	-	-
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$ (ác. succínico)	-	-	-	7	-	-	-	-
NaF	-	-	-	5	-	-	-	-
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-	-	-	-	-	-	-	50
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (ác. láctico)	-	-	-	-	27	-	-	-
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (ác. propiónico)	-	-	-	-	2.2	-	-	-
NH_4Cl	-	-	-	-	-	50	35	-
Pb^{+2}	-	-	.001	-	.002	-	-	-
álcali para neutralizar	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NH_4OH	NH_4OH	
pH	4-6	4-6	4-8	6	4.6	2-10	9-10	10-11
temperatura (°C)	25	95	35	35	95	95	85	70

Depósito de níquel utilizando borhidruro de sodio como agente reductor. La concentración está expresada en g/l.

NiCl_2	20	30	24	36
NaOH	40	40	-	-
NH_4OH (28% de NH_3)	-	-	120 ml	132 ml
NaBH_4	.67	.6	.4	2.2
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (etilen diamina)	44	50	-	-
TiNO_3	-	.07	-	-
temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	97	90	60	40

Depósito de níquel utilizando hidrazina como agente reductor.

NiCl_2	4.8 g/l
$(\text{NH}_2)_2$	32 g/l
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ (tartrato de sodio)	4.6 g/l
pH	10
temperatura	75°C

Depósito de cobre utilizando formaldehído como agente reductor. La concentración está expresada en g/l.

CuSO_4	7	20
NiCl_2	2	-
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ (tartrato de sodio)	22.5	-
EDTA	-	79
CH_2O	5 ml/l	6 ml/l
NaOH	5	20
I_2	-	20
Na_2CO_3	-	2.1
temperatura	25°C	25°C

Baños de electrodeposición.

Metal	Composición de la solución	Temperatura °C	densidad de corriente	ánodo	notas
	depósito ligero				baño
	AgCN 6g/l	20	3 A/dm ²	acero	"strike"
	KCN 70g/l				
Ag	depósito grueso				
	AgCN 60g/l				CS como
	KCN 75g/l	35	8 A/dm ²	acero	abrillan-
	K ₂ CO ₃ 60g/l				tador
	KOH 15g/l				
Au	Au 2g/l				
	KCN 12g/l	60-70	1 A/dm ²	Au o Cu	
	Na ₃ PO ₄ 2.5g/l				
Cd	CdO 50g/l	30	20 A/dm ²	Cd	
	NaCN 110g/l				
Co	CoSO ₄ 500g/l				
	NaCl 17g/l	25-45	3-10 A/dm ²	Co	pH 3-5
	H ₃ BO ₃ 45g/l				
Cr	diluido				depósito
	CrO ₃ 225g/l	45-55	5-12 A/dm ²	Pb	grueso y
	H ₂ SO ₄ 2.25 g/l				duro
	concentrado				depósito
	CrO ₃ 450g/l	50-60	8-12 A/dm ²	Pb	decora-
	H ₂ SO ₄ 4.5g/l				tivo

Metal	composición de la solución	temperatura °C	densidad de ánodo corriente	notas
Cu	Cu(CN) ₂ 22.5g/l	40-60	1-4 A/dm ² Cu	As ₂ O ₃
	NaCN 30g/l			como
	Na ₂ CO ₃ 17.5g/l			abrillan-
	NaOH hasta pH 12			tador
Cu	CuSO ₄ 200g/l	20-50	2-3 A/dm ² Cu	
	H ₂ SO ₄ 48g/l			
Ni	NiSO ₄ 270g/l	55	1-6 A/dm ² Ni	
	NiCl ₂ 40g/l			baño
	H ₃ BO ₃ 20g/l			Walts
	pH 4-5			
Pb	Pb(BF ₄) ₂ 190g/l	25-40	.5-7 A/dm ² Pb	
	H ₃ BO ₃ 17.5g/l			
	HF ₄ 17.5 g/l			
Sn	K ₂ SnO ₃ 70g/l	80	4 A/dm ² Sn	
	KOH 27g/l			
Zn	ZnO 45g/l	30-50	1-5 A/dm ² Zn	
	NaCN 70g/l			
	NaOH 40g/l			