

Tesis de Posgrado

Influencia de las radiaciones ultravioletas sobre el depósito de níquel obtenido por electrocristalización

Takaes, Roberto

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Takaes, Roberto. (1962). Influencia de las radiaciones ultravioletas sobre el depósito de níquel obtenido por electrocristalización. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1512_Takaes.pdf

Cita tipo Chicago:

Takaes, Roberto. "Influencia de las radiaciones ultravioletas sobre el depósito de níquel obtenido por electrocristalización". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1512_Takaes.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

INFLUENCIA DE LAS RADIACIONES
ULTRAVIOLETAS SOBRE EL DEPOSITO DE NIQUEL OBTENIDO
POR ELECTROCRISTALIZACION

H. Yantorno
.....
Dr. Horacio Yantorno

Roberto Takacs
.....
Roberto Takacs

Tesis presentada para optar
al Título de Doctor en Química

AÑO 1962



TES. Qui
1512

I N D I C E

•••••

- 1) Índice
- 2) Corrosión y Protección Metálica
- 3) Níquel - Propiedades
- 4) Recubrimientos Electrolíticos de Níquel
- 5) Composición y Características de Baños de Níquel
- 6) Tipos de Brillo
- 7) Formulaciones
- 8) Experimental
- 9) Controles y Aparatos
- 10) Descripción y Detalles de las Experiencias
- 11) Tesis
- 12) Tablas
- 13) Reconocimiento
- 14) Bibliografía

2) CORROSION Y PROTECCION METALICA

El uso de los metales, elementos de primera importancia en nuestra civilización, está tan difundido, que puede prescindirse de ejemplos. La mayoría de los metales expuestos a la atmósfera, sufre un proceso de ataque electroquímico (corrosión), que tiende a llevarlos nuevamente al estado de mineral, provocando su destrucción. Cuanto mayor sea el potencial negativo de un metal, mayor será también su tendencia a ser atacado. Es así que puede ordenarse los metales de acuerdo a sus potenciales, en la serie electroquímica, tomando como referencia el electrodo normal de hidrógeno. Así, el potencial normal del -

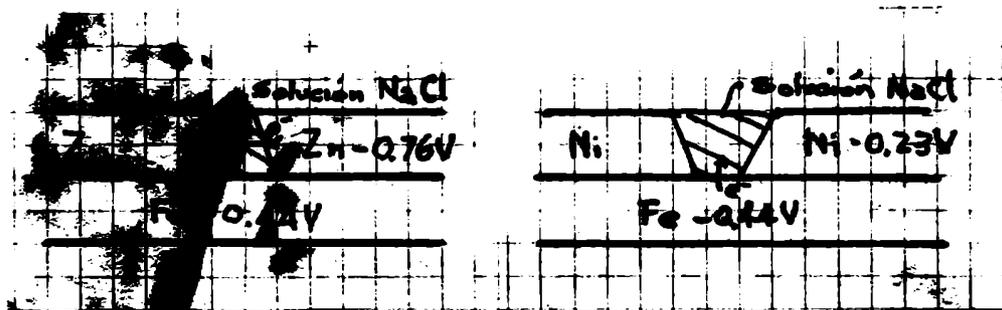
Mg - 1,55V; Al - 1,33V; Zn - 0,76V; Fe - 0,44V;
Cd - 0,4V; Ni - 0,23V; Sn - 0,14V; Pb - 0,13V;
H - 0V; Cu + 0,34V; Hg + 0,79V; Ag + 0,8V;
Pt + 0,86V y Au + 1,36V.

Algunos metales de potencial negativo elevado, como el aluminio, tienen la propiedad de recubrirse naturalmente (o artificialmente, durante el proceso de oxidación anódica) de una capa protectora de óxido que los aísla de la corrosión atmosférica.

Con fines protectores suelen cubrirse algunos metales, como el hierro, con otros, a fin de evitar la corrosión. Estos últimos pueden ser menos nobles que el metal base, al cual protegen entonces por recubrimiento y por sacrificio (protección catódica) o bien pueden ser más nobles que el metal base, protegiendo entonces solamente por recubrimiento; un ejemplo de los primeros puede constituir la chapa galvanizada, en que el zinc (- 0,76V) protege al hierro (- 0,44V); un ejemplo de los segundos es el depósito de níquel (- 0,23).

El metal que se deposita con fines protectores en mayor cantidad es el zinc, que constituye un recubrimiento, el cual, libre de poros, se pasiva en la superficie con una película de óxido de zinc, película ésta que protege al metal zinc de la acción corrosiva de la atmósfera.

En presencia de poros, rayaduras, u otros daños, y en contacto con soluciones salinas, el zinc metálico actúa como ánodo en la pila formada Fe/Na//Cl/Zn.



La protección del hierro por el zinc es de esta manera doble, pues es por recubrimiento y por sacrificio. La dureza del zinc es relativamente baja - de 40 a 50 Vickers Kg/mm², por lo que como recubrimiento carece de interés para muchos usos técnicos que demandan resistencia mecánica mucho más elevada. Así, los recubrimientos de níquel que poseen una dureza media de 180 Vickers Kg/mm² y pueden obtenerse aun mas duros - hasta unos 400 Vickers Kg/mm², llegando con el cromado que se aplica sobre el níquel, a valores entre 750 y 1.050 Vickers Kg/mm², son de aplicación en estos casos.

En general, los metales obtenidos por electrodeposición, presentan unas características diferentes a las que se obtienen por otros procesos. Los metales depositados de esta manera, tienen mayor pureza, son más duros y de mayor resistencia química. El níquel forma, en presencia de una solución salina con el hierro, una pila en que el hierro es anódico; por ello debe cuidarse que no haya poros; estos últimos desaparecen al espesor de 25 micrones.

PROCESOS DE PROTECCION
CONTRA LA CORROSION

Estos pueden resumirse en el siguiente orden:

- a) Protección por medios dieléctricos;
- b) Protección por medios hidrofóbicos;
- c) Protección catódica;
- d) Protección por recubrimiento metálico.

a) **Protección por Medios Dieléctricos**

Impiden el ataque por formación de una capa aislante entre el metal y la atmósfera. Son generalmente capas de pintura o plástico o barniz o capas inorgánicas sobre el metal a proteger, aplicadas mediante distintos procedimientos. De menos efectividad como protección simple, son las capas de fosfatizado.

Otro procedimiento consiste en oxidar superficialmente al metal, ejemplo el empavonado, que forma una capa de óxido salino de hierro o la oxidación anódica de aluminio que los protege de oxidación posterior.

b) **Protección por Medios Hidrofóbicos**

Una delgada capa de aceite vegetal o mineral, o ácido graso superior o silicona, se adhiere con firmeza a la superficie metálica, impidiendo el contacto entre metal y solución.

c) **Protección Catódica**

Se obtiene por contacto eléctrico con ánodos llamados de sacrificio, formados por un metal cuyo potencial negativo es más elevado, por ej. el zinc o magnesio conectados al hierro, que se trata de proteger y que frente a éstos actúa catódicamente. Este sistema se usa para proteger cañerías subterráneas.

d) **Protección por Recubrimientos Metálicos**

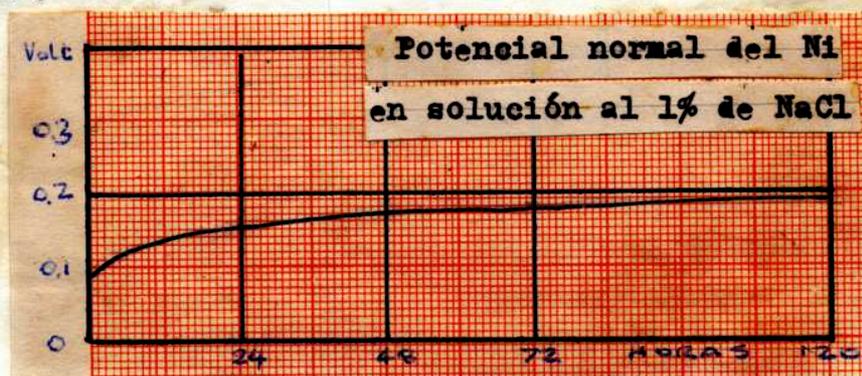
Al cubrir completamente un metal con otro que impida que el ataque actúe sobre el metal base, se logra un tipo de protec-

ción que, comparada con las anteriores, presenta algunas diferencias. Las principales ventajas de los recubrimientos metálicos, pueden resumirse en que constituyen una protección de gran resistencia mecánica, con las características metálicas de brillo y uniformidad; su duración relativamente prolongada y resistencia química, características que pueden ser variadas dentro de ciertos límites, por las condiciones de trabajo y la composición de los baños.

Sus principales desventajas son su costo elevado, en comparación con otros procesos y que dañada de alguna manera la capa protectora, la corrosión es acelerada por formación de pilas locales entre el recubrimiento y el metal base. Además, los defectos en el recubrimiento, los poros o las zonas no cubiertas, establecen pilas similares a las anteriores.

3) NIQUEL - Propiedades

El níquel es un metal color blanco de plata, magnético y presenta buena resistencia frente al agua, atmósfera, álcalis, ácido clorídrico y ácido sulfúrico. W.J. Muller, H.K. Cameron y W. Maché, según la revista *Mh. Chem.* N° 59, pág.73, de 1932, que la atmósfera y muchas soluciones, producen sobre la superficie del níquel una película invisible pero muy densa y sólida, de óxido de níquel, que proporciona al metal un estado pasivo a la corrosión.



Es sensible, sin embargo, al ataque por ácido sulfúrico, particularmente en presencia de vapor de agua. Asimismo el anhídrido sulfuroso ataca al níquel. El níquel es fácilmente soluble en ácido nítrico diluido; el ácido nítrico concentrado pasiva al níquel. Dada la ductilidad de este metal; su facilidad de pulimento y dureza superior (aprox. 180 Vickers, y en algunos casos hasta 400 Vickers) a la mayoría de los metales obtenibles por deposición electrolítica, se lo utiliza como recubrimiento. El níquel es menos electronegativo que el hierro, su posición en la serie electroquímica está entre el cobalto - 0,29V y el estaño estañoso - 0,14V; su potencial normal respecto al hidrógeno es de - 0,25V.

Para obtener una protección satisfactoria para el metal base (generalmente hierro) es necesario que el depósito esté libre de poros ("pinholes"). Esto se logra, según las normas industriales alemanas, cuando el espesor de la capa llega a los 25 micrones. La presencia de poros, particularmente sobre

hierro;

u otro metal más electronegativo, hace que no solo se pierda la protección, sino que en un medio húmedo provoca incluso la formación de una pila de corrosión. Esto se puede comprobar en piezas de hierro cubiertas con níquel o estaño porosos, en que la corrosión es intensa en los poros, llegando a destruir al metal base con más rapidez que si no tuviera recubrimiento alguno.

El recubrimiento electrolítico con níquel, eso es, el níquelado, se utiliza en muchos casos como terminación. Cuando se requiere una protección contra vapores sulfurosos o máxima dureza y/o resistencia a la abrasión, se aplica sobre la capa de níquel una delgada película de cromo; como éste es generalmente de grosor muy irregular y de escasa o ninguna penetración, el depósito de níquel debe estar libre de poros.

4) RECUBRIMIENTOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL

Las operaciones en el proceso del niquelado, se efectúan en el orden siguiente:

- 1) limpieza y eliminación de óxido
- 2) pulido
- 3) desengrase con solventes
- 4) desengrase electrolítico
- 5) enjuague y neutralización
- 6) niquelado.

Primero: La eliminación del óxido puede efectuarse por medios mecánicos y químicos. Entre los primeros, tenemos arenado, cepillado, lijado, etc. Los medios químicos que se usan para limpieza, se llaman "decapantes" - incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, diluïdos.

Segundo: El pulido puede ser mecánico, químico y/o electrolítico. El pulido mecánico se lleva a cabo con discos de paño colocados en los extremos de una amoladora. Los que se untan con una pasta sólida, compuesta generalmente de jabones metálicos alcalinotérreos, que contienen diversos abrasivos, como óxidos de cromo, de hierro, de aluminio y otros. Según el metal a pulir y el grado de pulimento a alcanzar, se escoge la pasta de tamaño de grano adecuado y de abrasivo conveniente. En el trabajo corriente se usa la pasta normal de óxido férrico y que se usó también en el presente trabajo.

Para piezas de formas difíciles de pulir mecánicamente, y en particular para determinados metales, se utilizan los procesos de pulido químico o electrolítico.

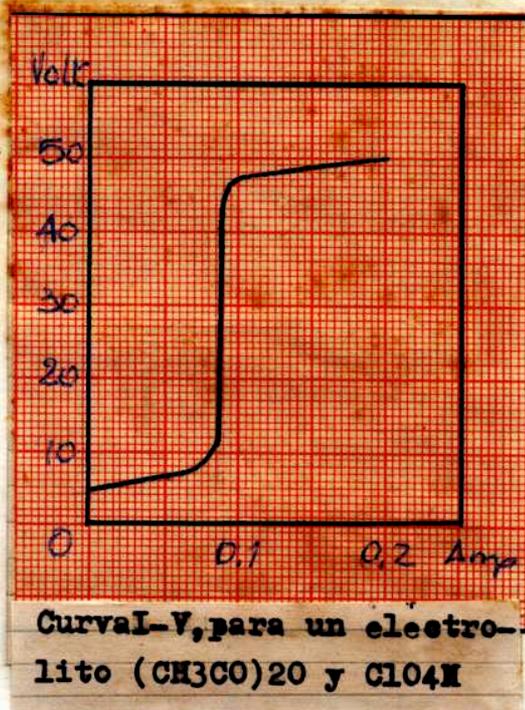
El pulido electrolítico, proceso descubierto originalmente por E. Beutel en 1907, fué desarrollado posteriormente por

Amoladora con los discos
de paño colocados



Heyes, Fischer y Jacquet. Se trata de un proceso de alisado por acción electrolítica, en el cual la pieza a pulirse coloca como ánodo y se basa en que la mayor densidad de corriente de una superficie irregular está en las puntas y la mínima en los valles. Este proceso se usa de preferencia para metales no ferrosos, aunque también hay fórmulas que permiten el pulido de metales ferrosos. Se trabaja, en general, con altas densidades de corriente. La composición de las soluciones para electropulido; son soluciones acuosas, generalmente ácidas, excepto para algunos metales como el aluminio. a) Brytal - $\text{Co}_3 \text{Na}_2$ y $\text{Po}_4 \text{Na}_3$. b) Alzak - $\text{F}_4 \text{BH}$ al 25%. Para bronce o cobre, puede usarse $\text{PO}_4 \text{H}_3$ y CrO_3 y $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

El pulido químico se trabaja con soluciones concentradas, con poca o ninguna agua, y su fundamento consiste en la formación de una capa saturada de sal metálica en los valles con acción moderada; en cambio, una acción intensa en las cimas. Para el pulido químico del aluminio, por ejemplo, se usan soluciones: Alupol II $\text{PO}_4 \text{H}_3$ y $\text{NO}_3 \text{H}$ y ácido acético así como $(\text{NO}_3)_2 \text{Ni}$, para aluminio y para bronce puede usarse una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CrO}_3$.



Tercero: a) Desengrase mecánico o químico. Para el desengrase mecánico se utilizan materiales que adsorben las grasas como Cal de Viena, ceniza y otras. La débil abrasión sobre el metal favorece la posterior adhesión del depósito. El desengrase químico se efectúa con solventes o bien con soluciones alcalinas. Como solventes se usan los clorados, tricloroetileno, tetracloruro de carbono o hidrocarburos, nafta, solventes. Suele hacerse en la fase vapor, en la cual los vapores del solvente se condensan sobre la superficie fría de las piezas y se escurren volviendo a su depósito original. Este proceso solo, elimina cantidades grandes de grasitud presentes; por eso se acostumbra continuar con un desengrase electrolítico que elimina las películas finas.

b) Desengrase Electrolítico. Se efectúa con soluciones alcalinas que producen sobre la pieza hidróxido de sodio; la pieza a desengrasar se coloca generalmente como cátodo. En los casos en que la solución contiene cobre, éste sirve para indicar la falta de desengrase, pues la pieza se cobre solo donde está desengrasada; cuando el cobreado cubre toda la pieza, ésta estará perfectamente desengrasada.

Fórmulas Utilizadas para el Baño de Desengrase:

Cianuro Cuproso	12 gr.
Cianuro de Potasio	35 gr.
Carbonato de Sodio Anhidro	35 gr.
Sulfito de Sodio Anhidro	1,2 gr.
Hidróxido de Sodio	50 gr.

Durante el desarrollo del proceso, se usó como neutralizante posterior al desengrase, un baño de níquel ligeramente acidulado con ácido sulfúrico, lavando luego con agua abundante.

5) COMPOSICION Y CARACTERISTICAS DE BAÑOS DE NIQUELADO

1) Sales de Niquel

a) $\text{SO}_4 \text{Ni}/\text{NH}_3/4. \text{H}_2\text{O}$ - Los baños antiguos estaban basados en esta sal. Los depósitos obtenidos son de grano fino, alta dureza y blancura. Como no es muy soluble en agua; requiere usar baja densidad de corriente. Por tanto, bajo rendimiento.

b) $\text{SO}_4 \text{Ni}.7\text{H}_2\text{O}$ - La mayoría de los baños modernos están basados en esta sal.

c) $\text{Ni Cl}_2. 6\text{H}_2\text{O}$ - Para baños rápidos se usa esta sal, que aumenta la conductividad y facilita la disolución anódica. Para baños extra-rápidos, se usa el sulfamato o el fluoborato de niquel, sales éstas que permiten altas concentraciones y densidades de corriente. Su precio relativamente elevado, limita su difusión.

2) Sales Conductoras

Mejoran la conductividad y favorecen la disolución anódica. Cloruro de Amonio, Sulfato de Amonio, Cloruro de Potasio, Sulfato de sodio, Cloruro de Sodio, Citratos de Sodio o Potasio, Tartratos. No son aconsejables los nitratos.

3) Formadores de Red Cristalina

Aumentan o favorecen su incremento: Sulfato de Magnesio)

4) Cloruros

Facilitan la disolución anódica, evitando el pasivado de los ánodos.

5) Agentes Complejantes

Reducen la concentración de iones niquel, dando depósitos de grano fino y muy lisos y duros. Son generalmente sales de amonio.

6) Buffers

Se usan para mantener constante la acidez (pH); se utilizan: ácido bórico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico,

ácido acético, ácido benzóico o sales ácidas como cloruro de aluminio o sulfato de aluminio.

7) Agentes Anti-picaduras

Eliminan las burbujas de hidrógeno que suelen quedar adheridas al depósito de níquel, originando las picaduras. Se usan agua oxigenada o perboratos, o percarbonatos, o persulfatos, o bien agentes tensoactivos.

8) Esplendógenos

Estos pueden ser orgánicos, como algunos derivados sulfonados o inorgánicos, como sales de cadmio, zinc o cobalto o ácido selénico o bien combinaciones de ambos, como sales de cobalto y formiatos.

9) Endurecedores

Se usan como tales, sales de amonio, fluoruros, cloruro de vanadio, sulfato de cobalto.

Límites Usuales de Acidez para Baños de Níquel

<u>Componentes Principales</u>	<u>pH</u>
Sulfato de Níquel	5,4 - 5,8
Cloruro de Níquel (Wesley-Carey)	3,1 - 4,5
Mixtos Sulfato y Cloruro (Watts)	1,5 - 4,5
Fluoborato de Níquel	2,7 - 3,5
Sulfamato de Níquel	2,4 - 5,8

BAÑOS BRILLANTES

Los depósitos delgados de níquel obtenidos sobre superficies con alto grado de pulimento, dan por resultado una superficie brillante, porque los granos de níquel depositados sobre su superficie (Jean Billiter - Galvanotechnik 1957), continúan la estructura de la superficie base. Por eso los granos pequeños depositados sobre ella muestran un brillo similar. A medida que los granos crecen, su superficie va perdiendo brillo. Así, los depósitos de cobre, también de acuerdo al mismo autor, obtenidos a partir de un baño alcalino, difieren de los obtenidos en baños ácidos, en que en lugar de proseguir creciendo conforme a su estructura base, el depósito obtenido a partir de ellos, es de grano extremadamente fino. Así, Billiter lo sugiere como capa intermedia entre dos capas gruesas de cobre ácido, una capa fina de cobre alcalino, a fines de evitar el engrosamiento excesivo de los granos de cobre.

Tratando de ensayar un baño de condiciones similares para el níquel, se preparó una solución con la siguiente composición:

Ni Cl₂ · 7H₂O - 60 g/l

HONa - 5G/L

NaCN - 100 g/l

Así se obtuvo una solución roja de níquel alcalinocianurado. De esta solución se procuró electrodepositar el níquel en varias condiciones de trabajo que se detallan a continuación, sin lograr depósito alguno.

0,5 A/dm² - 1 A/dm² - 2 A/dm² - 5 A/dm²

a la temperatura de 20 grados. Como no se obtuviera depósito alguno, se ensayó a 35 grados centígrados y a 50 grados centígrados y a esta última temperatura se llegó a una densidad de corriente de 7 A/dm², sin obtenerse ningún depósito.

Se intentó hallar una explicación de estos fracasos en obtener níquel a partir de baños de este tipo.

Una conclusión que podría explicarlo es que la concentración de iones níquel es en estos baños tan baja, que este metal no llega a depositarse en condiciones normales a partir de esas soluciones.

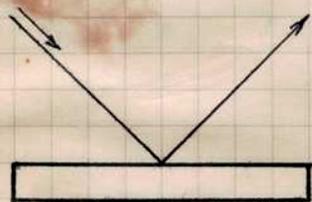


Fotomicrografía 450x de la probeta con depósito semi brillante obtenida en uno de los ensayos película ortocromática, filtro verde

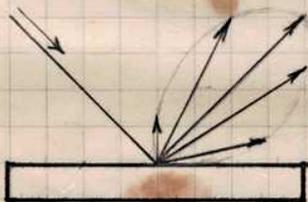


Estructura típica 450x de un depósito de níquel obtenido a partir de un baño brillante

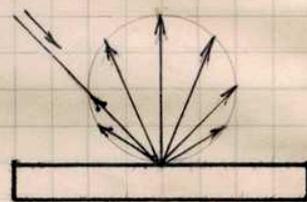
Tipos de brillo:



Reflexión Especular



Reflexión Orientada
(brillo metálico)



Reflexión Difusa
(superficie blanca)

de Hübnery Schildknecht: Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums - Aluminium Verlag - Düsseldorf - 1961.-

8) EXPERIMENTAL

Baño Utilizado para el Desengrase Electrolítico

Se preparó un baño de desengrase electrolítico, cohte-
niendo cobre de la siguiente composición:

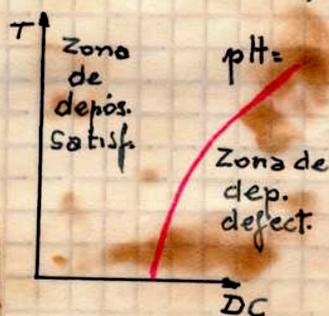
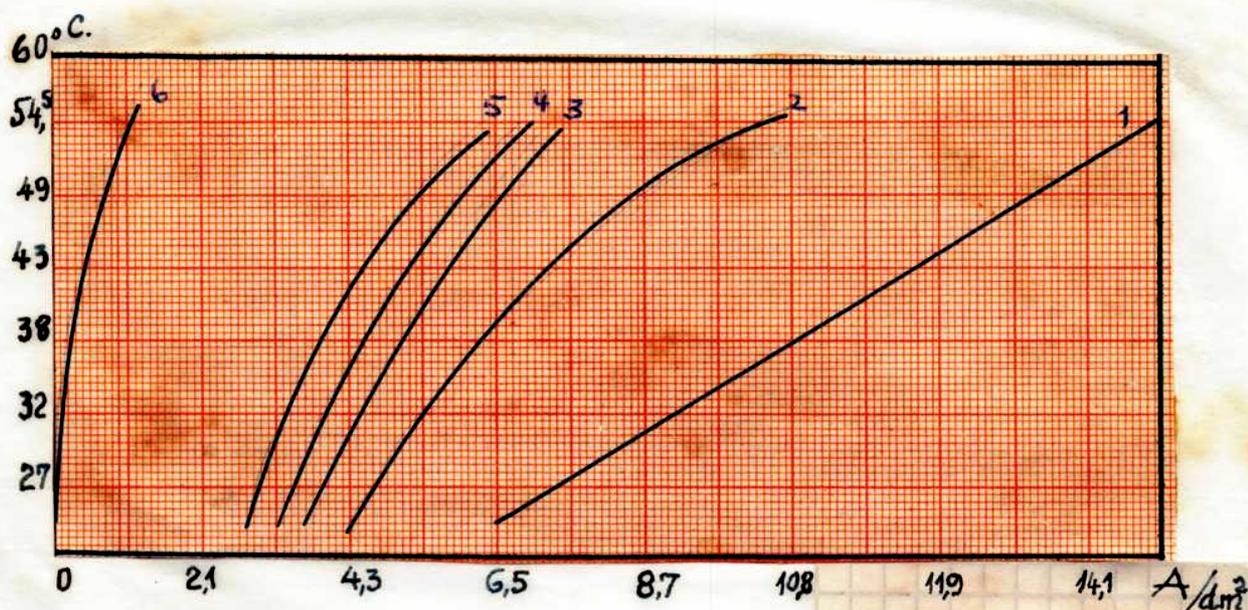
HONa - 50g; $\text{CO}_3\text{Na}_2/35$ g; CNK 35 g; CuCN - 12 g y SO_3Na_2 -1,2g

Se empleó este baño original de D. Rubner Galvanotecnia,
por haber sido usado ya en experiencias anteriores con muy buen
resultado, previo el desengrase electrolítico, se limpiaron las
piezas con tetracloruro de carbón.

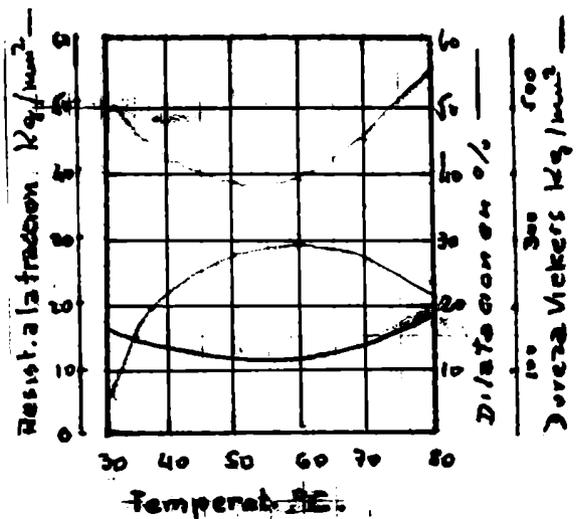
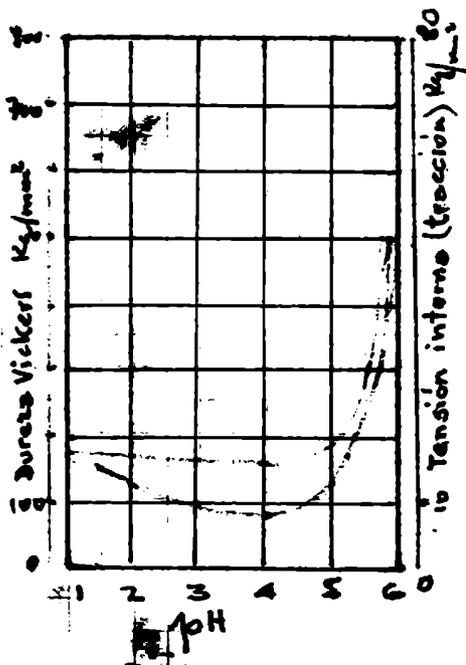
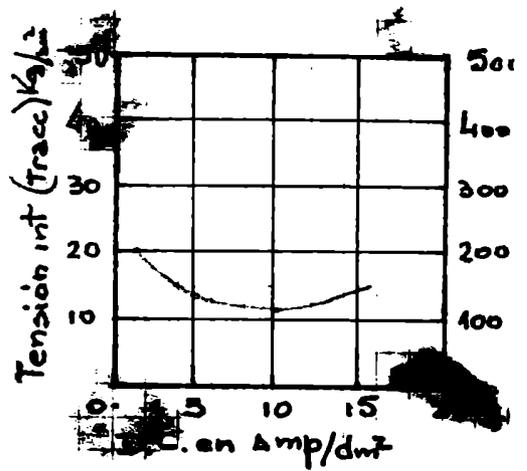
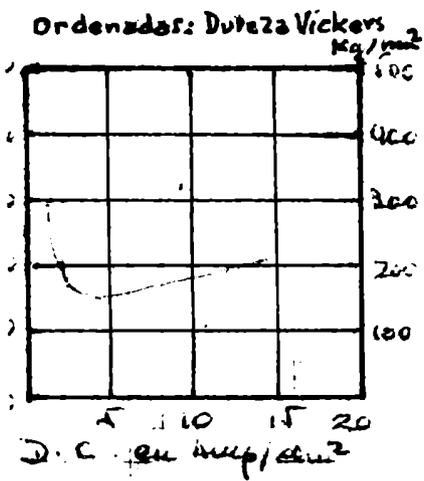
Como baño de niquelado, se eligió el baño de Watts, según
Billiter, página 289 y que constituye la base para la mayoría de
los baños relativamente rápidos que conducen a depósitos dúctiles
y mate:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 210 g/l; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 60 g/l; BO_3H_3 - 30 g/l.

Este baño ha sido intensamente estudiado y debido a ello
se ha logrado establecer en forma gráfica (A. Gray - Modern
Electroplating, pág. 307) las condiciones que rigen las caracte-
rísticas de los depósitos obtenidos en función de temperatura,
pH y densidad de corriente admisible.



Relación entre densidades de corriente admisibles
y temperaturas, para depósitos de níquel satisfactorios
a distintos valores de pH, para baños del tipo Watts.



Características para baños
de Watts

de: Roggen dorff: "Praktische Galvano-
technik."
1958

El pH original del baño preparado, fué de aproximadamente 5. La función del cloruro es evitar la pasivación de los ánodos de níquel, como sucedería si el baño tuviera solo sulfato. El ácido bórico trabaja como buffer, dando ductilidad y blancura al depósito. El pH, se controla antes de cada ensayo usándose papeles indicadores de buena calidad (Merck). La temperatura se controla durante cada ensayo. La intensidad de corriente se controla con un miliamperímetro y se regula con una resistencia ohmica variable. La fuente de radiaciones ultravioletas consta de un aparato reflector, propiedad del Dr. Yanterno, que contiene una lámpara de cuarzo a vapores de mercurio; para trabajar con la misma adquirieron unas antiparras con filtro de Wood, para evitar el daño a la vista. La provisión de corriente se obtuvo de un equipo rectificador de 100 amperes y 8/16V existente en la Facultad de Ingeniería, provisto a su vez de un reostato. Se usaron ánodos de níquel fundido; la cuba utilizada fué de vidrio pirex, capacidad 1.5 litros; la distancia entre electrodos 15 cm.; densidades de corriente, varias; éstas van detalladas en cada experiencia. Como probetas se usaron láminas de cobre, de aproximadamente 10 cm² de superficie total. Se usó cobre como metal base, por ser un metal blando, fácil de cortar a la medida necesaria; y de pulir. Se dan las muestras de láminas de cobre. Se enumeran los inconvenientes que se presentaron durante el trabajo (contaminación en baños de desengrase).



Rectificador 100 A
8-16 V

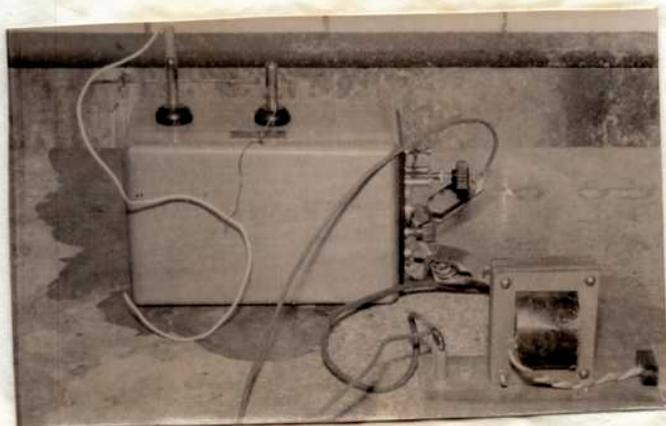


Resistencia
Variable

Miliamperímetro
1-500 mA



Bobina de Ruhmkorff



Cada descripción de los ensayos que se describe en continuación, representa una serie de ensayos que conlleva a la conclusión que figura en cada uno y de los cuales se eligió para su descripción, el más representativo.

Ensayo I

Se llevó el pH del baño a un valor de 3, con pequeños agregados de HCl a una temperatura de 20°C, usando una densidad de corriente de 1,5 A/cm². El tiempo de deposición fue de 35 min, sin acción de radiaciones. El depósito obtenido es mate blanco. Este es el depósito característico del baño de los baños de este tipo.

Ensayo II

Se procedió de igual manera, pero haciendo actuar la lámpara generadora de radiaciones ultravioleta, siendo las demás condiciones las mismas del ensayo anterior. La probeta obtenida fue semejante a la del ensayo anterior. La lámpara se encontraba a unos 50cm de la superficie del baño. Como en las tres tentativas el resultado se reprodujo, se supuso primeramente que tal resultado podría ser debido a que la probeta recibe las radiaciones en forma rasante, razón por la cual podría no producir acción notable sobre el depósito.

Ensayo III

Se colocó la probeta en forma horizontal, es decir con una cara paralela a la superficie del líquido, manteniéndola a unos dos cm de profundidad. Se trabajó a igual pH, temperatura, tiempo y D.C., pero manteniendo el baño en movimiento para lograr la homogeneización del baño en las proximidades de la probeta. Se volvió a obtener una probeta mate.

Ensayo IV

Se cubrió la probeta con una capa delgada de níquel, durante 10min a 2A/cm², (aproximadamente 4 micrones) para observar el efecto del brillo del metal base a través del depósito. Las condiciones fueron iguales a las del ensayo II. La probeta muestra una superficie semi brillante. Probeta vertical.

Ensayo V

Con fines comparativos se pulió mecánicamente un lado de la probeta obtenida del ensayo I, logrando un brillo de tipo especular semejante al que rinden los baños de tipo brillante.

Ensayo VI

Se acercó la lámpara generadora de radiaciones ultravioleta hasta unos 25 cm de altura sobre el nivel del baño para obtener una mayor intensidad de radiación. Además se inclinó el reflector de la misma hacia la probeta, que se sigue poniendo en posición vertical.

Las condiciones de trabajo fueron: pH: 3,0 temperatura 21°C tiempo 30 min. distancia entre electrodos 15 cm. Den. de Corriente. 1,8 A/dm².

El depósito obtenido al aumentar la intensidad de radiación en aproximadamente cuatro veces presenta un aspecto semi brillante.

Ensayo VII

Se repitió el ensayo anterior a diferente temperatura para observar el efecto que este factor puede tener sobre el depósito. Se operó a temperaturas entre 45 y 55°C. El depósito obtenido no presentó diferencia con respecto al del ensayo anterior.

Al observarse la probeta se estableció que presentaba brillo en ambos lados, aunque en la cara que recibió las radiaciones es más pronunciado. Esto último hizo pensar que habría otro factor, además de las radiaciones, o bien generado por éstas que fuese capaz de generar brillo.

Ensayo VIII

Se trabajó a pH = 3,2, temperatura 28°C, D.C. = 2 A/dm² 25 min. con la lámpara actuando de un lado solamente y se observó, que nuevamente el brillo aparece por ambas caras, aunque en el lado opuesto se lo observa en forma más apagada. Esto podría atribuirse a) a reflejos en la superficie de la cuba o en el baño mismo, o b) a la acción del ozono generado por acción de la lámpara de vapores de mercurio en el aire circundante al baño o en el aire que pudiera estar disuelto en el mismo.

Ensayo IX

Se llevó a ebullición el baño de níquel para eliminar los posibles gases disueltos y una vez frío, volvió a ensayarse, trabajándose a pH = a 3,3, temp. 24°C, D.C. 1,2 A/dm², 40 min., volviéndose a obtener brillo. En este ensayo se descartaron los gases disueltos, aunque no los que circundan al baño.

Se busca en este baño la eliminación de uno de los posibles factores que podrían originar brillo en la cara opuesta.

Ensayo X

En ausencia de rayos ultravioletas, a pH 3,3, 1,2 A/dm² y 30 min., se obtuvo un depósito mate.

En este ensayo se intentó obtener brillo en ausencia de radiaciones ultravioleta, con resultado negativo.

Ensayo XI

Se confeccionó un ozonizador con dos tubos pyrex de distinto diámetro, soldados uno dentro de otro y papel de estrazo conectado a los polos de una bobina de Ruhmkorff. El aire se hizo pasar por medio de una trompa de soplado improvisada con un frasco de Wulf y una trompa de vacío con la succión libre.

El ozono producido se hizo burbujear en el baño mientras se efectuaba la electrodeposición, obteniéndose nuevamente brillo en el depósito de níquel, pues estaba actuando la lámpara de rayos ultravioleta. Las condiciones de trabajo fueron las mismas del ensayo anterior.

Este ensayo tenía la finalidad de observar el efecto de los rayos ultravioleta conjuntamente con ozono, sobre el depósito.

Ensayo XII

Para observar la acción que podría tener el ozono solo, se hizo burbujear este gas en el baño una hora previa al ensayo y hasta su terminación, comprobándose a intervalos la presencia de ozono en los gases de salida del ozonizador por burbujeo en solución ácida de ioduro de potasio. Se obtuvo un depósito mate trabajando a D.C. - a 1,5 A/dm², temp. 20, pH 3,5 y 30 min. de deposición.

Este ensayo se llevó a cabo para determinar si es el ozono o las radiaciones ultravioleta la causa del resultado obtenido. En este caso se observó que la acción del ozono por sí solo, aun con saturación previa de la solución con el mismo, no da resultado brillante.

Ensayo XIII

Se repitió el ensayo anterior haciendo burbujear ozono con los mismos controles durante 3 horas y media, volviéndose a obtener un depósito de níquel mate. Las condiciones de trabajo fueron pH = 3, D.C. = 1,2 A/dm², temp. 27°C, tiempo 40 min.

El objeto de este ensayo fue de asegurar la saturación del baño con ozono, corroborando este resultado el obtenido en el ensayo anterior.

Ensayo XIV

Al aplicarse nuevamente radiaciones al baño durante la electrocristalización, se obtuvo brillo en la probeta obtenida. Se trabajó a D.C. de 1,2 A/dm² siempre con 15 cm de distancia entre electrodos, 26°C 35 min de electrodeposición y pH: 3,0.

Se estableció que son las radiaciones y no el ozono la causa originante del brillo.

Ensayo XV

Se volvió a aplicar el ozonizador al baño, pero sin que actúe la lámpara ultravioleta, con lo cual se obtuvo nuevamente un depósito mate.

Las condiciones de trabajo fueron: D.C. en diversas experiencias 1,2-1,8-2,0 y 2,5 A/dm² (se hizo esto para favorecer el afinamiento del grano) obteniendo en todos un resultado mate. El pH: 3,2-temp: 26°C y tiempo 30 min.

Se corrobora la conclusión del ensayo anterior.

Ensayo XVI

Para observar la permeabilidad del baño de níquel a las radiaciones de la lámpara UV, se efectuó el ensayo colocando frente a la misma, una cubeta de cuarzo, de caras paralelas, la cual se llenó con el baño. Del otro lado de la cubeta, se colocó un trozo de fluorita, la cual en presencia de tales radiaciones, emite una fluorescencia violeta. El trozo de mineral sobresalía a un costado de la cubeta, por donde recibía las radiaciones emitidas por la lámpara en forma directa. Se pudo comprobar así, que las radiaciones atraviesan el baño, aunque sufren una pérdida de intensidad debida probablemente a la absorción de las radiaciones de longitud de onda mas larga, por el color complementario de la solución de níquel. El ensayo que sigue se efectúa con la finalidad de determinar si los rayos UV ejercen alguna otra acción química.

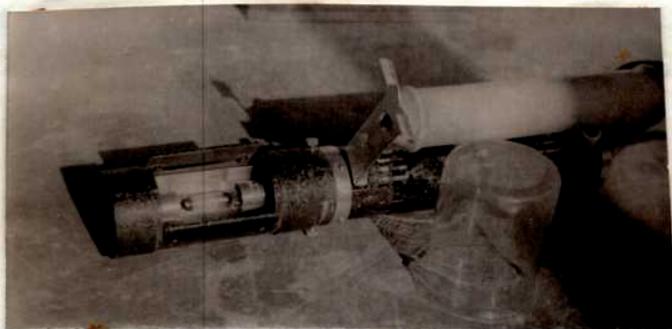
Ensayo XVII

Se mantuvo encendida la lámpara de rayos ultravioleta a 25 cm de la superficie del baño durante 24 horas al cabo del las cuales se obtuvieron dos probetas mate. Durante la electrocristalización, se interrumpió la irradiación del baño.

El voltaje utilizado fue al igual que en todas las experiencias de 2,5 voltios.

Probeta 17/1 pH 3,2 D.C. 28 A/dm² temp. 27°C 20 min.

Probeta 17/2 pH 3,0 D.C. 2,0 A/dm² temp 27°C 40 min.



Lampara de vapores de mercurio
fuente de radiaciones ultravioleta
presion : 1 atm

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De los ensayos 1, 2 y 3 se obtuvieron las probetas típicas del baño normal de watts: mate, blanco. A medida que aumenta el grosor de la capa electrodpositada, se reduce el brillo que proviene del metal base pulido por crecimiento cristalino.

En el Ensayo IV puede observarse que el metal en capa delgada presenta una estructura semejante a la base. En este caso, cobre pulido.

Al acercar la fuente ultravioleta lo suficiente, aparece brillo en la probeta, tal como se ve en el Ensayo VI. El brillo no alcanza, empero, a igualar al pulido mecánico; por eso corresponde a la categoría de semi-brillo (ver probeta N° 5).

La aparición de brillo en ambas caras hizo pensar que podría haber otro factor que genere brillo o que fuera más de uno. Estas tres posibilidades serían: Ensayo VII - 1) reflexión de las radiaciones. 2) Ozono originado por la misma lámpara de rayos ultravioleta, o 3) Debido a la falta de penetración del baño, fenómeno que lleva a obtener una capa considerablemente más delgada en la cara más alejada del ánodo, la cual conservaría por ello parte del brillo original por corresponder al brillo del metal base pulido.

En el Ensayo IX se eliminaron los gases disueltos del baño, repitiéndose el mismo resultado.

En el Ensayo X se comprobó que en ausencia de radiaciones, el baño da depósito mate. En el Ensayo XI se buscó provocar una acción similar utilizando ozono obtenido sin radiaciones ultravioleta y se lo hizo burbujear en el baño, con resultado negativo.

Al hacerse actuar simultáneamente ozono y radiaciones ultravioleta, se obtuvo otra vez brillo en el depósito. En los Ensayos XII y XIII se obtuvieron depósitos mate en ausencia de radiaciones ultravioleta, mientras que al aplicar radiaciones en el

Ensayo XIV vuelve a obtenerse una superficie con brillo.

En el Ensayo XV, en cambio, sin ultravioleta, el depósito vuelve a ser mate. En el Ensayo XVII, que corrobora todo lo anterior, queda fehacientemente demostrado que son las radiaciones y no otra, la causa del brillo. De las tres posibles causas de la aparición de brillo en la cara opuesta, es la tercera la que motiva el fenómeno.

El Ensayo XVI, sirve para comprobar la transmitancia del baño a las radiaciones ultravioleta.

DESCRIPCION DEL APARATO EMPLEADO

Consta de un rectificador a selenio conectado en la línea anódica a dos resistencias variables, una con voltímetro, luego a un miliamperímetro, que a su vez termina en el ánodo de níquel. La línea catódica directamente conectada, del rectificador al electrodo.

Una lámpara de vapores de mercurio a presión atmosférica, provista de resistencia y reflector.

Se acompaña también la fotomicrografía de un corte de lámina de cobre con depósito semi-brillante de níquel, el cual no presenta la estructura laminar característica de los depósitos brillantes, sino la estructura granular de los depósitos comunes de níquel.

Origen ----- 2-6 2 2 2 2 2 3 3 3-4

Caracter.	Duro-Plás.	Duro			Fluorbat.	Sulfato	G.Fino Duro	G.Fino Duro	Dctil Duro
D.C.	0,5-1,5	5	L.14			2 - 15	Instal	hasta 1	
Temper.	Amb.	45	45-50			25-70°	Amb.	Amb.	
pH	5.6 - 6	4.6				3.5-4.2	6.4	6.4	
<u>Compos.</u>			Wesley C		Ni(F ₄ B) ₂	Hanson V.V Ni Sulfato			
Ni(SO ₄ NH ₄) 6H ₂ O		-		-	330	300	70	80	
Ni SO ₄ 7H ₂ O	70			200					100
NH ₄ Cl	6						35	15	
Bo ₃ H ₃			30	40	30	30		20	5
MgSO ₄ 7H ₂ O									
Na Cl									
(NH ₄) ₂ SO ₄									
So ₄ Na ₂ O									Citrato Na 22
Ni Cl ₂ 6H ₂ O		135	300	175		30			
NaF									
Acetato Ni		105					1-5-6 Naftrisulf Sodio		

Origen	3	4	3	5	6	6
Caract.	p. Zn		p. Zn	Duro	dúctil	dúctil
D.C.				0.8-1	2-10	1 - 2
Temp.	5 Volt Amb.		5 Volt	Amb.	30 - 70	25 - 40
pií			6.8	5.6	4.5 a 5.8	5.4 a 5.8
<u>Compos.</u>						
Ni So ₄ 7H ₂ O	50	150	150	175	240	150
CiFraFo Na	30	50				
Bo3 H3		10	40	6.5	30	10
No2 So4	12	20	20			15
NH ₄ Cl		20	60			10
(NH ₄) ₂ So ₄				37.5		
Na Cl				12.5		
Ni Cl ₂ 6H ₂ O					45	
So ₄ Mg.7H ₂ O						65

Bibliografía

- 1) Willy Machú - "Galvanotecnia Moderna"
- 2) Jean Billiter - "Galvanotechnik"
- 3) E. Werner - "Metallische Ueberzuege"
- 4) W. Pfanhauser - "Galvanotechnik"
- 5) H. Silman - "Chemical & Electroplated Finishes"
- 6) Hogaboom-Blum - "Principles of Electroplating & Electroforming"

EXTRACTOS DEL "NICKEL BULLETIN" PUBLICADO
POR THE MOND NICKEL COMPANY

o°o°o

Estudio de Estructuras de Cubiertas de Niquel, Cromo y Plata Electrodepositados. Revista "Metaloberfläche" 1959, vol. XIII, págs. 321/7, de Maub-Mietka-Beeskow.

Fueron obtenidos recubrimientos entre 30 y 50 Angstrom, sobre una lámina de cobre previamente pulida mecánica y electrofíticamente. Los metales depositados en las láminas son inicialmente policristalinos y desordenados, mientras que los cristales de niquel brillante son considerablemente más pequeños que los obtenidos de niquel mate y además, muestran una clara orientación independiente de la del substrato, a un espesor al cual el niquel mate presenta en sus depósitos una falta de orientación cristalina.

o°o°o°

Estructura del Niquel Electrodepositado y su Relación a algunas Propiedades Físicas. Revista "Transactions of the Faraday Society" 1958, Julio, Vol. 54, pág. 1086, de D.J. Evans.

El brillo, parece ser el resultado de una acción alisadora durante la formación de los depósitos, dejando la superficie libre de los granos plana y paralela a la superficie de la pieza recubierta.

o°o°o°

Relación entre el Brillo y algunas Propiedades Físicas en los Depósitos Electrolíticos de Niquel. Revista "Journal of the Electrochemical Society" 1960, Vol. 107, febrero, pág. 87.

Todos los depósitos brillantes son de grano fino, pero no todos los de grano fino son brillantes, pues algunos presentan irregularidades en la superficie, que le reducen el brillo. Se pudo establecer una relación lineal entre la fracción de la superficie con rugosidad menor de 0,15 micrones y el logaritmo de la luz reflejada.

o°o°o°o

T E S I S

=====

La inercia de reacción, hace que la cristalización se produzca a partir de varios núcleos, que se originan en los puntos de mayor energía, dando granos más grandes, que crecen a expensas de los más pequeños. Quanto mayores sean los granos, y en consecuencia menor sea el número de éstos, presentarán relativamente menos caras cristalinas libres, capaces de reflejar la luz. Este es el caso de los depositos mate.

Mediante el uso de catalizadores o la entrega de energía mediante radiaciones electromagnéticas relativamente cortas (ultravioletas), se logra que un número mucho mayor de puntos alcancen el nivel energético capaz de originar granos (centros de cristalización). En consecuencia, mayor será el número de éstos y a la vez, menor su tamaño, presentando en este caso muchas más caras cristalinas libres y un crecimiento más uniforme y parejo.

En ambos casos, cada grano posee orientación propia; ésto es el caso de los depósitos semi-brillantes que dan el brillo difuso observado en algunas probetas. Mediante pulimento mecánico, se logra un desgaste parejo de las puntas y aristas microscópicas, llevando la superficie metálica a un plano que refleja la luz en forma especular.

Deseo expresar mi reconocimiento por
colaboraciones de diversas índoles a este
trabajo -

Al Dr. Horacio Yantorno, de
cuyo consejo me he servido para realizar
este estudio,

A las autoridades de la Facultad
de Ingeniería de Buenos Aires, que me
facilitaron los medios para realizarlo,

A la Doctora Nora Lindenvald,
del Laboratorio Metalográfico de dicha
Facultad,

Al Ing. Ronald A. Ryberg, de la
International Nickel Inc., por la valiosa
bibliografía que pusiera a mi alcance.

B I B L I O G R A F I A

.o°o°o°o.

- W. FRANKHAUSER - "Die Elektrolytische Niederschläge", Berlin 1922.
- WILLY MACHU - "Moderne Galvanotechnik", 1954, Duesseldorf.
- "Nichtmetallische Anorganische Geberzuege", 1952, Vienna
- H. SIMAN - "Chemical and Electroplated Finishes", 1954, Londres.
- FIELD - WEILD - "Electroplating", 1955, Londres
- J. RODGERS - "Practical Electroplating", 1955 Nueva York.
- HUGO BRAUSE - "Die Betriebsueberwachung und Untersuchung Galvanischer Baeder und Niederschlaege", 1949, Munich.
- ALLEN GRAY - "Modern Electroplating", 1954, Nueva York.
- HUGABOOK-BLOOM - "Principles of Electroplating and Electroforming", 1949, Nueva York
- U.S. STEEL CO. - "The Making, Shaping, and Treating of Steel", 1958, Pittsburg.
- BERTORELLE - "Galvanotecnica", 1954, Roma.
- JEAN BILLITER - "Galvanotechnik", 1957, Vienna
- EUGEN WERNER - "Metallische Geberzuege", 1950, Munich
- HEYES - "Das Electrolitische Polieren und Das Chemische Glaenzen der Metalle", 1954, Munich.
- EGON KAUCZOR - - "Metallographisches Arbeitsverfahren", 1958, Berlin.
- W.ROGGENDORF - "Praktische Galvanotechnik", 1958, Saugau.
- W. SAVELSBERG - "Theoretische Grundellagen der Galvanotechnik und Ihre Anwendung An Die Praxis", 1958, Saugau
- FRITZ TOEDT - "Korrosion und Korrosionsschutz", 1957, Berlin
- HELMUTH FISCHER - " "Die Elektrolitische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen", 1954, Vienna.
- Revista NICKEL BULLETIN - The Mond Nickel Company (INCO), Londres.
- FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA DEL LITORAL: "Estudio sobre las Diferencias en el Estado Halotrópico de los Depósitos de Selenio obtenidos en Alto Vacío", del Dr. Fester.