

## Sumario

<b>A. HISTORIA</b>	<b>3</b>
<b>B. TABLAS</b>	<b>4</b>
B.1. Tabla de energía necesaria para transformar un óxido en metal (1)	4
B.2. Tabla de Potenciales estándar de electrodo (2)	5
B.3. Ratios económicos de las mejoras situación inversión baja	6
B.4. Ratios económicos de las mejoras situación inversión media	6
B.5. Ratios económicos de las mejoras situación inversión media con muestras específicas	7
<b>C. ANÁLISIS DE LA SECCIÓN DE RECUBRIMIENTOS</b>	<b>8</b>
C.1. Propósito del recubrimiento	8
C.2. Electrodeposición	8
C.2.1. Proceso de deposición	14
C.2.2. Deposición de aleaciones	17
C.2.3. Variables relacionadas en el proceso y sus efectos	18
C.2.4. Lugar de trabajo y equipo	26
C.3. Pretratamientos	30
C.4. Postratamientos	31
<b>D. OTRAS TECNOLOGÍAS DE RECUBRIMIENTO EXISTENTES</b>	<b>33</b>
D.1.1. Tecnologías por electricidad	33
D.1.2. Tecnologías por deposición	34
D.1.3. Deposición al vacío / <i>Vapor deposition</i>	35
D.1.4. Recubrimiento por conversión	37
D.1.5. Pintado	38
<b>E. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>39</b>



## A. HISTORIA

La bisutería (adornos producidos con materiales no preciosos) ha formado parte de todas las culturas desde los orígenes de la humanidad, aunque durante muchos siglos ha sido desplazada por la joyería, en la que aparte del trabajo artístico del artesano, la piezas tiene un elevado valor material. Las joyas, ya en tiempos del antiguo Egipto, han sido un símbolo de estatus, poder y prestigio.

No fue hasta el siglo XVIII, en que se extendió el uso de vidrio, que la bisutería empezó a jugar un papel relevante. Posteriormente en el siglo XIX, debido a la popularización de las piedras semipreciosas y las mejoras de los sistemas productivos durante la revolución industrial, permitieron que el grueso de la población tuviera acceso a joyas con aspecto a metales y piedras preciosos, a un precio asequible.

Aun así, la bisutería era considerada un producto de grado inferior y hasta vulgar por las clases más pudientes; esto empezó a cambiar cuando inicios del siglo XX, importantes diseñadores de moda comenzaron a realizar piezas de bisutería como complementos para sus vestidos.

En la actualidad, la bisutería está extendida a todos los niveles ( tanto la de bajo coste como la alta bisutería) y es una pieza clave en el sector de la moda. Prácticamente todas las marcas importantes crean su propia bisutería a juego con el resto de ropa que comercializan.

Debido al bajo coste, los consumidores pueden adquirir piezas con regularidad, llegando a tener complementos exclusivamente para un determinado conjunto. Además, hoy en día la moda cambia a un ritmo muy elevado; en un año existen dos temporadas bien diferenciadas (invierno-verano), en las cuales el estilo es totalmente diferente, implicando que los complementos de invierno difícilmente "puedan" utilizarse en verano y a la inversa. De igual modo, las modas cambian cada año, lo que conlleva que por lo menos cada 2 años las personas renuevan por completo su colección. Esto implica:

- No se satura el mercado, las ventas de una temporada tendrán poca influencia sobre los resultados de la temporada siguiente.
- Vida reducida de los artículos, permitiendo hacer artículos de menor calidad, logrando un coste inferior y aceptación por parte del consumidor, el cual es consciente de ello y prefiere tener varias piezas a un coste inferior que pocas de mayor calidad.

## B. Tablas

### B.1. Tabla de energía necesaria para transformar un óxido en metal [1]

	Metal	Óxido	Energía (MJ kg <sup>-1</sup> )
Mayor energía	Li	Li <sub>2</sub> O	40,94
	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,44
	Mg	MgO	23,52
	Ti	TiO <sub>2</sub>	18,66
	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,24
	Na	Na <sub>2</sub> O	8,32
	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,71
	Zn	ZnO	4,93
	K	K <sub>2</sub> O	4,17
	Ni	NiO	3,65
	Cu	Cu <sub>2</sub> O	1,18
	Pb	PbO	0,92
	Pt	PtO <sub>2</sub>	0,44
	Ag	Ag <sub>2</sub> O	0,06
Menor energía	Au	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,18

**B.2 Tabla de Potenciales estándar de electrodo [2]**

Metal	Potenciales Estándar de Electrodo, $E^0$ (V), 25°C	Metal	Potenciales Estándar de Electrodo, $E^0$ (V), 25°C
Li/Li <sup>+</sup>	-3.09	Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0.403
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2.925	In/In <sup>3+</sup>	-0.342
K/K <sup>+</sup>	-2.925	Ti/Ti <sup>+</sup>	-0.336
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2.923	Co/Co <sup>2+</sup>	-0.277
As/As <sup>+</sup>	-2.923	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.250
Sr/Sr <sup>2+</sup>	-2.89	Mo/Mo <sup>3+</sup>	-0.2
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2.87	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.136
Na/Na <sup>+</sup>	-2.714	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.126
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.37	Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.036
Pu/Pu <sup>3+</sup>	-2.07	H <sub>a</sub> /2H <sup>+</sup>	0.000
Be/Be <sup>2+</sup>	-1.85	Bi/Bi <sup>3+</sup>	0.2
U/U <sup>3+</sup>	-1.80	Sb/Sb <sup>3+</sup>	0.2
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66	As/As <sup>3+</sup>	0.3
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.63	Cu/Cu <sup>2+</sup>	0.337
Zr/Zr <sup>4+</sup>	-1.53	2Hg/Hg <sup>2+</sup>	0.789
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.18	Ag/Ag <sup>+</sup>	0.7991
V/V <sup>2+</sup>	-1.18	Hg/Hg <sup>2+</sup>	0.854
Nb/Nb <sup>3+</sup>	-1.1	Pd/Pd <sup>2+</sup>	0.987
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763	Pt/Pt <sup>2+</sup>	1.2
Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.74	Au/Au <sup>3+</sup>	1.50
Ga/Ga <sup>3+</sup>	-0.52	Au/Au <sup>+</sup>	1.68
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.440		

### B.3 Ratios económicos de las mejoras situación inversión baja

FACTORES	Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	Devoluciones	0	0	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150
	Transporte	0	0	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050
II	Compras	0	0	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002
	Ventas	0	0	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045
III	Compras	0	0	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045
	Transporte	0	0	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045
IV	Compras	0	0	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015	-0,015
	Ventas	0	0	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045
SUMA DE RATIOS	Devoluciones	0	0	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150	-0,150
	Compras	0	0	-0,012	-0,007	-0,002	0,003	0,008	0,013	0,018	0,023	0,028
	Transporte	0	0	-0,045	-0,040	-0,035	-0,030	-0,025	-0,020	-0,015	-0,010	-0,005

### B.4 Ratios económicos de las mejoras situación inversión media

FACTORES	Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	Devoluciones	0	0	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225
	Transporte	0	0	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050
II	Compras	0	0	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002
	Ventas	0	0	0,007	0,014	0,021	0,028	0,035	0,042	0,049	0,056	0,063
III	Compras	0	0	0,007	0,014	0,021	0,028	0,035	0,042	0,049	0,056	0,063
	Transporte	0	0	0,007	0,014	0,021	0,028	0,035	0,042	0,049	0,056	0,063
IV	Compras	0	0	-0,025	-0,025	-0,025	-0,025	-0,025	-0,025	-0,025	-0,025	-0,025
	Ventas	0	0	0,007	0,014	0,021	0,028	0,035	0,042	0,049	0,056	0,063
SUMA DE RATIOS	Devoluciones	0	0	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225	-0,225
	Compras	0	0	-0,020	-0,013	-0,006	0,001	0,008	0,015	0,022	0,029	0,036
	Transporte	0	0	-0,043	-0,036	-0,029	-0,022	-0,015	-0,008	-0,001	0,006	0,013

## B.5 Ratios económicos de las mejoras situación inversión media con muestras específicas

FACTORES	Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	Devoluciones	0	0	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300
	Transporte	0	0	-0,075	-0,075	-0,075	-0,075	-0,075	-0,075	-0,075	-0,075	-0,075
II	Compras	0	0	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004
	Ventas	0	0	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
III	Compras	0	0	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
	Transporte	0	0	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
IV	Compras	0	0	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050	-0,050
SUMA DE RATIOS	Ventas	0	0	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
	Devoluciones	0	0	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300
	Compras	0	0	-0,046	-0,038	-0,030	-0,022	-0,014	-0,006	0,002	0,010	0,018
	Transporte	0	0	-0,067	-0,059	-0,051	-0,043	-0,035	-0,027	-0,019	-0,011	-0,003

## C. Análisis de la sección de recubrimientos

### C.1 Propósito del recubrimiento

El recubrimiento metálico sobre bisutería tiene una función principalmente estética. Su objetivo es aportar un aspecto diferente al del metal base, buscándose con frecuencia las características propias del oro y la plata.

La razón de ser de este tipo de recubrimiento es que el metal base es mucho más barato que el metal del que se desea realizar el recubrimiento. Este sistema permite realizar piezas aparentemente más costosas, a un precio muy reducido, sacrificando durabilidad y aumentando el tiempo de producción, entre otros inconvenientes.

### C.2 Electrodeposición

La electrodeposición es la principal tecnología empleada para la realización de recubrimientos estéticos en bisutería debido a:

- Permite el recubrimiento simultáneo de gran número de piezas y la creación de un proceso continuo. Es posible la producción en masa.
- Elevado aprovechamiento de los metales empleados para el recubrimiento. Reduce costes, especialmente al trabajar con metales preciosos.
- Relativa facilidad para obtener una repetibilidad de los resultados.
- Permite la deposición de gran número de metales y aleaciones. Esta versatilidad reduce la cantidad de equipos necesarios y favorece su amortización.
- Permite el control sobre grosor, estructura y otras variables del recubrimiento.

Es el proceso por el cual se recubre una pieza u objeto con una capa metálica mediante la inmersión en un electrolito y la aplicación de corriente continua. El metal que se desea depositar se disuelve en la solución (electrolito, baño) y solidifica en el objeto. A grandes rasgos consiste en el transporte de los átomos metálicos de una pieza de un metal determinado a un objeto que se desea cubrir.

#### Proceso químico

La electrodeposición en recubrimientos metálicos industriales, está basada en electrolitos acuosos, conocidos en la industria como baños. Estos electrolitos tienen como compuesto primario sal del metal que se desea depositar y en la mayoría de casos se añade un ácido o alcalino, con el fin de mejorar la conductividad de la solución. Para

algunos baños se introducen diversos tipos de aditivos que mejoran el proceso de electrodeposición o varían propiedades del depósito.

En la actualidad existen centenares de composiciones diferentes de baños para lograr la correcta deposición de diferentes metales y recubrimientos de diferentes características. Del mismo modo, también se puede recurrir a más de un electrolito para obtener un mismo recubrimiento.

Previo al proceso químico, se prepara el baño y limpian las piezas. Posteriormente se sumergen en el baño el objeto que se desea cubrir y una pieza del metal con el que se desea realizar el recubrimiento. No resulta imprescindible añadir la pieza metálica del mismo material, su función es remplazar los iones metálicos de la solución que son depositados en el objeto y procesos de pocas unidades y que requieran poco material, puede ser suficiente el metal inicial contenido en el baño [3].

Se conecta el objeto a recubrir al polo negativo de una fuente de corriente continua, siendo esta el cátodo del sistema y el metal como ánodo, al polo positivo.

En la región anódica (zona donde se encuentra el metal del recubrimiento) se produce una reacción de oxidación. El metal cede electrones (que circulan por el ánodo hacia la fuente de alimentación) y se disuelve en esta. En el caso del cobre, este cede 2 electrones y libera en el baño el catión  $\text{Cu}^{++}$  (Ec. C.1) [4].



En la región catódica (zona donde se encuentra la pieza a recubrir) se produce una reacción de reducción. Los iones del metal depositar en la región, captan electrones de la pieza, convirtiéndose en metal sólido en la superficie del objeto. Para un recubrimiento de cobre, el catión  $\text{Cu}^{++}$  del electrolito capta 2 electrones del cátodo convirtiéndose en  $\text{Cu}^0$  en su superficie (Ec. C.2) [4].



Estas reacciones corresponden a un modelo simplificado del proceso real. En la práctica entran en juego muchos factores y variables comentados en los siguientes apartados.

### Potencial normal de electrodo/ Standard electrode potential

El potencial normal de electrodo (*standard electrode potential*) es una constante propia de cada material. Su valor es muy relevante en electrodeposición ya que indica la tendencia a reducirse que presenta dicho material.

El valor del potencial normal de electrodo corresponde a la fuerza electromotriz medida mediante el uso de una **celda galvánica** (Figura C.1) entre un metal e hidrogeno [2].

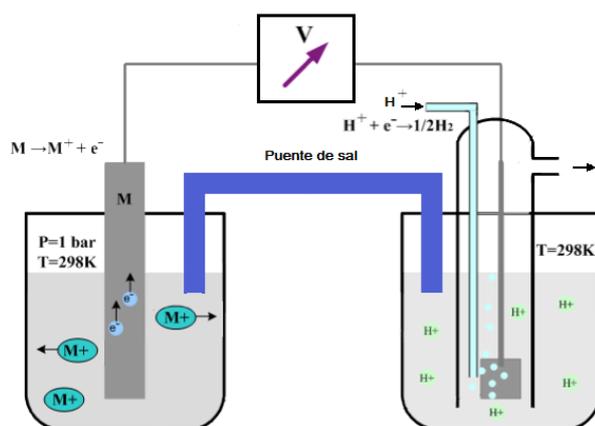


Figura C.1 Esquema funcionamiento de una celda galvánica de hidrogeno.

**Celda Galvánica** es una celda electroquímica formada por dos semiceldas, cada una formada por un electrodo de un metal y una solución, la cual contiene el catión del metal y un anión que permite el equilibrio. Ya que las dos soluciones no pueden estar en contacto, las celdas están separadas por una placa porosa o un puente de salino, que permite el equilibrio eléctrico. En ambas semiceldas ocurre una reacción redox (C.3)



El ion de un metal reduce el otro metal, y al mismo tiempo que un ion del segundo metal oxida el primero.

En la siguiente imagen (Figura C.2), el Zinc actúa como agente reductor del cobre, desprende en la solución el ion  $Zn^{2+}$  y libera 2 electrones que se desplazan al cobre (cátodo) haciendo que un ion  $Cu^{2+}$  se reduzca absorbiendo los dos electrones y solidifique en el cátodo. Simultáneamente el cobre actúa como agente oxidante del zinc, absorbiendo electrones y provocando que el Zinc los pierda y libere iones [5].

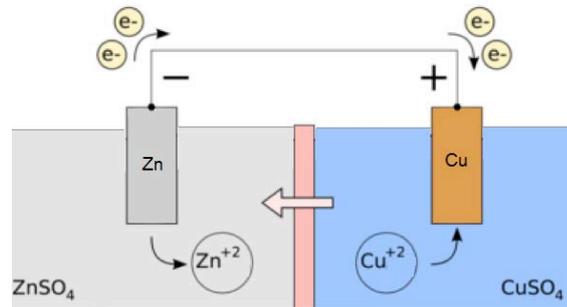


Figura C.2 Esquema celda galvánica zinc - cobre

Tras el intercambio de electrones, oxidación de un metal y reducción del otro, en cada una de las semiceldas existe un desequilibrio de cargas. La primera solución está cargada positivamente debido al nuevo catión y en la segunda, la carga es negativa a causa de la absorción de un catión. Para lograr el equilibrio se realiza un intercambio de aniones de las soluciones a través del puente salino o placa porosa. Mediante la celda galvánica se obtienen los siguientes valores **de potencial normal de electrodo** (anexo B.2)

Cuanto mayor es el potencial de electrodo más fácilmente se reduce y actúa de forma más intensa como agente oxidante (metales más nobles son aquellos con un potencial superior).

Para generar corriente mediante una célula galvánica (pila galvánica) la energía libre de Gibbs (Ec. C.4 y C.5) debe ser negativa ( $\Delta G^0 < 0$ ):

$$\Delta G^0_{\text{cel}} = -nFE^0_{\text{cel}} \quad E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} \quad (\text{Ec. C.4, C.5})$$

Si la  $E^0_{\text{celda}} > 0$ , la reacción es espontánea, por lo que genera electricidad (célula galvánica)

Si la  $E^0_{\text{celda}} < 0$ , la reacción no es espontánea y requiere la aportación de electricidad externa para realizarse (celda electrolítica), como es el caso de la electrodeposición.

(siendo la circulación de electrones del ánodo al cátodo)(6).

### Potencial reversible de electrodo / Potencial de equilibrio / *Open circuit potential (OCP)* y Ecuación de Nerst

El potencial reversible de electrodo o potencial de equilibrio, es el potencial de un electrodo medido respecto a un electrodo de referencia, cuando no hay corriente circulando.

En condiciones estándar, el potencial reversible de electrodo [E] es el potencial normal de electrodo [ $E_0$ ].

Condiciones estándar:

- Temperatura = 25°C , 298K
- Presión = 1 atm, 101 325 Pa
- Actividad del electrolito (concentración) = 1M ( 1mol /dm<sup>3</sup>)

Fuera de estas condiciones, el valor E se calcula con la **Ecuación de Nerst** (Ec. C.6); que corrige los valores de potencial en condiciones "no estándar".

$$E = E^0 - (RT/nF) \cdot \ln C_{ion} \quad (\text{Ec. C.6})$$

$E^0$  - potencial normal de electrodo                      n -núm. de electrones transferidos por los iones  
 R - constante de los gases 8.3143 J/(mol·K)    F - constante de Faraday (96485 C/mol)  
 T - temperatura, K     $C_{ion}$  - concentración molar de iones

Los metales menos nobles (aquellos que tienen un potencial normal de electrodo inferior o más negativo) tienden con mayor facilidad a la corrosión. En ocasiones se cubre un determinado metal con un metal más noble (con un potencial normal de electrodo superior) para reducir la corrosión. Ahora bien, hay que tener en cuenta que en caso de existir una fisura, es posible la aparición corrosión galvánica si existe presencia de algún líquido, el cual actuaría de electrolito. En ambientes húmedos, el agua presente en el aire es suficiente para crear una fina capa de agua que actúa como electrolito, completando (con los dos metales) una celda electroquímica [5].

### Polarización

La polarización, es la desviación del proceso electroquímico del estado de equilibrio a un estado con circulación de corriente en uno de los sentidos.

Hay tres tipos de causa de polarización principales en reacciones electroquímicas:

- Polarización por activación (*activation polarization*)
- Polarización por concentración (*concentration polarization*)

- Polarización por resistencia (*resistance polarization*)

### **Polarización de activación:**

La polarización por activación se refiere a reacciones electroquímicas que están controladas por una etapa lenta dentro de la secuencia de etapas de reacción en la interficie electrolito metal. Es decir, existe una energía de activación crítica necesaria para remontar la barrera de energía asociada con la etapa más lenta. Este tipo de energía de activación queda ejemplificada considerando la reducción del hidrógeno catódico en la superficie de un metal  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , lo que se conoce como polarización por sobretensión de hidrógeno. La reacción citada puede ser rápida, pero hasta la formación de la molécula de  $\text{H}_2$  a partir de H atómico debe suceder la absorción por el electrodo y posteriormente originarse la formación de la molécula (Ec. C.7) y siendo esta absorción del H atómico muy lenta, incidirá en una polarización importante.



Las etapas para la formación de hidrogeno gas en el cátodo son: 1) migración de iones hidrógeno a la superficie del cinc; 2) flujo de electrones a los iones hidrogeno; 3) formación de hidrogeno atómico; 4) formación de moléculas de hidrógeno diatómicas; 5) formación de burbujas de hidrogeno gas que se liberan de la superficie del cinc. La etapa más lenta de estas etapas será la que controle la velocidad del proceso de activación por polarización. En muchos electrodos se observa una elevada polarización de activación a densidades con corriente reducidas [7].

La polarización por resistencia es un tipo concreto de polarización de activación. Es debida a la presencia de una resistencia de valor elevado. Viene causada por electrolitos de alta resistividad, de capas de productos de corrosión poco conductores o capa las difusión en los electrodos.

### **Polarización por concentración:**

Este tipo de polarización se ilustra teniendo en cuenta la difusión de los iones de hidrogeno hasta la superficie del metal, donde forma hidrogeno gas mediante la reacción catódica (Ec. C.8).



En la polarización por concentración cualquier cambio en el sistema que haga aumentar la velocidad de difusión de los iones en el electrolito hará disminuir los efectos de la

polarización por concentración y hará que aumente la velocidad de corrosión. De este modo la movilidad del electrolito hará disminuir el gradiente de concentración de los iones positivos y determinará un aumento de la velocidad de reacción. Aumentando la temperatura podremos aumentar la velocidad de difusión de los iones y por consiguiente aumentaremos la velocidad de reacción. Un aumento de la agitación también reduce la polarización por concentración [7].

### C.2.1 Proceso de deposición

En la electrodeposición mediante la aplicación de corriente eléctrica se logra disolver el metal en la solución y desplazar los iones a la pieza a recubrir. Para la circulación de corriente eléctrica y lograr que el proceso de deposición sea continuo, se requiere la aplicación de un determinado potencial entre los electrodos [5].

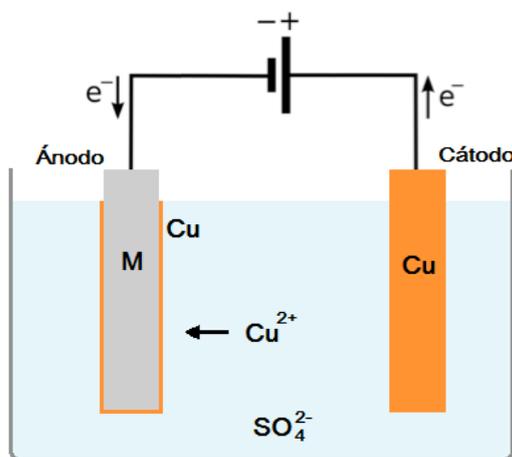


Figura C.3 Esquema electrodeposición de cobre en solución de sulfato de cobre

### Sobrepotencial

El equilibrio es una situación dinámica, los iones metálicos se descargan i los átomos metálicos son ionizados, pero estos dos efectos se cancelan mutuamente alcanzando finalmente una situación de equilibrio, en la que no se producen estos procesos. Para lograr la deposición del metal en el cátodo y la disolución del ánodo, es necesario romper este equilibrio aplicando un potencial entre los electrodos.

En el estado de equilibrio, el potencial entre los electrodos es el Potencial de Equilibrio  $[E]$  y la intensidad circulante  $I = 0$ . El sobrepotencial (*overpotential*)  $[\eta]$  (Ec. C.9) es la diferencia entre el potencial de los electrodos y el potencial de equilibrio [2].

$$\eta = E(I) - E_0 \quad (\text{Ec. C.9})$$

El sobrepotencial representa la energía aportada requerida para la reacción en los electrodos. Al incrementar el sobrepotencial, aumenta la densidad de corriente. Normalmente el comportamiento de la densidad de corriente en función del sobrepotencial varía para varios niveles de potencial.

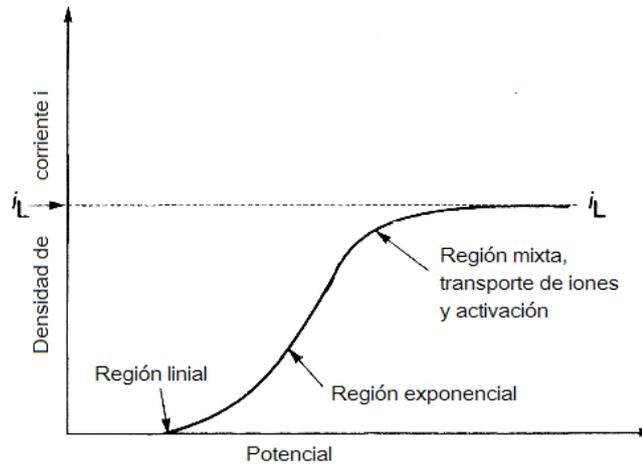


Figura C.4 Relación densidad de corriente - potencial [2]

En las densidades de corriente habituales de trabajo, la relación sobrepotencial y densidad de corriente es exponencial (Figuras C.5 y C.6).

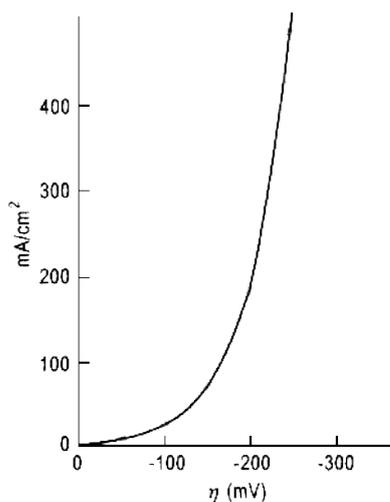


Figura C.5 relación sobrepotencial densidad de corriente [2]

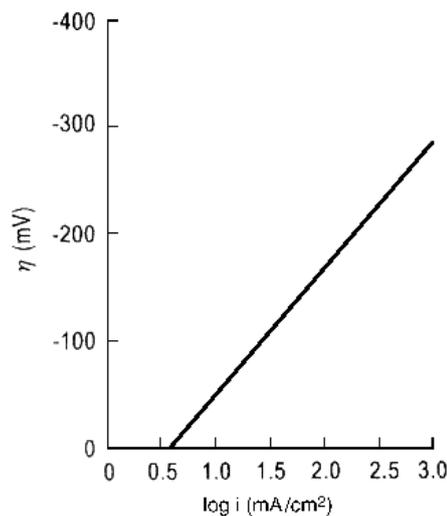


Figura C.6 relación logaritmo de la densidad de corriente - sobrepotencial [2]

Según la **ley de Faraday** (Ec. C.10) la cantidad de metal depositado en la superficie es proporcional a la cantidad de corriente que se haya hecho circular.

Esto es debido a que en el cátodo los cationes metálicos se reducen al ganar los electrones del cátodo, suministrados por la corriente. Cuanto mayor sea la corriente más electrones suceden más reacciones de reducción ocurren.

$$W_M = I_M \cdot t \cdot \mu_M / (n_M \cdot F) \quad (\text{Ec.C.10})$$

W - masa depositada

F - constante de Faraday

$\mu$  - masa molar

t - tiempo del baño

n - núm. de electrones transferidos por los iones

Por motivos de eficiencia, se desea que el proceso sea rápido, para así, con instalaciones menores y menos maquinaria poder tratar más piezas en el mismo tiempo, razón por la cual se emplearían las densidades de corriente más elevadas posibles. Ahora bien, hay que tener en cuenta que el nivel de densidad de corriente afecta directamente a la estructura de la deposición, por lo que a diferentes niveles de densidad de corriente, las propiedades de la deposición variarían. Si se emplean densidades de corriente muy elevadas, el recubrimiento se quema, alterando drásticamente sus propiedades y aspecto [4].

### C.2.2 Deposición de aleaciones

La electrodeposición proporciona la posibilidad de depositar aleaciones con diferentes proporciones de cada metal, incluso algunas que no son posibles de obtener mediante fundición. También es posible depositar algunos metales que no son depositables mediante soluciones acuosas, como es el caso del Mo, Ti, Ge, W, que solo son aplicables en electrolitos con Fe, Co o Ni.

Siguiendo la ley de Faraday, al depositar una aleación de dos metales, M (Ec. C.11) y A (Ec. C.12) ; se puede conocer la concentración molar del metal A ( $C_A$ ) en la aleación (Ec. C.13).

$$W_M = I_M \cdot t \cdot \mu_M / (n_M \cdot F) \quad W_A = I_A \cdot t \cdot \mu_A / (n_A \cdot F) \quad (\text{Ec. C.11, C.12})$$

$$C_A = I_A / (I_M n_A / n_M + I_A n_M / n_A) \quad (\text{Ec. C.13})$$

Al depositar dos elementos diferentes, cada uno contará con un Potencial Estándar de Electrodo (standard electrode potencial), el cual indica el potencial mínimo a partir del cual se empieza a depositar el material en condiciones estándar (aunque a potenciales menores también se deposita), por tanto, para una correcta deposición de ambos componentes, es necesario que el potencial será superior al calculado con la ecuación de Nerst. En el caso de las aleaciones, cada metal tiene un potencial de electrodo diferente, esto implica que habrá uno será más noble y el otro más activo, lo que implica que la preferencia de deposición variará, se deposita con mayor facilidad el material con un potencial superior (el más noble) [8].

Si el potencial del cátodo es inferior únicamente al de uno de los metales (Ec C.14). En este caso se deposita el metal M.

$$E_A < E_c < E_M \quad (\text{Ec. C.14})$$

### Igualación de potenciales, agente quelante

Para obtener una aleación, se desea que la concentración de iones de ambos componentes en el electrolito, sea igual entre ambos metales. Para ello sería necesario que el potencial de ambos sea muy próximo.

El uso de agentes quelantes (quelatos, *chelating*) es un método para lograr aproximar los potenciales de diferentes metales, convirtiendo iones simples del metal más noble, en iones complejos con un menor potencial. En condiciones normales, los agentes quelantes

deben afectar únicamente a uno de los metales pero en determinados casos estos afectan a los iones de ambos metales. En este caso se reduce el potencial de los dos metales, pero la diferencia entre ellos se disminuye. Es posible utilizar dos agentes quelantes para actuar sobre dos metales diferentes [9].

### **Variables a tener en cuenta en aleaciones**

En el siguiente apartado (C.2.3) se detallan las relaciones entre las diferentes variables del proceso y sus efectos en el recubrimiento sin embargo, al depositar aleaciones determinadas variables cobran especial relevancia:

Densidad de corriente; al incrementar la densidad de corriente aumenta el contenido del metal menos noble en la deposición de la aleación.

Temperatura; al incrementar la temperatura se reduce la polarización catódica. La activación de la polarización se reduce por la intensificación de la formación de gas de Hidrogeno. En consecuencia la concentración de polarización disminuye por el aumento de la concentración de metal en la capa de difusión del cátodo. El resultado es un incremento del metal más noble en la aleación.

Agitación; reduce el grosor de la capa de difusión del cátodo, lo que disminuye la concentración de polarización. El resultado es un incremento del metal más noble en la aleación.

Aditivos; (abrillantadores, niveladores) actúan como agentes quelantes, aumentando la presencia del metal menos noble en la aleación. Los aditivos son más efectivos en electrolitos con iones simples(9).

## **C.2.3 Variables relacionadas en el proceso y sus efectos**

La electrodeposición es un proceso complejo en el que intervienen muchas variables. Las interrelaciones entre variables conllevan la necesidad de tener en cuenta que la alteración de un único factor puede afectar a la totalidad del proceso. En este apartado se intenta describir las principales variables, como dichas variables son afectadas por otras variables y que efectos tienen las unas sobre las otras. Las variables se clasifican en cuatro grandes grupos: variables de corriente, variables de la solución/electrolito/baño, variables de la deposición y variables del crecimiento.

### **C.2.3.1 Variables de corriente**

Variables vinculadas a la corriente que circula entre los electrodos. Descripción, otras variables de las que depende y sobre las cuales influye.

**Potencial de electrodo / Electrode Potential [E]****Descripción:**

Potencial de equilibrio en ausencia de corriente.

**Depende:**

Potencial estándar de electrodo de los Standard Electrode Potential

Temperatura

Electrons involved in the reaction - Metal ions

**Afecta:**

Potencial mínimo de la fuente de corriente.

**Sobrepotencial [ $\eta$ ]****Descripción:**

Potencial por encima del potencial de electrodo ( $\eta = E(I) - E(I=0)$ )

**Depende:**

Potencial estándar de electrodo

Potencial empleado

Conductividad del electrolito

**Afecta:****Intensidad / Current [I]****Descripción:**

Corriente que circula en la solución, entre el ánodo y cátodo.

**Depende:**

Sobrepotencial

Impedancia del sistema

Relación entre corriente y sobrepotencial suele ser exponencial.

Densidad de corriente máxima

Dimensiones y número de piezas a bañar simultáneamente

**Afecta:**

Densidad de corriente

Características de la fuente de alimentación

**Densidad de corriente / Current density [i]****Descripción:**

Cantidad de corriente respecto superficie [ $i = I/S$ ]

**Depende:**

Intensidad

Superficie de los objetos a cubrir.

**Afecta:**

Densidades de corriente demasiado elevadas "queman" el recubrimiento de las zonas más externas de la pieza.

Aumento en densidad de corriente provoca:

menor tamaño de grano (hasta cierto límite)

más brillo

Distribución del recubrimiento

#### Distribución de corriente / *Current distribution*

**Descripción:**

Forma en que se distribuye la corriente en la superficie de los electrodos.

**Depende:**

Relación entre las superficies del ánodo y cátodo. La relación recomendada es de 1:1.

Geometría de la celda o batea

La distribución de los ánodos. Ánodos pequeños distribuidos a lo largo de la batea mejoran la distribución de corriente.

Conductividad del electrolito

Potencial de activación

Transporte másico de iones en el electrolito

**Afecta:**

Distribución del metal en la superficie de la pieza.

Diferencias entre piezas situadas en zonas diferentes.

#### Eficiencia de corriente / *Current Efficiency*

**Descripción:**

Eficacia del proceso. Es inferior al 100% si se producen más reacciones químicas que las estrictamente básicas del proceso (oxidación y reducción de los iones metálicos)

$CE = Q_{\text{requerida}} / Q_{\text{total}} = \text{Masa de metal depositada} / \text{Masa de metal empleada}$

#### Deposición pulsatoria / *Pulse deposition*

**Descripción:**

Utilización de pulsos de corriente de diferentes características, en vez de corriente continua constante. Las formas más habituales son rectangulares y sinusoidales.

**Depende:**

Fuente eléctrica

**Afecta:**

Mejora:

### Distribución de corriente

#### *Leveling*

Aumenta el brillo

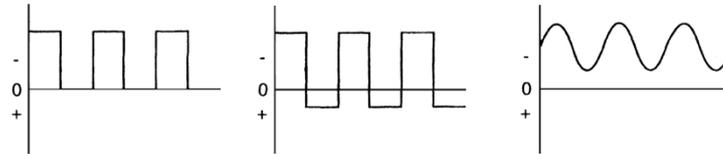


Figura C.7 Gráficos Voltaje - Tiempo de varias formas de onda

### C.2.3.2 Variables de la solución / electrolito/baño

Variables vinculadas al electrolito empleado para el baño de las piezas. Descripción, otras variables de las que depende y sobre las cuales influye.

#### Agitación

##### **Descripción:**

Agitación mecánica del electrolito

##### **Afecta:**

Favorece los cambios en la área catódica y otras partes del electrolito.

Favorece la difusión de los iones metálicos.

Reduce la polarización de concentración, favoreciendo la uniformidad de los depósitos.

Reduce la deposición de burbujas en la superficie de la pieza reduciendo el *pitting*.

Permite densidades de corriente mayores.

## Temperatura

**Afecta:**

Temperaturas elevadas

Mejor difusión

Reduce la generación de hidrogeno en el cátodo

Reducción tamaño de grano

Más brillo

Aumento de la temperatura sin aumentar la densidad de corriente

Reduce la polarización y en consecuencia aumenta el tamaño de grano

## Conductividad

**Descripción:**

Conductividad eléctrica del electrolito.

**Depende:**

numero de iones en la solución (grado de ionización)

Aditivos

**Afecta:**

Intensidad

## Concentración de iones metálicos / *Metallic ion concentración*

**Descripción:**

Concentración de iones metálicos en el electrolito del metal a depositar.

**Depende:**

Solución

**Afecta:**

Por lo general, es recomendable:

Baja concentración de iones a depositar.

Elevada cantidad de moléculas disponibles para disociarse rápidamente y remplazar los iones depositados.

### Concentración de ion Hidrogeno, Potencial Hidrogeno (pH)

**Descripción:**

Concentración de iones hidronio  $[H_3O]^+$  en el electrolito. Indicador de la acidez o alcalinidad de la solución.

**Depende:**

Se emplean aditivos ácidos y básicos de baja disociación para regular el pH.

**Afecta:**

De gran relevancia en la deposición de los metales más electronegativos.

la solución debe contener suficientes iones de Hidrogeno para prevenir la formación de hidratos y sales básicas.

demasiados iones  $H^+$  descargan el cátodo.

El hidrogeno es codepositado con la mayoría de metales. Causa fragilización (*embrittlement*), llamada *hidrogen embrittlement* (HE).

### Aditivos / Additives

**Descripción:**

Componentes orgánicos o inorgánicos añadidos adicionalmente al electrolito con el fin de variar las características de la deposición. Es necesario tener en cuenta que solo son efectivos en una concentración dentro de un rango determinado, fuera del cual dejan de ser eficaces y causan problemas en la deposición. Un aditivo eficaz para un recubrimiento

**Afecta:**

Variación de la conductividad

Variación de la estabilidad del baño

Variación de la distribución del metal

Variación de la resistencia a la corrosión

Variación del brillo

Variación de la reflectividad

Variación de las propiedades mecánicas (dureza, ductilidad, soldabilidad...)

Afectan a la deposición y formación de cristales como adsorbatos.

Afectan a la cinética de la electrodeposición

**Depende:**

Concentración de los aditivos decrece con el tiempo por:

Ser incorporados en los depósitos

Ser consumidos en reacciones químicas en el ánodo o cátodo

### Tensión superficial / *Surface tension*

**Depende:**

Aditivos (agentes humectantes, reducen la tensión superficial)

**Afecta:**

Una tensión superficial baja reduce el *pitting*, producido por pequeñas burbujas en la superficie de la pieza.

### Impurezas

**Descripción:**

Contenido de compuestos no deseados en electrolito

**Depende:**

Origen:

Aditivos químicos (niveladores, abrillantadores..)

Partículas añadidas( para recubrimientos compuestos)

Productos catódicos (iones metálicos complejos)

Hidróxidos (de los metales depositados)

Burbujas (hidrogeno gas, otros..)

Densidades de corriente bajas favorecen la presencia de impurezas

**Afecta:**

Cantidades muy bajas de impurezas pueden tener gran influencia en la deposición.

### C.2.3.3 Variables de la deposición

Variables vinculadas al crecimiento y proceso de deposición. Descripción, otras variables de las que depende y sobre las cuales influye.

#### Masa transportada

**Descripción:**

Masa de iones metálicos transportada entre los electrodos.

**Afecta:**

Capa de difusión

Coeficiente de difusión (D)

Densidad de corriente máxima

La reacción de deposición está limitada por la capacidad del electrolito de transportar los iones metálicos

#### Espesor / *Deposit thickness* [h]

**Descripción:**

Altura del depósito. Valor variable a lo largo de la superficie y en piezas diferentes.

**Depende:**

Tiempo de baño  
Densidad de corriente  
Superficie  
Densidad del metal depositado  
Distribución

**Afecta:**

Volumen del depósito [V]  
Masa del depósito [w]

*Adherencia / Adherence*

**Descripción:**

Capacidad adherente del recubrimiento con el metal base.

**Depende:**

Principales causas de desprendimiento

Deformaciones mecánicas  
Gases ocluidos  
Cambios de temperatura  
Corrosión incipiente de pequeños poros

Principales causas de baja adherencia

Presencia de cuerpos extraños en el recubrimiento o en el metal base  
Tensiones internas en el recubrimiento (capa de Belby)  
Grosor de la capa (capas demasiado finas se desprenden con mayor facilidad)

**Afecta:**

Consecuencias de baja adherencia

Defectos: ampollado, descamación, avejigado, desconchado, etc.  
Las capas son fácilmente desprendibles

*Distribución / Distribution*

**Descripción:**

Distribución del crecimiento del recubrimiento. En recubrimientos desiguales, zonas en que el espesor es diferente.

**Depende:**

Geometría del objeto  
Distribución de corriente  
Estado de la pieza

Densidad de corriente (densidades de corriente bajas generan capas más uniformes y homogéneas).

**Afecta:**

Homogeneidad el recubrimiento.

Crecimiento desigual según zona de la superficie.

### C.2.3.4 Variables del crecimiento

#### *Leveling*

**Descripción:**

*Leveling* es la reducción progresiva de la dureza de la superficie.

**Depende:**

Aditivos

Pulido mecánico (posterior al baño)

**Afecta:**

#### Brillo

**Descripción:**

Característica óptica definida como la potencia de reflexión especular de una superficie.

**Depende:**

3 mecanismos para una deposición brillante:

Difusión controlada, *leveling*

Refinamiento del tamaño de grano

Aleatorización del crecimiento de los cristales

Aditivos

Densidad de corriente

Temperatura

Forma del corriente. Corriente ondulatoria o pulsante altera aumenta el brillo.

**Afecta:**

Apariencia de la superficie

### Lugar de trabajo y equipo

Para poder llevar a cabo el proceso de electrodeposición es necesario un equipo específico. La inversión inicial necesaria es relativamente barata, puesto que no requiere de gran maquinaria ni equipos de última tecnología, debido a que la base de esta tecnología no ha evolucionado significativamente desde hace décadas [10].

### C.2.5 Lugar de Trabajo

Para la electrodeposición el lugar de trabajo debe constar de ciertas características:

- Espacios separados para que las distintas operaciones no interfieran entre sí.
- Sector de pulido, fundición y arenado deben estar totalmente aislados del sector bañado. La suciedad generada durante estas operaciones puede contaminar los electrolitos.

A su vez sector de galvanoplastia puede ser perjudicial para las otras operaciones debido a que las emanaciones de los baños atacan corrosivamente a todos los elementos metálicos.

- Se requiere un sistema de ventilación eficaz. Especialmente importante en baños cianurados y en el sistema de neutralización de aguas de enjuague.
- Paredes revestidas con material anticorrosivo hasta una altura de 50 cm por encima de las bateas.
- Suelo cubierto con una tarima de material plástico no degradable, antideslizante y forma panal de abeja, para evitar la exposición de los operarios a posibles vertidos.

### Bateas

Recipientes o contenedores en los que se realiza el proceso de electrodeposición. Estas contienen el electrolito. Estas deben ser resistentes al ataque de los ácidos, no contaminar el electrolito, ser aislantes de la corriente, disponer de una estructura superior aislada para la colocación de las barras anódicas y catódicas. Generalmente las bateas industriales están formadas por una estructura de chapa de hierro (u otro material) revestida interiormente con ebonita, polietileno, polipropileno, resina de poliéster, epoxi con fibra de vidrio, PVC o pinturas antiácidas.

### Calefacción de la solución

Sistema indispensable para correcto desarrollo del proceso. La temperatura es una variable muy transcendente y se necesita una temperatura superior a la temperatura ambiente a excepción, como su nombre indica, de los baños a temperatura ambiente. Sin embargo, incluso en los baños a temperatura ambiente también es necesario establecer un control sobre la temperatura para evitar que esta descienda en exceso, lo que provoca cristalización. Como norma general, es aconsejable mantener la temperatura siempre por encima de los 17°C.

Los sistemas de calefacción industriales pueden ser por agua caliente o por resistencias eléctricas. Los sistemas de calefacción por agua caliente se basan en un calentador, un sistema de cañerías, una bomba de agua que resista altas temperaturas y unos intercambiadores que transfieren el calor al electrolito. En el caso de un sistema por

resistencias, consiste en una fuente de alimentación, un regulador de corriente y unas vainas sumergidas en el electrolito con resistencias eléctricas en el interior (Figura C.7).

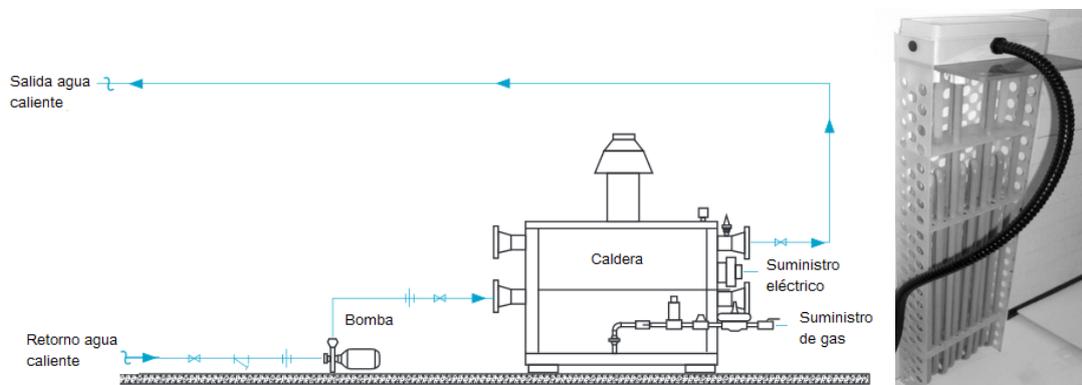


Figura C.8 Esquema sistema de calefacción y ejemplo de radiador de la empresa Heat Star Systems [11]

Los intercambiadores y vainas son fabricados o recubiertos de sustancias altamente resistentes a la corrosión y ataque químico, como acero inoxidable, titanio, cuarzo o vidrio térmico; ya que estas piezas deben resistir largas exposiciones a los productos químicos del electrolito.

### Sistema de agua corriente para enjuague

Se requiere un sistema de agua corriente para el enjuague de las piezas entre las diferentes etapas del proceso y poder eliminar los productos químicos adheridos a la superficie.

### Tambor

Dispositivo procesar gran cantidad de piezas de tamaño reducido o aquellas piezas que debido a la geometría son difíciles de colgar. El tambor gira 360° accionado por un motor eléctrico y la corriente eléctrica se aplica mediante un contacto móvil (cátodo) en el interior del tambor.

Para realizar los diferentes baños galvánicos se traslada el tambor de un lugar a otro con las piezas en el interior. La reducción de la manipulación de las piezas y el que el tambor al mismo tiempo realiza la función del agitador, son algunas de las ventajas de este dispositivo. Por contra, son necesarios tiempos de baño superiores debido a que las piezas están en contacto con los ánodos de forma intermitente y los voltajes tienen que ser mayores, a causa de que la corriente se transmite a través de varias piezas, incrementando la resistencia.

### Filtrado

Deben ser inatacables a las soluciones con que se trabaja. Es necesario un sistema de filtrado en los electrolitos de elevada velocidad de deposición. El filtrado favorece la estructura fina de los depósitos, aumenta la densidad de corriente, corrosión de los ánodos.

### Agitación

La agitación evita las picaduras en los depósitos (pitting) y permite trabajar con densidades de corriente elevadas. Los mecanismos de agitación más empleados se basan en el movimiento del cátodo mediante oscilación, desplazamiento o rotación, insuflación de aire o movimiento del tambor.

### Soportes piezas

Cestas de titanio o ganchos de diferentes materiales y en ocasiones con recubrimientos protectores, son empleados para sostener y transmitir corriente a los ánodos durante el baño.



Figura C.10 Ánodo tipo cesta de la empresa Schloetter [13]



Figura C.9 Ánodo tipo gancho, con pintura protectora de la empresa Nathan Trotter [12]

### Fuente de alimentación / Rectificador

Para el funcionamiento del sistema son necesarias por lo menos dos fuentes de alimentación diferenciadas. Por un lado una o varias fuentes de alimentación que proporciona corriente a los sistemas auxiliares del baño, como el sistema de filtrado, agitado, calefacción y otros dispositivos, las cuales serán de corriente alterna o corriente continua, según la máquina y diferente voltaje, dependiendo de la magnitud de la instalación. Por otro lado, es indispensable una fuente de alimentación para aportar la corriente eléctrica de la electrodeposición. Esta constara de un transformador CA, un

rectificador CA-DC, un regulador de potencia, un sistema de control y sistema de refrigeración. El tipo de fuente empleada para este propósito se caracteriza por ofrecer Voltajes relativamente bajos, intensidades elevado y un sistema de regulación preciso que además permita la generación de corriente pulsatorio de diferentes características.

### C.3.3 Pretratamientos

La preparación de la superficie es un proceso que puede constar de bastantes operaciones y es diseñado teniendo en cuenta los procesos de fabricación, características del material y recubrimiento que se desea aplicar. El orden típico de los procesos es:

- limpieza mecánica
- limpieza por inmersión
- electrolimpieza
- activación

El éxito en la electrodeposición depende de la correcta eliminación de contaminantes de la superficie del sustrato. Antes del recubrimiento, las piezas tienen una mezcla de compuestos provenientes de los procesos de fabricación previos, tales como lubricantes, aceites, restos de pulido, protectores de corrosión; y otros provenientes del ambiente como capas de óxido. Las capas orgánicas y no metálicas interfieren de forma importante en el proceso causando baja adhesión o evitando la deposición.

Los procesos de limpieza están separados en dos tipos: limpieza física, aportación de energía cinética para la eliminación de los contaminantes de la superficie (*glass bead peening*, agitación ultrasónica, cepillado abrasivo), y limpieza química, eliminación de las capas contaminantes por disolventes o emulsionantes en una solución [14].

La mayor parte de contaminantes son eliminados mediante uno o varios de los siguientes mecanismos:

- Acción mecánica: extremadamente importante en la limpieza ya que aumenta la velocidad y eficiencia de los otros mecanismos. Consiste en el movimiento de la solución o de la propia pieza.
- Mojado: proceso por el cual los componentes en la superficie pierden adherencia por desplazamiento del aceite y reducción de la tensión intersuperficial.
- Emulsificación: mezcla de dos líquidos inmiscibles. Facilita la separación de las sustancias de la superficie.

- Saponificación: es la reacción de los ácidos grasos con alcalinos que produce jabón.
- Solubilización: es el proceso por el cual la solubilidad de una sustancia es aumentada en un determinado medio como el agua, por la acción de agentes activos.
- Defloculación: proceso por el cual los contaminantes son divididos en partículas muy pequeñas y dispersados en un determinado medio.
- Secuestración: mecanismo en el que iones no deseables y metales pesados son fijados o desactivados, previniendo que reaccionen con elementos con los que normalmente formarían soluciones insolubles.
- Electrolimpieza: es un proceso electro-lítico que emplea una composición de electrolito diseñada para limpiar las sustancias que no pueden eliminadas con los otros métodos, como huellas dactilares, compuestos introducidos en las porosidades de la superficie, productos del oxido o tratamientos térmicos.

La **activación** es el paso posterior a la limpieza y el paso previo a la electrodeposición. El propósito es la eliminación de los últimos restos de oxido y dejar al descubierto el sustrato, facilitando la adhesión del recubrimiento mediante la inmersión en un medio ácido. El medio ácido empleado depende de las características del sustrato y suele ser en una solución basada en ácido sulfúrico o bien ácido crómico.

### C.3.4 Postratamientos

Tras el bañado, las piezas son aclaradas con agua para luego ser secadas al aire, en hornos de aire caliente, en maquinas vibradores con serrín o maquinas centrifugas. Posteriormente opcionalmente y según las propiedades del recubrimiento se puede realizar un tratamiento térmico y/o molido. Los tratamientos térmicos tienen como objetivo reducir la fragilidad del recubrimiento con el objetivo de aumentar su durabilidad. El molido alisa la superficie y elimina imperfecciones en algunos recubrimientos. Se realiza con una muela muy suave, a velocidad muy baja y con refrigerante, un aumento de la temperatura puede deteriorar el recubrimiento.

Como último paso y opcionalmente, se puede aplicar una capa protectora de barniz por deposición electroforética, *electrophoretic deposition* (EPD), también llamada *electrophoretic coating*, *electrocoating* o *e-coat*. Cabe aclarar que el término "e-coat" corresponde a cualquier proceso de recubrimiento electro-lítico, sin embargo, en la industria se emplea como abreviación de *electrophoretic coating*. Este tipo de tratamiento aísla el recubrimiento de los agentes ambientales, evitando así la corrosión del metal, al

mismo tiempo que altera ligeramente el aspecto de la pieza variando el brillo, textura y en ocasiones el color.

Consiste en una solución acuosa con resinas orgánicas en la que se sumergen los electrodos, siendo uno de los electrodos la pieza a tratar. Se aplica tensión entre los dos electrodos y dependiendo de si el barniz es anódico o catódico, la pieza se conecta al polo positivo o negativo. Una vez aplicada la corriente, se inicia la deposición sobre la superficie. A medida que se va cubriendo la superficie, la intensidad disminuye progresivamente a causa de que el barniz depositado aumenta la resistencia al paso de corriente debido a su naturaleza aislante. Al cabo de pocos minutos, cuando la intensidad a disminuido hasta cierto punto, es indicativo de que el proceso se ha detenido y no se está depositado más material [15]. En la figura C.10 se esquematiza la evolución de la intensidad durante el proceso.

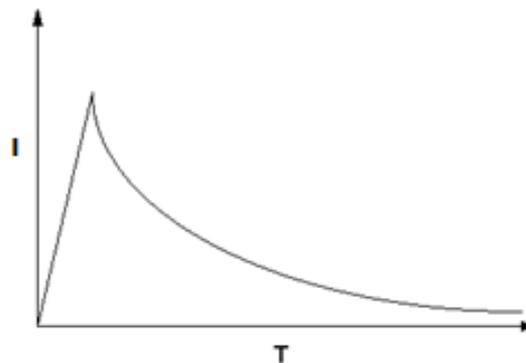


Figura C.11 Evolución de la intensidad durante la aplicación de un barniz por deposición electroforética

La gran ventaja de este proceso, es que permite fabricar bisutería con recubrimientos metálicos muy finos y con una duración relativamente buena. Indispensable para aquellas piezas en que es necesario emplear metales preciosos en el recubrimiento a un precio bajo.

## D. Otras tecnologías de recubrimiento existentes

La tecnología más extendida para la realización de recubrimientos en bisutería es la electrodeposición, sin embargo existen otras tecnologías de recubrimiento que podrían emplearse para el mismo fin. En este apartado se comentan brevemente las principales tecnologías de recubrimiento existentes.

Cabe destacar que se han clasificado las diferentes tecnologías en varios apartados según sus propiedades más características, pudiendo algunas de las tecnologías ajustarse a más de una categoría aunque estén clasificadas en una sola.

### Tecnologías por electricidad

Tecnologías que emplean corriente eléctrica en el mecanismo de deposición.

#### D.1.1.1. Electroforesis / *Electrophoretic deposition* EPD

Existen varios términos para esta tecnología, siendo sinónimos y en algunos casos diferenciados en detalles. Deposición electroforetica (*electrophoretic deposition*) (EPD), *electrophoretic coating*, *electrocoating*, *e-coating*, *e-coat* (técnicamente *e-coat* o *e-coating* corresponde a cualquier recubrimiento electrolítico, sin embargo en la industria se asocia a la electroforesis), catoforesis o electrodeposición catódica (*cathodic electrodeposition*) (tipo de electroforesis en que la superficie actúa de ánodo y la substancia que con la que se realiza el recubrimiento de cátodo) [16].

Para realizar el recubrimiento, se sumerge la pieza en una solución habitualmente orgánica con grupos ionizables que incorporan partículas solidas. Los grupos ionizables incorporados en la solución se forman por una reacción entre un ácido y una base para formar una sal. Una vez sumergida, se aplica corriente continua mediante unos electrodos, la polaridad de la corriente que se le aplica a la pieza, depende de la naturaleza del grupo ionizable. Los iones migran al electrodo de carga opuesta a la propia, llegando a la pieza y adhiriéndose a ella [17].

Diferencias entre el Electroforesis y el Electrodeposición (Tabla D.1):

	Electroforesis	Electrodeposición
Movimiento de las especies	Partículas solidas	Iones
Carga de transferencia en la deposición	Ninguna	Reducción de iones
Conductividad del medio requerida	Baja	Elevada
Preferencia de medio	Orgánico	Agua
Índice de deposición ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$\sim 1000$	$\sim 0,1$

Tabla D.1 Comparación Electroforesis y Electrodeposición

Con esta tecnología se logran recubrimientos uniformes de materiales tales como resinas, epoxy, acrílicas y poliuretano. El material base debes ser conductor y requiere cierta preparación previa. No permite la deposición de metales, sin embargo se emplea en bisutería para la aplicación de capas protectoras.

#### **D.1.1.2. Pintura electrostática / *Electrostatic coating / Powder coating***

La pintura electrostática (o pintura en polvo) es una mezcla de cargas minerales, pigmentos y resinas en forma de pequeñas partículas. Mediante una pistola electrostática se rocía la superficie a la vez que se aplica una carga eléctrica a las partículas de pintura. Las partículas cargadas eléctricamente son atraídas por la superficie, la cual está conectada a tierra, y se adhieren. Tras el rociado la pieza se introduce en el horno para el curado y conseguir el aspecto final [18].

Técnicamente es posible aplicar pintura electrostática en bisutería pero los acabados que se consiguen con esta tecnología difieren de los solicitados por esta industria.

### **Tecnologías por deposición**

Tecnologías de deposición de partículas sin la utilización de corriente eléctrica.

#### **D.1.1.3. *Electroless / Chemical Deposition***

Metal es aportado por una sal. Un agente reductor, presente en la solución, reduce los iones metálicos en la superficie de la pieza a cubrir. La reacción solamente ocurre en la superficie catalítica, aunque si el sistema no es controlado debidamente, se puede producir la reducción en la solución creando polvo y pequeñas partículas no deseadas, con consecuencias negativas para el bañado [3].

Los principales metales depositables son Ni, Co, Pd, Cu, Au, Ag y aleaciones de estos con P o B. Es un proceso más sencillo, el proceso en sí mismo es más barato y los espesores son más uniformes que por electrodeposición, especialmente en piezas de elevado detalle. Es una tecnología que puede aplicarse en bisutería, pero presenta ciertas limitaciones en cuanto a los metales y aleaciones depositables, siendo imposible lograr determinados acabados solicitados por los clientes.

### **Deposición al vacío / Vapor deposition**

Conjunto de procesos realizados a presiones inferiores a la atmosférica, basados en la deposición de varias capas de material, molécula a molécula, en una superficie sólida.

### **Deposición física a partir de fase de vapor / *Physical vapor deposition (PVD)***

En una cámara al vacío se genera vapor del material a depositar para posteriormente condensarlo en la superficie a tratar, creando el recubrimiento en un ambiente controlado y compuesto por determinados gases en función del tipo de recubrimiento que se desee. Existen tres métodos para vaporizar el material [19]:

- Calentamiento del material hasta la evaporación, térmicamente o mediante un haz de electrones (*e-beam*), para condensar posteriormente sobre la superficie deseada.
- 'Pulverizando' partículas del metal con el que se quiere recubrir mediante el bombardeo de moléculas de un gas ionizadas sobre el material (*ion sputtering*), mediante magnetrón, creando con corriente un plasma que ataca al material a tratar (*magnetron sputtering*), situando la sustancia y el sustrato entre dos electrodos para acelerar las partículas magnéticamente haciéndolas colisionar inelásticamente con la superficie (*DC diode sputtering*) o mediante la aplicación de corriente con una determinada frecuencia (*radio frequency sputtering*).
- *Reactive PVD*

Es una tecnología relativamente nueva comúnmente empleada en la fabricación de herramientas, instrumentos médicos, moldes y matrices. En comparación con la electrodeposición se generan menos residuos, el recubrimiento es más uniforme, de elevada dureza, con mejor adherencia, y se puede emplear un elevado número de compuestos, entre ellos metales preciosos y aleaciones empleados en bisutería [20]. Es posible utilizarla en bisutería, sin embargo la industria está acostumbrada a trabajar con electrodeposición y su elevado coste hace que únicamente sea viable para productos de precio elevado.

### **Deposición Química de Vapor / *Chemical vapor deposition (CVD)***

Método basado en la introducción en una cámara de un gas reactivo en la cámara, el cual al activarse los átomos son absorbidos por el sustrato, donde se produce una reacción química. La temperatura influye de forma significativa y la uniformidad del depósito depende en gran medida del flujo del reactivo. Es importante mantener un equilibrio entre sustrato transportado y el depositado; si la temperatura es demasiado baja o el vacío demasiado elevado, el grado de deposición será menor al grado de transporte.

Variantes:

- *Low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD)*
- *Plasma-enhanced CVD (PECVD)*
- *Atmosphere-Pressure CVD (APCVD)*
- *Metal-Organic CVD (MOCVD)*

Esta tecnología está orientada a realizar recubrimientos extremadamente finos destinados principalmente a dispositivos electrónicos. Su aplicación en bisutería se descarta debido a que los recubrimientos de este tipo son de espesor demasiado fino para la mayoría de casos y el coste del proceso es significativamente superior a la electrodeposición..

#### **D.1.1.4. Proyección Térmica / Termorrociado / *Thermal spray coating***

Proceso en el que se derrite el material del que se desea hacer el recubrimiento y seguidamente es rociado sobre la superficie a cubrir. Para derretir el material se emplean un arco eléctrico que se aplica sobre el material; o bien químicamente mediante una llama(21).

Con esta tecnología se depositan metales y plásticos, obteniendo espesores de entre 20 micras hasta varios mm. Debido a su acabado áspero e irregular, los recubrimientos por proyección térmica no son atractivos para la bisutería.

#### **D.1.1.5. Revestimiento mecánico / Plaqueado mecánico / *Mechanical plating***

Se basa en el concepto de “soldadura en frío”. Para aplicar el recubrimiento se introducen en un tambor giratorio con trozos de vidrio, reactivos y catalizadores, que activarán y prepararán la superficie a tratar. Posteriormente, se añade polvo del metal con el que se desea recubrir y trozos de cristal de dimensiones variables. Después se aplican pasivados (*passivates*) similares a los de electrodeposición, que actúan lubricando y secando(22).

Los principales metales depositables son zinc, aluminio y estaño, solo combinados. Las ventajas que ofrecen esta tecnología son su bajo coste (se tratan muchas piezas simultáneamente), bajo impacto ecológico y que no presenta fragilización por hidrogeno, sustratos porosos pueden ser cubiertos satisfactoriamente, como pueden ser sinterizados (requerirán un pretratamiento para evitar que absorban la solución a través de los poros) [21].

Su utilización en bisutería no tiene sentido debido a que los materiales depositables distan mucho de los normalmente empleados, estética buscada y textura deseada.

### **Recubrimiento por conversión**

Tecnologías que consisten en la alteración química de la superficie de la pieza.

#### **D.1.1.6. Pasivación**

Formación de una capa relativamente inerte en la superficie de un material (habitualmente metal) a partir de la reacción del propio metal con algún agente. Esta capa protege al material interior de los agentes externos, siendo reducidas las reacciones químicas o electroquímicas con agentes externos [23].

Los metales en los que se suele emplear son el acero, aluminio, cromo, zinc, titanio y silicio. Aunque se puede emplear en acero y zinc (dos de los metales más recurrentes en piezas de bisutería), el rango de aspectos que se pueden conseguir es muy inferior al de la electrodeposición. Su uso se restringe algunos casos muy concretos en que se busca un efecto concreto.

#### **D.1.1.7. Anodizado**

Proceso por el cual al sumergirse una pieza en un baño ácido, se oxida la superficie volviéndose porosa y endureciéndose, proporcionando resistencia a la corrosión y un acabado decorativo. Se puede obtener un amplio rango de colores añadiendo tintes a la solución.

El material en el que más se emplea esta tecnología es el aluminio, sin embargo también se puede emplear en titanio, zinc, magnesio, niobio, zirconio y hafnio, hierro y acero en algunas circunstancias [24]. Se aplica en algunas piezas de bisutería de colores, sin la variedad de acabados de zinc son limitados y distan de los normalmente solicitados.

## **Pintado**

En caso de pintar metales, si la superficie esta en buenas condiciones y sin tratar, primero se limpia con un disolvente para posteriormente aplicar una capa de algún producto protector, como puede ser un antioxidante (depende de las condiciones a las que deba resistir la superficie), para posteriormente, aplicar la pintura. Una vez secada se añade una o varias capas de laca para ofrecer protección y un acabo más brillante o con las características deseadas [24].

Aunque existe gran variedad de productos que se adaptan a un amplio abanico de necesidades, suele tener espesor irregular, reduce el nivel de detalle y taponar orificios, por ello no suele ser una buena opción de cara a la bisutería.

## E. Bibliografía

1. **ROGERGE, P. R.** *Corrosion Engineering - Principles and Practice*. 2008.
2. **SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M.** *Modern Electroplating*. 2010.
3. **NASSER, K.** *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*. 2004, pág. 247-289.
4. **JULVE, E.** *Revista de Química. Vol. III. Nº2* . Diciembre 1989, pág 201-219.
5. **LOU, H.H., HUANG, Y.** *Electroplating*. 2004.
6. **ALLEN, J., FAULKER, L.R.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000.
7. **SCHWARTZ, M.** *Deposition from Aqueous Solutions: An Overview*.
8. **DJOKIC, S.** *Electrodeposition and Surface Finishing - Fundamentals and Applications*. 2014.
9. **BRENNER, A.** *Electrodeposition of Alloys - Principles and Practice*. 1963.
10. **RODRIGUEZ, P.C.** *Galvanoplastia Aplicada, Teoría y Práctica*.
11. **Heat Star Systems.** [www.heatstarsystems.com](http://www.heatstarsystems.com). [En línea]
12. **Nathan Trotter.** [www.nathantrotter.com](http://www.nathantrotter.com). [En línea]
13. **Schloetter.** [www.schloetter.co.uk](http://www.schloetter.co.uk). [En línea]
14. **New Star Chemicals.** *Chemical Surface Preparation for Electroplated and Metallic Coatings*.
15. **BOARD, N.** *The Complete Technology Book on Electroplating*. 2005.
16. **Euro Quality Coatings Ltd. (EQC).** [www.euroqualitycoatings.co.uk](http://www.euroqualitycoatings.co.uk). [En línea]
17. **AZO Materials.** [www.azom.com](http://www.azom.com). [En línea]
18. **IHOBE - Sociedad Pública Gestión Ambiental.** Libro blanco para la minimización de los residuos y emisiones - Pintado Industrial.

19. **CHEN, E.** Thin Film Deposition, Applied Physics. 2004.
20. **Angstrom Sciences.** [www.angstromsciences.com](http://www.angstromsciences.com). [En línea]
21. **SATOW, A., ROHCO, M.** ASTM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, Mechanical Plating. 1994.
22. **Anochrome Group.** Mechanical Plating.
23. **LOPES, P.** Corrosión. 1998.
24. **KALPAKJIAN, S., SCHMID, S.R.** Manufactura, Ingeniería y Tecnología. 2008.
25. **YANG, L.** *Techniques for corrosion monitoring*. 2008.