

Revestimiento electrolítico con una aleación de cobre-estaño. (Speculum)

POR EL DR. ING. PABLO KRASSA K. E ING. HÉCTOR MARTÍNEZ M.

GENERALIDADES

Auspiciado por el Instituto Nacional de Investigaciones Tecnológicas y de Normalización («Inditecnor»), hemos estudiado en escala de Laboratorio un proceso para recubrir electrolíticamente diversos metales con una capa metálica que en su aspecto se asemeja mucho al plateado.

Se trata de una aleación de cobre y estaño denominada «Speculum», desarrollada por el «Tin Research Institute» y que tiene varias e importantes ventajas. Desde luego, es mucho más barata que el plateado, además tiene mucha dureza y, por lo tanto, mayor duración que éste y, finalmente, el tiempo necesario para obtener una capa de un grosor suficiente es muy corto. Por esto, la extensión de las instalaciones resulta muy pequeña en relación con la capacidad de producción. Todas estas razones, junto con el hecho de que según nuestros conocimientos no se ha aplicado en Chile todavía este proceso, movieron a «Inditecnor» a encomendarnos la investigación de las condiciones más adecuadas para trabajar y muy especialmente las posibilidades de obtener en el país las sales necesarias que forman el baño electrolítico empleado y cuya importación, en las condiciones actuales, resultaría muy difícil.

Existen antecedentes detallados respecto a las condiciones para llevar a efecto la precipitación, especialmente en las publicaciones del «Tin Research Institute», pero no hay indicaciones sobre los métodos industriales aplicados para la fabricación de los componentes que se usan en la preparación de la solución empleada. Nuestros esfuerzos para obtenerlos por importación nos mostraron que su compra resultaría excesivamente cara para permitir una aplicación del proceso en el país y que, por otra parte, siempre existiría la posibilidad de una interrupción en el suministro, condición que perjudica, si no imposibilita, la marcha regular de una industria.

Fuera de la electrólisis misma hubo que estudiar también la preparación previa de los metales sobre los cuales se hace la precipitación. La limpieza de esta pieza es condición primordial para la obtención de un recubrimiento uniforme y fácil de pulir para que tenga el brillo requerido y la resistencia mecánica y química deseada.

La composición del baño electrolítico usado es la siguiente:

Estaño en forma de estannato de sodio	40 g. por litro
Cobre en forma de cianuro de cobre	8 g. por litro
Cianuro de sodio libre	16 g. por litro
Soda cáustica libre	15 g. por litro

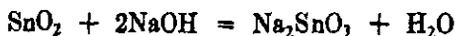
De estas sales, las dos primeras son los componentes que producen los iones de estaño y cobre que se precipitan en el cátodo. En vista de que se usan, paralelamente, ánodos de estaño y de cobre, teóricamente estas sales no se consumen, puesto que la disolución anódica debe compensar la precipitación catódica. Prácticamente hay una serie de razones que impiden este equilibrio. Desde luego, es imposible en un proceso industrial mantener una relación de la corriente que pasa por los ánodos de estaño y de cobre, respectivamente, que equivalga a la necesaria para obtener exactamente la composición de la aleación precipitada. Además, el estaño fácilmente tiende a disolverse en forma de iones bivalentes, es decir, formando estannito, circunstancia muy desfavorable para la electrólisis. Para evitarla es necesario producir sobre el estaño una película en la forma como se describe más adelante.

No obstante, si se obtiene estannito en la solución hay que oxidar el baño de vez en cuando. Otra reacción posible es la formación de oxígeno en los ánodos de cobre —pasividad—, que disminuye la cantidad de los iones de este metal en la solución. Finalmente, se puede producir una precipitación de óxido de estaño cuando la acción del anhídrido carbónico del aire ha convertido parte de la soda cáustica en carbonato. Esta reacción inevitable en la práctica exige la renovación paulatina del electrólito, la que, además, se hace necesario debido a la acumulación de impurezas, aún en cantidades mínimas, siempre presentes en los metales usados como ánodos.

Las otras dos sales tienen efectos secundarios. El cianuro de sodio sirve para mantener el cianuro de cobre en solución en forma de cianuro doble. Además, parte de esta sal se reduce formando amoníaco, reactivo que en cantidades pequeñas tiene efecto pronunciado sobre la composición de la aleación catódicamente precipitada.

PREPARACIÓN DEL ESTANNATO DE SODIO

De lo expuesto se desprende que prácticamente se necesitará esta sal no tanto para reforzar el baño, sino más bien para preparar nueva solución. Ahora, como se ha dicho, ésta contiene además soda cáustica libre. Los 40 g. de estaño por litro corresponden teóricamente a 27 g. de soda cáustica, así que los 15 g. de soda cáustica libre por litro forman el 55% de exceso sobre la cantidad equivalente. Esta circunstancia de que no hay inconveniente en usar un exceso de soda cáustica en la formación del estannato y que no hay necesidad de obtener la sal sólida, sino que basta tenerla en solución suficientemente concentrada, nos indujo a elegir entre los muchos métodos propuestos para su elaboración uno basado en las indicaciones de Young y que consiste en la reacción directa del óxido de estaño con soda cáustica, según la ecuación:



Young establece que se puede obtener esta combinación calentando óxido de estaño natural o artificial con una solución de soda cáustica al 22% elevando poco a poco la temperatura hasta los 315° C. Ensayes hechos siguiendo esta prescripción, no obstante demostraron que en condiciones como éstas, sólo parte del óxido se combina, aunque se use un exceso de soda cáustica. Es posible que el resultado fuese mejor si la masa se mantiene continuamente en movimiento por una agitación adecuada. Tal trabajo es muy molesto si se quiere efectuar con pequeñas cantidades en el Laboratorio. No obstante observamos que la mezcla sólida obtenida, calentando la mezcla de óxido de estaño y soda cáustica pulverizados con una pequeña cantidad de agua y hasta 300 a 400° para eliminar el agua, reacciona en forma casi completa, si se vuelve a pulverizar y se sigue calentando hasta 900° C. Mencionamos un ejemplo:

«150 partes de óxido de estaño (SnO_2 prácticamente puro) se mezclaron con 140 partes de soda cáustica comercial (77% NaOH). Después de agregar una cantidad suficiente de agua para obtener una masa homogénea, se calentó hasta 340° C. La masa primero se funde y después vuelve a solidificarse debido a la expulsión del agua. Se dejó enfriar, se trituró el producto y se siguió calentando hasta 900° C.»

La masa se disolvió en agua en la proporción de 1 a 10 y se determinó el estaño y la soda cáustica libre en solución, obteniéndose para el estaño un rendimiento de 82,3% del valor teórico. La solución filtrada tenía entonces, por litro, 45,9 g. de estaño y 4,4 g. de NaOH; es decir, más estaño que lo necesario y menos soda cáustica de la admitida, así que por dilución y adición de los otros ingredientes se pudo fácilmente conseguir la composición deseada.

El método expuesto tiene la ventaja de que es fácil obtener las materias primas con la pureza exigida. El óxido de estaño se emplea en grandes cantidades en el país en las industrias del esmaltado del hierro, así que siempre hay cantidades suficientes disponibles. En caso necesario se podría reemplazar por casiterita — el mineral natural — que produce Bolivia. La mayor parte de las impurezas de este producto son insolubles en soda cáustica y, por lo tanto, no tendrán mayor importancia.

El rendimiento algo bajo de la operación (82%) es susceptible de mejorarse si se trabaja en mayor escala y con agitación. En las industrias convendrá emplear una paila de hierro fundido provista de un agitador de cadena, como se emplea en otros casos similares (descomposición de las arenas monacéticas o de silicato de zirconio con soda cáustica) y calentado desde abajo. Se sigue el calentamiento hasta que la masa se ha solidificado casi completamente. Debido a la mezcla íntima que así se produce, no habrá necesidad de volver a triturar el producto antes de someterlo al calentamiento a mayor temperatura, el que se efectuaría en un horno de mufla con revestimiento alcalino.

De todos modos el óxido de estaño, que no se ha disuelto, no se pierde, puesto que se puede volver a tratar con nuevas cantidades de soda cáustica en una operación posterior.

PREPARACIÓN DEL CIANURO CUPROSO

El método más sencillo para producir esta sal sería la transformación de sulfato de cobre disuelto en cianuro por medio de la adición de cianuro de potasio en presencia de anhídrido sulfuroso. Sin embargo tiene el grave inconveniente de la formación de gases cianógenos sumamente venenosos. Preferimos, por lo tanto, usar como materia prima el cloruro cuproso que disuelto en una solución de cloruro de potasio precipita cianuro de potasio por la acción de un cianuro alcalino. La preparación de cloruro cuproso es fácil por reducción del sulfato cúprico con anhídrido sulfuroso en presencia de cloruro de sodio.

Para la buena marcha de este sistema es necesario que el cloruro cuproso esté prácticamente exento de cloruro cúprico. Al disolverse en una solución rica en cloruro de potasio se agregaron granallas de cobre y se hirvió durante un tiempo prolongado, asegurándose así la reducción completa. En seguida se filtró y se agregó el cianuro de potasio. Las proporciones finalmente usadas fueron las siguientes:

«9,25 g. de cloruro cuproso (para análisis) se disolvieron en 500 cm³ de agua, junto con 75 g. de cloruro de potasio. La solución filtrada contenía 5,62 g. de cobre correspondientes a 8,73 g. de cloruro cuproso (94,5% del producto empleado). A la solución se agregó la cantidad calculada de cianuro de sodio disuelta en agua. El precipitado se filtró, se lavó y se secó al aire. El rendimiento final fué el 88% del teórico».

En la práctica probablemente no será necesario filtrar la solución del cloruro cuproso, sino precipitar el cianuro en presencia de cloruro cuproso sin disolver. La poca solubilidad del cloruro cuproso obliga a emplear soluciones muy ricas en cloruro de potasio si se quiere disolver el total. Pero al precipitar el cianuro de la solución, nuevas cantidades de cloruro se pueden disolver hasta transformar completamente el cloruro cuproso en cianuro. El gasto elevado de cloruro de potasio sólo es aparente, puesto que la solución después de eliminar el cianuro cuproso puede volver a usarse para disolver nuevas cantidades de cloruro cuproso.

PREPARACIÓN DE LOS METALES ANTES DE RECUBRIRLOS

Nuestros ensayos se efectuaron usando como cátodos: cobre, bronce y hierro, respectivamente. El «Speculum» se puede precipitar sobre este último metal sin necesidad de una capa intermediaria de cobre, como lo exige el plateado, circunstancia que representa otra ventaja adicional del proceso.

El bronce y el cobre, simplemente se lijaron con lija fina y se desengrasaron usando bencina.

El hierro necesita un decapado. Después de limpiar la superficie mecánicamente con lija y de desengrasarla con bencina, las placas se sumergieron en un baño de la siguiente composición:

955 cm³ de agua destilada;
55 cm³ de ácido sulfúrico comercial, y
0,5 g. de Rodine.

Este último producto, fabricado por la «American Chemical Paint Co.», es un inhibidor que prácticamente elimina la acción del ácido sobre el hierro metálico, limitándolo a la disolución del óxido. Trae la doble ventaja de disminuir por una parte la cantidad de ácido gastado y de eliminar la formación de hidrógeno, el que siempre arrastra vapores de ácido sulfúrico, sumamente molestos para los operarios y dañinos para las demás instalaciones de la fábrica.

Obtenida una superficie limpia, el hierro se sumerge en una solución débil de soda o soda cáustica y, finalmente, se somete a un lavado. En la práctica será oportuno llevar los objetos decapados lo más pronto posible a la electrólisis para evitar así una nueva oxidación.

LA INSTALACIÓN Y MARCHA DE LA ELECTRÓLISIS

A pesar de que el folleto del «Tin Research Institute» contiene una descripción detallada de cómo debe montarse y trabajar el baño electrolítico, creemos útil describir la forma como hemos procedido, haciendo hincapié en los puntos en los cuales hemos encontrado dificultades y los que nos merecen especial atención.

a) *Preparación del electrolito.*—La preparación del baño se hizo según las prescripciones del «Tin Research Institute», agregando a la solución de estannato de sodio, la de cianuro de cobre preparada al disolver esta sal en una solución de cianuro de sodio. Finalmente se agregó soda cáustica hasta la proporción prescrita.

b) *Cuba electrolítica.*—Se usó una caja de batería de automóvil vacía, de las siguientes dimensiones: largo 19 cm., ancho 15 cm., alto 10 cm. El material completamente aislador de que están hechas las baterías corrientes, permitió colocar ánodos a cualquier distancia de los costados, para poder aprovechar toda el área disponible, sin respetar las indicaciones sobre distancias de las paredes que se deben seguir, cuando la cuba es de acero o de acero revestido. Asimismo, se evitó colocar material aislador entre la cuba y la barra catódica.

c) *Calentamiento de la solución y suministro de corriente.*—Se calentó la solución colocando parcialmente la cuba electrolítica dentro de una batea de latón con agua de calentamiento a la temperatura de ebullición. El calor se suministró por intermedio de 2 mecheros Bunsen. La temperatura de $65^{\circ} \text{C.} \pm 2^{\circ}$, se alcanzó más o menos a los 40 minutos, manteniéndose constante durante la electrólisis y siendo controlada por un termómetro colocado permanentemente dentro de la solución.

La corriente continua necesaria fué suministrada por una batería que permite conectar circuitos a 2, a 4 y a 6 volts.

d) *Intensidad y densidad de corriente.*—La densidad de corriente catódica indicada en las prescripciones del «Tin Research Institute», es de 25 Am/pie cdo. ($2,69 \text{ A/dm}^2$). Se trató de trabajar en estas condiciones, pero se vió que se produce fatalmente el estado pasivo de los ánodos de cobre, razón por la cual se redujo posteriormente la densidad de corriente a 22 Am/pie cdo. ($2,38 \text{ A/dm}^2$).

Sobre la base de esta densidad de corriente se reguló la intensidad total dejando pasar tres cuartos de la corriente por los ánodos de estaño y el cuarto restante por los de cobre.

e) *Voltaje*.—El voltaje entre el cátodo y los ánodos de cobre fué de 4 volts y 6 volts entre los ánodos de estaño y el cátodo. El voltaje empleado en el circuito de los ánodos de estaño deberá ser siempre, por lo menos, 1 volt mayor que en circuito de los ánodos de cobre. Los voltajes se verificaron usando un sólo voltímetro, conectado a los circuitos de estaño y cobre por doble polo que actuó operado por un conmutador que desvió la corriente en un solo sentido. Los voltajes de operación dependen en parte del espacio entre ánodo y cátodo y de su posición en el estanque. No obstante, el voltaje entre estaño como ánodo y los cátodos no deben bajar mucho del valor indicado, puesto que esto significa que los ánodos de estaño están perdiendo la película que deben tener para asegurar la disolución del estaño en forma tetravalente, disolviéndose en forma de estañito. Si el voltaje entre ánodo y cátodo de cobre es alto, es signo que los ánodos de cobre se están haciendo pasivos, debido ya sea a una alta densidad de corriente, a una baja de temperatura o, también, a poca cantidad de cianuro libre. Cuando se disuelven libremente, las superficies de los ánodos de cobre permanecen bien limpios.

f) *Operación*.—Para mantener el electrólito dentro de una buena composición, el estaño y el cobre deben ser disueltos en la misma proporción que ellos recubren los cátodos. Deben al mismo tiempo quedar a una distancia de por lo menos 7 cm. entre ánodos y cátodo y otra igual entre dos ánodos de distinta clase. Las condiciones de recubrimiento no permiten usar ánodos de aleación y se asegura la exacta proporción de la acción y efecto de revestir, usando ánodos de estaño y cobre puros conectados en circuitos en paralelos, controlando la corriente que pasa por ellos.

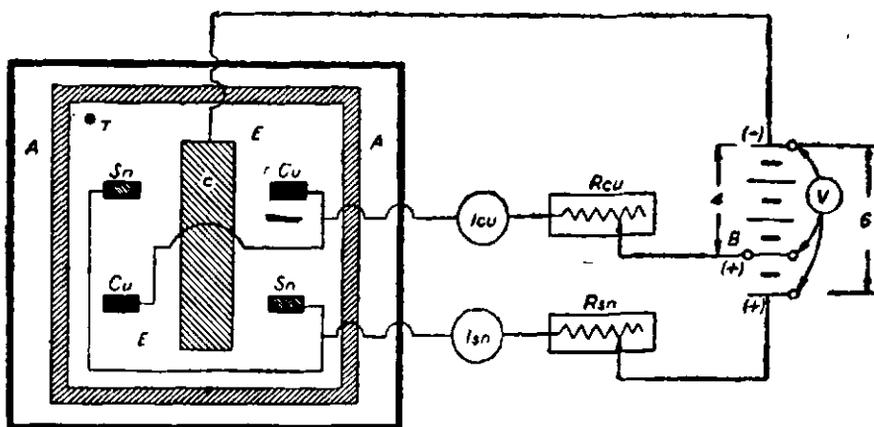
g) *Anodos de cobre*.—Se usaron ánodos de cobre electrolítico, de 0,4 cm. de espesor y un ancho de 3 cm. frente a la disposición catódica. Sin embargo, debemos dejar constancia que para instalaciones electrolíticas de importancia, en que la economía de material es de consideración, el área anódica de cobre deberá determinarse de tal manera que la densidad de corriente esté entre 0,55 a 1,075 amp./dm². Asimismo, los ánodos de cobre deberán colgarse no junto a los costados del baño, como se hizo en los ensayos de Laboratorio, sino que por lo menos a 10 cm. de distancia. Si se usa un forro aislante, este espacio deberá ser por lo menos de 6 cm.

h) *Anodos de estaño*.—Se colocaron ánodos de estaño puro y se mantuvieron «peliculizados» durante su uso, salvo cuando la corriente se elevó demasiado. La película, cuya apariencia es amarillo-verdosa, se forma sumergiendo lentamente los ánodos en la solución de revestimiento cuando ya pasa corriente, esto es, después que el circuito ha sido conectado y una carga de trabajo ha sido colgada de la conexión catódica. La conexión a cada ánodo fué hecha por flexibles alambres aislados conectados al circuito de estaño.

Para evitar la pérdida de la película, los ánodos de estaño fueron siempre sacados antes de la terminación del trabajo y antes de la desconexión de la corriente del circuito anódico de estaño. Se debieron colgar, al igual que los ánodos de cobre, sobre listones de madera que se sostenían sobre los lados de la cuba. Debido a la pequeña área disponible también debieron ser colgados cerca de los costados. Sin embargo, para instalaciones industriales, a fin de vencer la dificultad de mantener el film detrás de los ánodos de estaño, deberán colgarse desahogadamente

de los costados del estanque (no menos de 10 cm. en un estanque sin forrar y 6 cm. si se emplea un forro aislador). En las experiencias realizadas se usaron barras de estaño trapezoidales, con un ancho de 2 cm. frente al cátodo y 1,5 cm. de espesor.

i) *Doble circuito anódico.*—Los ánodos de estaño y cobre se conectaron a los conductores positivos del suministro de corriente a través de 2 circuitos en paralelo, cada uno equipado con una resistencia apropiada y un amperímetro, de tal manera que la corriente que pasó por cada uno de ellos, pudo ser controlada separadamente. A cada lado de la placa catódica en trabajo, se colocó un ánodo de estaño y otro de cobre, dispuesto de manera alternada con respecto al de la misma clase, pero situado al otro lado del cátodo. La barra de suspensión de las placas



C = placa catódica I = amperímetro V = voltímetro R = resistencia variable
 Sn = ánodos de estaño Cu = ánodos de cobre E = electrolito T = termómetro
 B = batería A = agua para calentar cuba electrolítica

catódicas era de cobre electrolítico y fué conectada directamente al negativo de la batería.

La figura adjunta ilustra la disposición total usada para realizar el ensayo con revestimiento «Speculum».

Siguiendo con exactitud todas las indicaciones dadas anteriormente se realizaron ensayos de revestimiento electrolítico con «Speculum», usando como placas catódicas distintas láminas de cobre, bronce y hierro. Dichas placas se colgaron de la varilla catódica, con alambres de cobre que suspendían las láminas de los orificios especialmente destinados a ello. Todas las placas fueron tratadas siguiendo rigurosamente los siguientes ciclos de carga y descarga, destinados a evitar las pérdidas desapercibibles de la película sobre los ánodos de estaño.

Carga:

- 1.º Se colocó la placa a revestir colgándola de la varilla catódica;
- 2.º Se conectó el circuito anódico de cobre;
- 3.º Se colocó los ánodos de cobre sobre las barras anódicas;

- 4.° Se conectó el circuito de estaño;
- 5.° Se sumergió lentamente los ánodos de estaño dentro de la cuba electro-lítica;
- 6.° Se reguló la corriente por cada circuito de acuerdo a las intensidades calculadas previamente.

Descarga:

- 1.° Se retiraron los ánodos de estaño;
- 2.° Se desconectó la corriente de los ánodos de estaño;
- 3.° Se sacaron los ánodos de cobre;
- 4.° Se cortó la corriente de los ánodos de cobre;
- 5.° Se sacó inmediatamente la placa recién revestida.

La duración de exposición en cada caso fluctuó entre 20 y 40 minutos como máximo.

Resultados.—En este resumen se citan solamente los ensayos definitivos. Por lo tanto, los resultados de las experiencias podemos resumirlos en el siguiente cuadro:

N.°	Material del metal base	A Area total recubierta	t Tiempo de exposición	P Peso total de la capa Speculum	e Espesor de la capa
1	Cobre	90,05 cm ²	30 min.	1,154 gr.	0,00155 cm.
2	Cobre	88,8 »	45 »	1,401 »	0,00192 »
3	Bronce	87 »	30 »	1,0253 »	0,00146 »
4	Hierro.	78 »	30 »	0,855 »	0,00135 »

El término *P* es la diferencia expresada en gramos después de haber pesado la placa antes y al final de la experiencia. El término *A* representa la superficie total recubierta o sumergida en el electrólito, expresada en cm², y fué medida durante la experiencia. El término *e* indica el espesor en centímetros obtenido después de *t* segundos de exposición.

En todos los casos se consideró para los efectos del cálculo que el grosor de las placas que sirvieron como metal base, era despreciable. El espesor *e* de la capa «Speculum» depositada se calculó suponiéndole un peso específico igual a 8,25.

En los casos N.° 2 y 4, se calcularon los rendimientos de corriente llegándose a un 94 y 86%, respectivamente.

El depósito de «Speculum» es opaco, pero se puede sacarle brillo rápidamente. Para todos los casos indicados, el pulido final se hizo con una máquina pulidora facilitada por la firma J. A. Puigredón, obteniéndose superficies brillantes de un color algo más oscuro que la plata, pero muy semejante a éste.

Queremos, finalmente, hacer resaltar algunos puntos:

- 1.° Hay que tener superficies bien limpias; si se quieren evitar manchas;
- 2.° Es preferible usar una densidad de corriente menor en un 10% que la que recomienda el «Tin Research Institute».

3.º Debe evitarse estrictamente la destrucción de la película protectora que se forma sobre el estaño anódico y, si esto sucede, hay que aumentar fuertemente la densidad anódica en el estaño, retirando casi completamente los ánodos de este metal e introduciéndolos lentamente a medida que se observa la formación de una nueva capa.

4.º Debe controlarse continuamente la composición del baño para poder hacer las correcciones necesarias.

Agradecemos al Instituto Nacional de Investigaciones Tecnológicas y de Normalización («Inditecnor») que, como ya se ha dicho, nos propuso la ejecución de este trabajo, tanto la confianza al encomendárnoslo, como también la ayuda material que nos prestó, al hacerse cargo de los gastos que esta investigación demandó.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIAS PRIMAS
UNIVERSIDAD DE CHILE