

Recobriments electrolítics.

Els recobriments es poden fer amb diferents finalitats: per a fins decoratius, com a protecció contra la corrosió, per a facilitar soldadures...

La concentració i composició dels banys pot ser una mica arbitrària: industrialment interessarà tenir banys concentrats que amb un mínim de manteniment i de consum d'energia elèctrica puguin recobrir un màxim de superfície, mentre que per a finalitats didàctiques convindrà fer-los més diluïts per a que siguin més econòmics i evitar l'ús de substàncies molt tòxiques.

El fet de que un metall formi un recobriment adherent o no, depèn de diversos factors: concentració i composició de la dissolució, pH, temperatura, densitat de corrent, tipus de material i estat de neteja del càtode... Anem a fer algunes consideracions generals:

- 1) Per a obtenir un bon resultat és important mantenir la densitat de corrent adequada (tota reacció electroquímica està determinada pel control termodinàmic i pel control cinètic i aquest depèn de la densitat de corrent: a més densitat de corrent, més ràpida és la reacció). En general és més perjudicial una densitat de corrent massa gran, el metall es diposita en forma de pols no adherent barrejat amb òxid. Una densitat de corrent baixa fa el procés lent o inclús el para.

Per exemple suposem que volem recobrir de coure una peça de 18 cm^2 i que la densitat de corrent recomanada estigui entre 20 mA i 50 mA/cm^2 . L'intensitat de corrent adequada serà:

$$18 \text{ cm}^2 \times \frac{35 \text{ mA}}{\text{cm}^2} = 630 \text{ mA}$$

- 2) Els recobriments normalment no són brillants. Per a que ho siguin es poden polir amb un raspall metàl·lic, manualment o millor si és accionat per un trepant miniatura. El fet de que el càtode estigui ben polit ajuda a la lluentor del recobriment i també l'addició de petites quantitats de certes substàncies a la dissolució que s'anomenen abrillantadors.
- 3) Sempre que es pugui l'ànode haurà de ser del mateix metall que es vol dipositar i si no, caldrà que sigui inert o que no introdueixi ions perjudicials. Per exemple el platí és inert, el plom en certes condicions es recobreix d'una capa d'òxid de plom (IV) que el fa pràcticament inert, el carbó i el grafit es desfan i en part reaccionen donant diòxid de carboni que no molesta:





- 4) L'objecte que es vol recobrir (el càtode), s'ha d'anar girant de tant en tant per a que el recobriment sigui uniforme (la part més pròxima a l'ànode es recobreix més de pressa) i altra solució és fer l'ànode, sempre que es pugui, en forma de cilindre envoltant el càtode, per exemple un tros de planxa enrotllada.
- 5) Si el càtode és un metall electronegatiu pot succeir que reaccioni directament amb el bany impedit que el metall s'hi dipositi d'una manera adherent. Normalment no hi ha problemes amb càtodes de coure o llautó. El níquel no forma un dipòsit adherent sobre el carbó però el coure sí. El coure forma un dipòsit poc adherent amb l'acer inoxidable, però si s'estanya amb un soldador queda molt fort (això permet soldar acer inoxidable o alumini amb estany).
- 6) El càtode s'ha de netejar i després no s'ha de tocar amb els dits. El coure i el llautó es poden netejar submergint-los en àcid nítric i després en aigua, repetint-ho dues o tres vegades. El ferro es pot netejar amb àcid clorhídric o millor connectar-lo com a ànode en àcid clorhídric, utilitzant un càtode de carbó i una densitat de corrent alta. Aquest mètode també s'aplica a l'acer inoxidable.
- 7) Alguns metalls (Ag, Pb, Sn) tenen tendència a dipositar-se en forma de cristalls, formant agulles no adherents. Per evitar-ho es complexen. Això té per efecte fer la reacció més difícil i lenta: minva la concentració d'ió en la dissolució i a conseqüència el potencial de reducció es fa més negatiu:

Pel procés



$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

A continuació es donen els banys electrolítics i les condicions per a diferents processos:



Antimoniatge.

aigua	100 cm ³
tartrat de monoxoantimoni(III) i potassi	8 g
àcid tartàric	8 g
àcid clorhídric	10 cm ³

Anode de carbó. Densitat de corrent: 10 mA/cm².

També es pot utilitzar:

sulfur d'antimoni (III)	5 g
carbonat de sodi	10 g
aigua	100 cm ³

La dissolució es manté bullint. S'utilitza un ànode de carbó i una densitat de corrent de 10 mA/cm².

Bismutatge.

nitrat de bismut (III) pentahidrat	4 g
àcid nítric	5 cm ³
aigua	100 cm ³
nitrat d'amoni	10 g

Anode de carbó. Densitat de corrent: 10 mA/cm².

Cadmiatge.

aigua	100 cm ³
sulfat de cadmi 8/3 hidrat	4 g
sulfat d'amoni	10 g

Anode de carbó. Densitat de corrent: 6 mA/cm².

Cobaltatge.

aigua	100 cm ³
clorur de cobalt (II) hexahidrat	6 g

Anode de carbó. Densitat de corrent: 20 mA/cm₂.

Si es fa un dipòsit prou gruixut sobre una làmina prima de coure es podrà comprovar com és atreta per un imant.

Couratge.

Aigua	100 cm ³
sulfat de coure (II) pentahidrat	20 g
àcid sulfúric	5 g (2,7 cm ³)
tiourea (abrillantador opcional)	0,04 g

La densitat de corrent és de 20 a 50 mA/cm². Si s'utilitza una densitat de corrent superior es diposita òxid de coure (I) de color marró i coure, en forma de pols no adherent.

Cromatge.

aigua	100 cm ³
òxid de crom (VI)	25 g
àcid sulfúric	4 gotes

Anode de plom (es va recobrint d'una capa de cromat de plom (II). Densitat de corrent: 80-200 mA/cm².

Estanyatge.

aigua	100 cm ³
clorur d'estany (II) dihidrat	2,5 g
oxalat d'amoni	5 g



o bé:

aigua	100 cm ³
clorur d'estany (II) dihidrat	5 g
hidròxid de sodi	10 g

El bany s'ha d'escalfar a 60-70°C i es pot utilitzar fil de soldar d'estany com a ànode.
Densitat de corrent: 2 a 3 mA/cm².

Ferratge.

aigua	100 cm ³
sulfat de ferro (II) heptahidrat	10 g

Densitat de corrent: 20 mA/cm². Anode de filferro. Si es diposita sobre una làmina prima de coureu, serà atreta per un imant.

Molibdatge.

aigua	100 cm ³
molibdat d'amoni tetrahidrat	2 g
nitrat d'amoni	10 g

Anode de carbó o platí. Densitat de corrent: 5 mA/cm².

Els dipòsits primers donen colors per interferència. Deixant circular el corrent amb una densitat d'uns 0,2 mA/cm², s'observarà primer un dipòsit de color ver-groc (complementari del violat) que tindrà un gruix de l'ordre de mitja longitud d'ona de la llum violada (interferència destructiva pel color violeta). Si es continua, el dipòsit s'anirà fent cada cop més gruixut, hi haurà interferència destructiva pel blau, verd, groc, roig, i el dipòsit es veurà amb els colors complementaris corresponents: groc, porpra, blau, verd. Si el dipòsit encara es fa més gruixut, els colors s'aniran repetint amb aquest ordre fins que el dipòsit començarà a tenir color marró i després negre. Els colors són més espectaculars si el molibdè es diposita sobre coure recobert d'una capa de sulfur de coure (I) mitjançant el següent tractament: es neteja el coure amb àcid nítric, es renta amb aigua i se submergeix en una dissolució de polisulfur d'amoni diluït o millor es connecta com a càtode en una dissolució de sulfur d'amoni diluït, es renta amb aigua i es poleix.



Per desgràcia aquests dipòsits tan prims es ratllen amb facilitat i es descoloren a no ser que es protegeixin amb un vernís. Els càtodes adequats per a obtenir diferents colors són: planxa de coure, llautó, acer inoxidable i planxa de coure recoberta de sulfur de coure (I).

Niquelatge.

aigua	100 cm ³
sulfat de níquel (II) heptahidrat	3,4 g
sulfat d'amoni	1,6 g

Anode de carbó. Densitat de corrent: de 10 a 30 mA/cm².

Platejatge.

Per a obtenir bons resultats s'ha d'utilitzar cianur de potassi però també es pot utilitzar el bany següent:

aigua	100 cm ³
tiocianat d'amoni	20 g
nitrat de plata	2g
amoníac	10 cm ³

Anode de carbó. Densitat de corrent 0,2 mA/cm².

Els metalls electronegatius es recobreixen d'una capa negra de plata en pols. El coure en contacte amb aquesta dissolució es recobreix d'una fina capa de plata sense necessitat de fer l'electròlisi, però l'electròlisi permet obtenir una capa més gruixuda.

Plomatge.

aigua	100 cm ³
nitrat de plom (II)	2,5 g
tartrat d'amoni	5 g
amoníac concentrat	10 cm ³

Anode de plom. Densitat de corrent: 2 a 3 mA/cm².



Zencatge.

aigua	100 cm ³
sulfat de zenc heptahidrat	80 g
àcid bòric	5 g
àcid sulfúric 1 M	unes gotes

Densitat de corrent: 10 a 30 mA/cm².

Utilitzant cianur de potassi i un ànode de llautó es pot donar un bonic color daurat al ferro (llaunat). Si una peça de ferro se submergeix en el bany següent (sense fer electròlisi) agafarà un color daurat menys espectacular però s'evita l'ús del cianur:

aigua	100 cm ³
sulfat de coure pentahidrat	0,5 g
clorur d'estany dihidrat	0,4 g

Una altra manera de fer el daurat seria amb el molibdat, però com ja s'ha dit, és difícil obtenir tons uniformes.

Recobriments d'objectes no conductors.

A les botigues de components electrònics s'hi poden trobar esprais de níquel o de grafit que converteixen en conductor qualsevol objecte pintat per ells. Explicarem el procediment suposant que es vulgui recobrir una fulla:

- 1) La fulla es recobreix de vernís (optatiu) (figura 1).
- 2) S'enganxa a un fil elèctric pel pecíol amb un fil de coure prim (figura 2).
- 3) Se li dona 3 capes de pintura conductora, deixant assecar, entre capa i capa i pintant bé l'unió amb el fil elèctric per a que hi hagi un bon contacte (figura 3).
- 4) Un cop ben sec se submergeix en el bany electrolític, es connecta al pol negatiu de la font d'alimentació (l'ànode al positiu) i s'ajusta l'intensitat del corrent al valor adequat (figura 4).

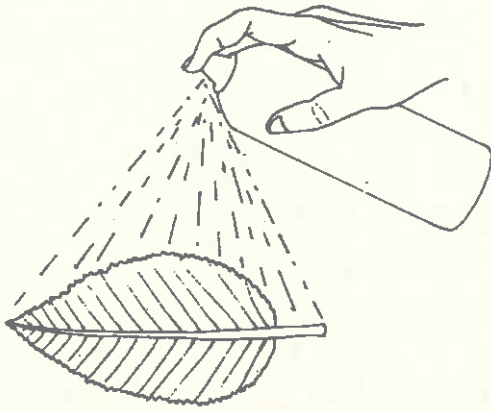


Figura 1

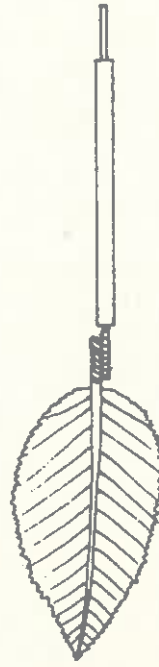


Figura 2

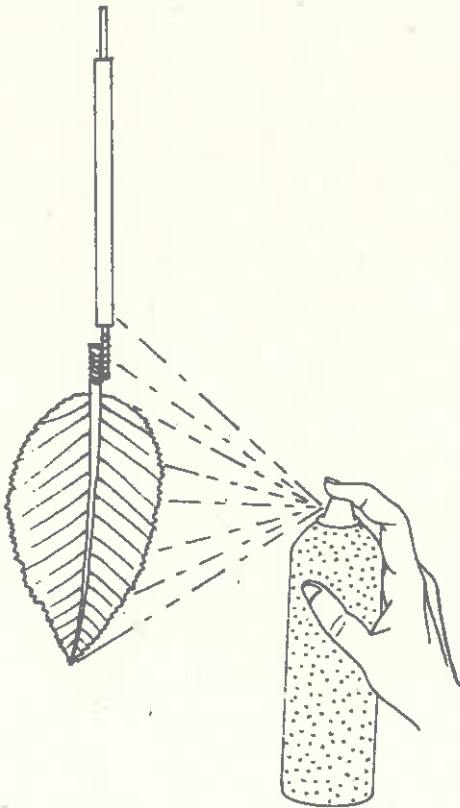


Figura 3

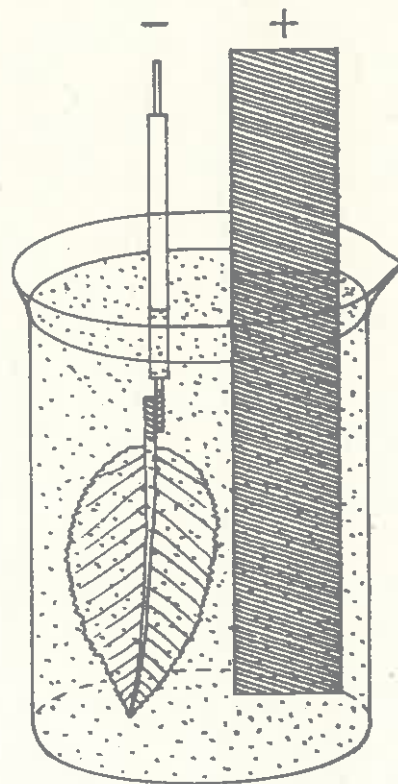


Figura 4



Si el metall amb que es vol fer el recobriment no s'adhereix bé sobre l'elèctrode, es pot començar dipositant coure i després l'altre metall (el níquel no s'adhereix sobre el grafit).

Si s'ha utilitzat esprai de grafit, caldrà començar amb una intensitat més petita que la calculada donat que el metall es comença a dipositar a l'elèctrode i es va estenent gradualment per tot el càtode. Conforme vagi augmentant la superfície recoberta es podrà anar augmentant l'intensitat fins arribar a l'òptima.

Aquest problema no hi és si s'utilitza esprai de níquel, doncs aquest és molt més conductor i el metall es diposita simultàniament en tota la superfície.

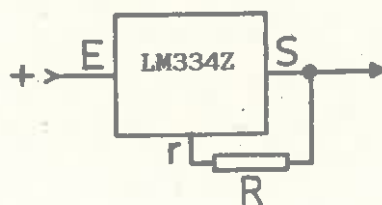
Regulació de l'intensitat de corrent.

El mètode més simple és disposar d'una font d'alimentació amb limitador d'intensitat: es posa el voltatge al màxim i es regula el limitador d'intensitat fins obtenir l'intensitat desitjada (mesurant-la amb un polímetre). També es pot posar un reostat (o un potenciòmetre si la intensitat és petita) en sèrie amb una font d'alimentació (o varies piles en sèrie o bateries) i ajustant la intensitat de corrent mesurant-la amb un polímetre. La intensitat en aquest cas no serà constant i s'haurà d'anar vigilant de tant en tant. Una solució millor és posar en sèrie amb la font d'alimentació un font d'intensitat constant. En aquest cas la intensitat serà rigurosament constant (això és molt útil si es volen fer les lleis de Faraday) i ens podrem despreocupar de vigilar-la.

Fonts d'intensitat constant.

Per a intensitats compreses entre $1 \mu\text{A}$ i 10mA es pot utilitzar el circuit integrat LM334Z (la tensió ha de ser inferior a 40V). La resistència necessària (R , en ohms) per a una certa intensitat (I , en ampers), es pot calcular així:

$$R = \frac{0,068}{I}$$



LM334Z



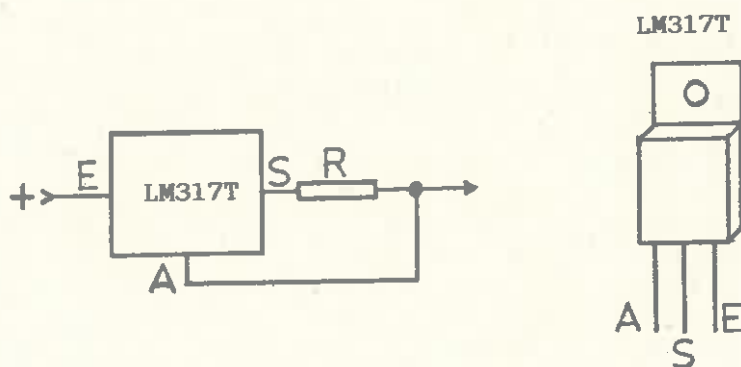
Per a intensitats entre 10 mA i 1.5 A es pot utilitzar el regulador de tensió LM317T al que s'haurà de posar un radiador. El valor de la resistència R haurà d'estar comprès entre 120 Ω i 0,8 Ω . Es calcula de la següent manera:

$$R = \frac{1,25}{I}$$

La potència de la resistència es pot calcular de les dues maneres següents:

$$P = I^2 R, \quad P = \frac{V^2}{R} = \frac{1,56}{R}$$

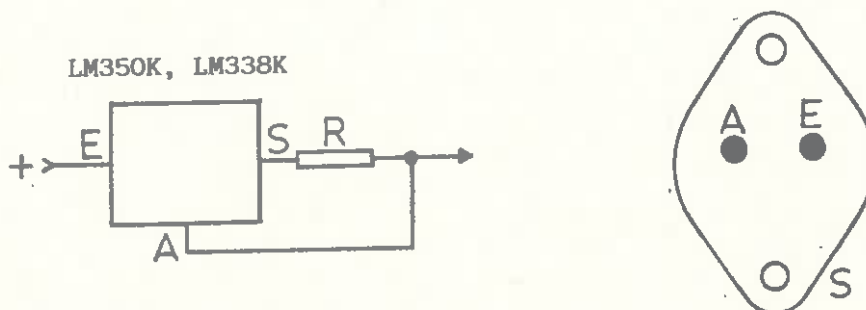
a la pràctica es connectarà una resistència que al menys pugui suportar el doble d'aquesta potència. Es pot posar un potenciòmetre de 5 W en comptes de la resistència fixa i moure'l fins obtenir la intensitat desitjada (es mesura amb un polímetre).



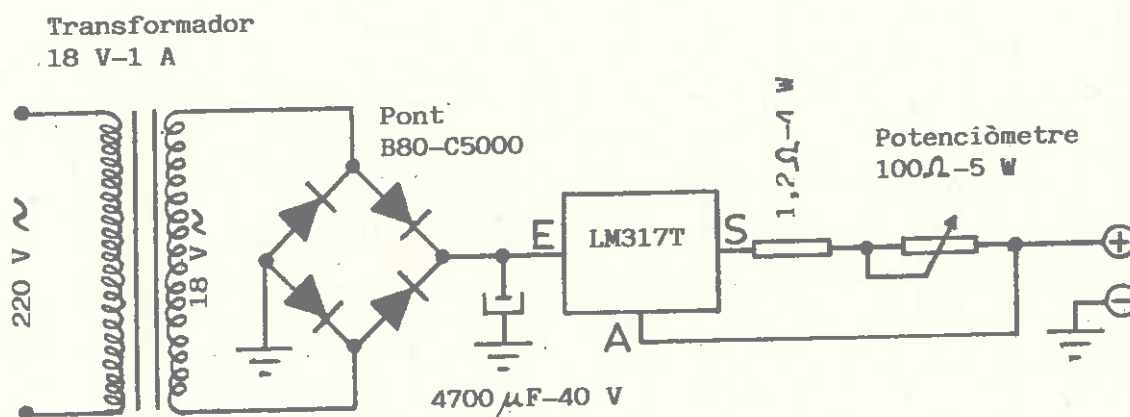
De 10 mA a 3 A, es pot utilitzar un LM350K (la resistència haurà de ser entre 120 Ω i 0,4 Ω) i de 10 mA a 5 A, un LM338K (la resistència estarà compresa entre 120 Ω i 0,24 Ω). Els dos s'hauran de posar amb radiador. La resistència es calcula igual que pel LM317T:

$$R = \frac{1,25}{I}$$

LM350K, LM338K



A continuació es dona l'esquema d'una font d'intensitat constant de 13 mA a 1 A.



Bibliografia:

- "Química Nuffield. Colección de experimentos". Ed. Reverté.
- "Electroplating: economic awareness and enterprise". Mike Thomas. School Science Review, volume 72, number 260, March 1991.
- "Dorado, plateado, niquelado, cromado y metalizaciones diversas". Tomo III. Dario Dubner. Ed. Sintés, Barcelona 1964.
- "El recetario industrial". Hiscox-Hopkins. Ed. Gustavo Gili, Barcelona 1990.
- "Experimental Approach to Electrochemistry". N.J. Selley. Ed. Arnold.
- "General Purpose Linear Devices Databook". National Semiconductor. 1989.

Lluís Nadal i Balandras.