

10-A
12/2



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ingeniería

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE RECUBRIMIENTOS DE
NIQUEL QUIMICO SOBRE ALEACIONES NACIONALES

T E S I S

Que para obtener el Título de:
Ingeniero Mecánico Electricista
P r e s e n t a n

Mario Barrera Gardida
Francisco Javier Chávez Carrasco
Ignacio Manuel Vega Carrillo



Director de Tesis: M. en C. Arturo Barba Pingarrón

México, D. F.

1986



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N T R O D U C C I Ó N

El avance en la tecnología y la cada vez más imperiosa necesidad de emplear materiales cuya durabilidad en condiciones críticas de trabajo se incremente notablemente, ha conducido a la búsqueda de alternativas cuyos costos sean bajos y su eficiencia sea lo más elevada que sea posible.

Durante muchos años los investigadores se han mantenido ocupados buscando diferentes tipos de aleaciones combinando gran variedad de materiales. Esto ha conducido al empleo de los recubrimientos principalmente para sustituir aleaciones cuyo costo es demasiado elevado. El primer recubrimiento utilizado fue el electrolítico. El recubrimiento electrolítico es un proceso en el cual un objeto comúnmente metálico, se recubre con una o más capas, relativamente delgadas, y de fuerte adherencia de algún otro metal. Es empleado cuando son necesarias características de la superficie que el metal base, seleccionado por razones del costo o estructurales, no posee. En este tipo de recubrimiento es necesario el empleo de corriente eléctrica para poder efectuar la deposición.

En años más o menos recientes se han desarrollado otros métodos para el recubrimiento de objetos con metal sin el uso de una corriente eléctrica aplicada, los cuales pueden ser clasificados como químicos o físicos. Los procesos químicos se pueden subdividir posteriormente en métodos químicos por desplazamiento o inmersión, recubrimiento por contacto, y reducción química. Entre los procesos físicos encontramos la evaporación y la pulverización. La idea detrás de la evaporación es extraordinariamente simple;

sencillamente se evapora un metal y se le deja condensarse sobre la superficie de una pieza fría. Aunque la preparación física para la pulverización puede parecerse a la usada para la evaporación, en cuanto a que se utiliza una cámara de vacío, hay diferencias importantes. En lugar de un alto vacío se requiere una presión baja controlada del gas residual.

En el presente trabajo se hace un estudio detallado de los métodos químicos catalíticos, aplicados en el recubrimiento con níquel. Este método también recibe el nombre de "recubrimiento sin electricidad". Se caracteriza por una reducción "selectiva" de los iones metálicos sólo en la superficie de un sustrato catalítico sumergido en una solución acuosa, y por la deposición continua sobre dicho sustrato debido a la acción catalítica del depósito mismo.

Se analizan los diferentes metales base empleados; así como la preparación de los mismos previa a la deposición. Un estudio de factores como: temperatura, concentración de hipofosfito y pH es de vital importancia, ya que de ello va a depender la velocidad de deposición y la estabilidad de la solución.

La razón principal para el éxito comercial de este proceso (a pesar de la competencia del electrorecubrimiento) se encuentra en la característica única de las propiedades especiales de los depósitos químicos.

El recubrimiento sin electricidad es de espesor uniforme sobre todas las áreas de la parte sólida, sin importar su forma o geometría. Los recubrimientos aplicados en forma apropiada sobre su-

perfiles preparadas adecuadamente son uniformes y virtualmente sin poros.

CAPÍTULO I

LOS RECUBRIMIENTOS ELECTROLÍTICOS

El creciente incremento en los costos de producción de materiales utilizados en industrias tales como la automotriz, decorativa y alimenticia requiere de la búsqueda de alternativas para sustituir materiales de alto costo por otros cuyo costo sea menor; pero sus propiedades físicas sean lo más cercano posible a aquellos materiales a los cuales van a sustituir.

El electrodepósito tiene la función de mejorar las propiedades físicas del material base depositando sobre éste una pequeña capa de un metal de propiedades superiores. El espesor de la capa puede variarse según las características deseadas.

A) DESCRIPCIÓN DEL PROCESO ELECTROLÍTICO

El electrodepósito se basa en el principio de la electrólisis fenómeno por el cual una sustancia ionizable se disocia en sus componentes cuando una corriente atraviesa la solución que la contiene, solamente que en el electrodepósito los electrodos son el material base sobre el cual se va a depositar la película del elemento deseado y el elemento a depositar, siendo cátodo y ánodo respectivamente y el electrólito será la solución que contendrá los cationes que se depositarán.

El electrodepósito tiene varios campos, todos con un mismo principio pero que debido a los distintos objetivos toman nombres diferentes y son:

- a) ELECTROREFINADO. Su objetivo es obtener metales de una pureza química a partir de un metal impuro.
- b) ELETROFORMACIÓN (Galvanoplastia). Producción o reproducción de un artículo.
- c) ELECTROTIPO. Producción de matrices para discos fonográficos.
- d) GALVANOSTEGIA. Que consiste en el depósito de una o varias películas de otro metal del mismo o de una aleación sobre un material base. La galvanostegia tiene dos campos de aplicación uno decorativo y otro protector los cuales consisten en lo siguiente:

- 1) GALVANOSTEGIA DECORATIVA. Tiene como finalidad la decoración de ciertos productos. Cuenta con una gran aceptación en el mercado ya que diariamente se enchapan millones de piezas relacionadas con la fabricación de automóviles, refrigeradores, ventiladores, tostadores, planchas, linternas, etcétera.

Sea cual fuere el artículo y dependiendo de la aplicación se selecciona el revestimiento en vista del aspecto que se desee, el uso que va a tener así como la clase del metal base.

El cromado es el depósito decorativo más usual el cual tiene ciertas características como las siguientes: resistencia a la penetración, a la abrasión y al ataque de sustancias químicas. Todas estas características

hacen del cromado un recubrimiento no solo decorativo sino que además sea un protector.

- 2) GALVANOSTEGIA PROTECTORA. Es un proceso de suma importancia puesto que la finalidad de su aplicación es la prevención de la corrosión, así la protección de determinadas piezas cuyas características de trabajo a que son sometidas no las podría soportar el metal base.

B) MATERIALES UTILIZADOS

Los metales que por sus cualidades físicas y químicas han encontrado mayor aceptación en galvanostegia son relativamente pocos y sus principales propiedades son:

- 1 Resistencia a la corrosión atmosférica: Cd, Cr, Zn, In, Ni, Au, Ag, Pt y Rh.
- 2 Resistencia a los ácidos y atmósferas industriales: Zn, Sn, Pb.
- 3 Resistencia al desgaste mecánico: Cr, Ni y latón.
- 4 Resistencia al rayado: Sn.
- 5 Reflexión: Cd, Cr, Au, Ag, Pt, Rh y "especulum" (50% Sn, 50% Cu).
- 6 Presentación para fines decorativos y joyería: Cd, Cr, Zn, Ni, Au, Ag, Pt, Rh y latón.
- 7 Preparación para otros recubrimientos y otras aplicaciones especiales: Acero, Cu, Ni, Ag.

En el caso de la galvanostegia decorativa los metales a revestir (metal base) por lo general pueden ser: cobre, zinc o estaño.

De las aleaciones que pueden revestir al acero tenemos: latón plata alemana, metal blanco a base de plomo y aleaciones de aluminio.

Para la galvanostegia protectiva el metal basé más utilizado es el "acero". Los revestimientos usuales para el acero son el zinc, cadmio, estaño y cromo, los tres primeros son utilizados en artículos estampados, centrifugados y vaciados en algún paso de su fabricación y el último es aplicado como cromo crudo, siendo un revestimiento bastante grueso.

El revestimiento de zinc da muy buenos resultados en atmósferas industriales y si se desea se puede aplicar sobre el zinc una película final de cromo. En tanto el cadmio da excelentes resultados en las costas y atmósferas salitrosas en general. El estaño sirve para envases de alimentos en forma de recubrimientos peliculares. Cualquier material base como el acero puede ser recubierto con distintas películas siempre y cuando estas presenten propiedades como las del zinc, níquel, cobre y cromo. El cobre y el níquel o el níquel sólo en forma pelicular protegen al acero de herrumbre y la oxidación.

El cobre y el latón cuando son el material base pueden ser recubiertos con películas de níquel y cromo respectivamente; pero si el material base es el zinc, vaciados de zinc a troquel, aluminio o vaciados de aluminio a troquel que deban recubrirse con

níquel y cromo; tienen que ser cobrizados antes para que haya buena adherencia al metal base.

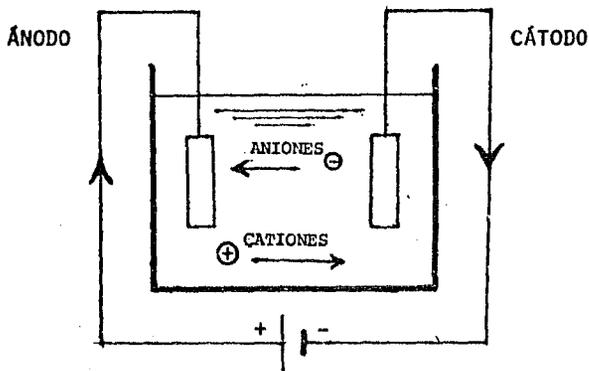
C) ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

De acuerdo con las teorías de fisicoquímica el electrodeposición está basado en el fenómeno de la electrólisis. Este fenómeno consiste en la descomposición de una sustancia ionizable en sus elementos componentes. Cuando una corriente atraviesa la solución que la contiene debido a una diferencia de potencial.

La corriente o flujo de electrones está asociada con el movimiento de partículas cargadas llamadas iones, las partículas cargadas positivamente y que se mueven hacia el cátodo (electrodo negativo) se llaman cationes y aquellas que tienen cargas negativas y se mueven hacia el ánodo (electrodo positivo) se llaman aniones. Los iones al alcanzar a los electrodos que los atraen se neutralizan depositándose en forma de átomos o moléculas normales en esos electrodos. La suposición hecha es que cuando una base ácido o sal es disuelta en agua una considerable porción se disocia espontáneamente en iones positivos y negativos.



Estos iones quedan libres para moverse independientemente y son atraídos por electrodos de signo opuesto mediante la aplicación de un campo eléctrico. Este fenómeno continua mientras existen iones.



Pasaje de iones a través de un electrólito

D) ESTRUCTURA DEL ELECTRODEPÓSITO

Como ya se ha mencionado los átomos o moléculas de depositan en los electrodos debido al fenómeno de electrólisis. Los aniones son atraídos por el ánodo y al llegar a éste, los átomos que componen el ánodo atraen electrones de los aniones neutralizándolos para formar nuevamente una molécula la cual se disociará en sus iones.

En el cátodo el mecanismo es diferente. En él se neutralizan los cationes y se depositan en forma atómica si es un metal o en forma molecular si es un gas. Este mecanismo en el cátodo es aprovechado para depositar metales sobre metales.

Al depositarse los cationes en el cátodo, estos lo hacen formando cristales, cada uno de los cuales está constituido por un gran número de unidades (núcleos). El tamaño y acomodo de los cristales individuales son los principales determinantes de las propiedades de los depósitos metálicos,

los cuales dependen de la nucleación y el crecimiento de los cristales, ya que la nucleación favorece al depósito de granos finos, los cuales contienen más bien cristales pequeños y el crecimiento lo favorece en la formación de pocos cristales alargados.

Además, debido al voltaje a que esté sometida la solución y densidad de la misma, así como la temperatura a la que se encuentra la concentración de los cationes a depositar, y del pH; la nucleación y el crecimiento de los granos variará y por tal razón el acomodamiento también variará.

E) CARACTERÍSTICAS DEL ELECTRODEPÓSITO

Las características de la película depositada son debidas principalmente a las propiedades del metal a depositar, como ductibilidad, maleabilidad, resistencia a la penetración. En general, para un metal dado los depósitos de grano fino son brillantes, lisos, duros, fuertes y en los depósitos de grano grueso son más ductiles.

Estas características no son nada fácil de manejar pero pueden variarse cambiando a deseo o necesidad las siguientes propiedades: temperatura de la solución, densidad de corriente, agitación, superficie del metal base.

A continuación mencionaremos estas características:

1 TEMPERATURA. Variando la temperatura de cualquier solución varía la viscosidad de la misma y existe una mayor disociación de las sales que la forman: si tenemos una solu-

ción a temperatura y densidad de corriente constante, existe una determinada nucleación y crecimiento de los cristales, pero si aumentamos la temperatura, el crecimiento de los cristales es mayor y la nucleación disminuye, formándose cristales más grandes.

2 DENSIDAD DE CORRIENTE. A una temperatura constante el aumento de la densidad de corriente trae consigo una nucleación mayor, no permitiendo el crecimiento de los cristales y esto hace que el tamaño de los mismos sea más pequeños y el acomodamiento más compacto.

3 AGITACIÓN. La agitación de la solución permite tener una concentración de cationes y aniones constante en cualquier parte de la tina y con ello se tiene un incremento de velocidad de los iones; disminuye la concentración de burbujas en el cátodo eliminando el picado del depósito, debido a la inclusión de gas entre los cristales, permitiendo un acomodamiento más compacto y uniforme sobre cualquier tipo de superficie, además, una constante solubilidad de las sales.

4 SUPERFICIE DEL METAL BASE. La superficie sobre la cual se deposita el recubrimiento pelicular produce sobre éste efectos que cambian sus características.

Cuando el metal base presenta una superficie sin brillo, sus cristales superficiales son más grandes, formando entre ellos espacios vacíos que lo hacen poroso y que conservan partículas gaseosas o no conductoras. Como los cristales del metal que forman el recubrimiento siguen la dirección de

crecimiento de los cristales del metal base, tomarán las características de estos últimos y si como apuntamos antes, las características del metal base son: falta de brillantez, porosidad y fácil retención de partículas extrañas. Las características del depósito serán semejantes necesitando éste un pulido adicional que ocasiona un gasto extra de mano de obra, materia prima y tiempo, además, si el pulido no se realiza en forma adecuada la superficie siempre será rugosa y el depósito sobre ésta tendrá un valor protector muy pobre.

Otro factor muy importante es la filtración, pues con ella eliminamos sustancias insolubles que se forman en las soluciones debido a agentes extraños a ellas o a los compuestos que se les añadan para diversos fines, si estas sustancias no son removidas de la solución pueden incluirse en los depósitos cambiando la estructura de los mismos y por ende las propiedades deseadas.

CAPÍTULO II

NIQUELADO ELECTROLÍTICO

PRINCIPIO. A pesar de las muchas fórmulas de baños de níquel para propósitos específicos, prácticamente todas ellas contienen sulfato de níquel; un cloruro, de ordinario cloruro de níquel y un agente tampón, generalmente ácido bórico. Prácticamente todo el galvanizado de níquel se hace a partir de soluciones ácidas, las que tiene, sin embargo, una amplia proporción de pH para propósitos específicos, por ejemplo: de 1.5 a 6.0. Una excepción es el uso de un baño alcalino amoniacal de níquel, con un pH de cerca de 9, que se usa para aplicar capas delgadas de níquel directamente en troquelados de zinc.

Las principales adiciones inorgánicas a los baños de níquel son sulfatos o cloruros tales como sodio, potasio, amonio o sales de magnesio. Estas pueden agregarse para disminuir la concentración del ión níquel o de otra manera para aumentar las propiedades del depósito.

Quizá a un grado mayor que en otros electrodepósitos, las propiedades del níquel puedan variar en gran escala por la selección de la composición del baño y de las condiciones de operación.

A) MATERIALES BASE

Debido a que el níquel es extensamente aplicado a numerosos metales, los ciclos empleados serán brevemente explicados en esta sección, aún cuando pueda haber diferencias en la preparación o el depósito de una capa de metal anteriormente al níquel

o puedan ser iguales al galvanizado de otros metales además de níquel.

- a) NIQUELADO EN ACERO. El níquel puede ser depositado directamente sobre acero o sobre una capa delgada o gruesa de cobre. Debido a numerosas pruebas de corrosión y a lo demostrado por la experiencia se sabe que las capas de cobre ejercen menos protección que una densidad igual de níquel por lo tanto, la tendencia actual es eliminar el cobre. Cuando una capa delgada de cobre, es decir, de 0.0001 plg (0.0025 mm) es aplicada, se usa principalmente como un paso en el proceso de limpieza y no por algún valor protector del cobre. Cuando se usa níquel brillante, puede usarse una capa relativamente gruesa de cobre ya sea brillante u opaco, subsecuentemente bruñida, la que se utiliza para producir una superficie más tersa para el níquel brillante.
- b) NIQUELADO EN HIERRO VACIADO. Las posibles ventajas de utilizar una capa de cobre se demuestran por el hecho de que la mejor adhesión del níquel al hierro vaciado se obtiene casi invariablemente cuando se aplica primeramente por lo menos una capa delgada de cobre. La dificultad de galvanizar sobre hierro vaciado está indudablemente asociada con la presencia de carbono liberado o grafito en el hierro. Si éste está firmemente embebido, el níquel no se deposita tan fácilmente sobre el carbono o carburos como en los cristales del hierro. El cobre de los

baños de cianuro es más probable que se deposite sobre el carbono y en cualesquiera ranuras que el níquel. Por buena que sea la adhesión del níquel al hierro vaciado no es tan buena como en el acero, pues la capa intermediaria de cobre, aún si está perfectamente adherida, es de ordinario más débil que el níquel y puede ocurrir separación dentro de la capa de cobre.

- c) NIQUELADO EN COBRE Y LATÓN. La práctica más común es aplicar el níquel directamente al cobre o al latón seguido por la acostumbrada capa delgada de cromo. Ha sido demostrado concluyentemente que las capas de cromo aplicadas directamente al latón dan menos protección contra la corrosión que cuando se aplica primero una capa de níquel. Ocasionalmente se aplica un toque de cobre, en especial al latón emplomado antes del niquelado.
- d) NIQUELADO EN ZINC Y VACIADOS CON BASE DE ZINC. Se ha demostrado por muchas pruebas que las capas adherentes de níquel pueden ser aplicadas directamente a troquelados de zinc usando un "alto-sulfato" en baño de níquel. El principio de este baño es la adición de suficiente sulfato de sodio (conteniendo el sulfato de ión-común) para reducir la actividad del ión-níquel y aumentar la polarización del cátodo. De este modo se evita que el zinc pase a la solución precipitando níquel oscuro y esponjoso. Este baño de alto sulfato de níquel tiene una excelente conductividad y potencia de depósito y de ahí que

haya sido empleado con éxito en el galvanizado de barril, de pequeños artículos de latón. Los depósitos son semi-brillantes y algo quebradizos.

A pesar de lo antes mencionado prácticamente todo el niquelado en zinc es precedido por una capa de cobre de un baño de cianuro. Se requiere una capa relativamente gruesa de cobre, ya que hay una tendencia, aún a la temperatura ambiente, del cobre en contacto con el zinc a asociarse en éste formando una capa de aleación quebradiza. La presencia de una capa medianamente gruesa de cobre, es decir, por lo menos de 0.0003 plg (0.0075 mm), asegura un exceso de cobre en la superficie que tienden a contrarrestar cualquier capa quebradiza de aleación.

- e) NIQUELADO EN ALUMINIO. La práctica más común comprende el tratamiento del aluminio o sus aleaciones por medio de inmersión en zincato de sodio, cuya solución puede contener también cobre lo cual produce una capa delgada y adherente de zinc, sobre la cual se deposita generalmente cobre de un baño de cianuro. El níquel y el cromo pueden ser aplicados en la forma ordinaria.

Es posible también "anodizar" primero el aluminio, es decir tratarlo anódicamente en un baño apropiado para que forme una película de óxido en la superficie y después de un tratamiento químico adecuado, depositar un metal como el níquel. Tal proceso parece contradecir la opinión común de que se necesita una superficie limpia para gal-

vanizado. Los estudios han demostrado que parte de la capa de óxido de aluminio permanece bajo el recubrimiento electrolítico.

Este último se adhiere al metal base a través de los prosos de la capa de óxido. Debido al hecho que tanto el cobre como el níquel aceleran la corrosión del aluminio expuesto al ambiente, el aluminio galvanizado no resiste de ordinario la corrosión en atmósferas industriales o marinas.

- f) NIQUELADO EN MAGNESIO. El galvanizado de níquel u otros metales en magnesio o sus aleaciones se hace difícilmente por la alta actividad del magnesio y su consecuente tendencia a depositar níquel u otros metales pesados por inmersión.

Debido a la gran diferencia de potenciales de solución del magnesio y de metales como el cobre, níquel o cromo, estos pueden galvanizarse sobre el magnesio, cuya corrosión se acelera rápidamente si hay algunos poros o discontinuidad en los recubrimientos. Consecuentemente, el magnesio galvanizado no se recomienda para uso en condiciones que puedan producirse y mantenerse recubrimientos electrolíticos casi impenetrables en el magnesio y sus aleaciones, es de dudarse que cualesquiera ciclos para este galvanizado que se sugieran puedan tener una aplicación industrial.

B) PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES A RECUBRIR

Antes de aplicar los depósitos electrogalvánicos, es fundamental que la superficie del metal de base esté limpia. Los materiales extraños que se encuentran presentes en forma más común sobre las superficies metálicas, pueden dividirse burdamente en tres grupos principales. La primera clase se designa a menudo como "grasa mugre" e incluye compuestos grasos o aceitosos que han sido aplicados para prevenir la corrosión durante el almacenamiento, así como aquellos que se aplican durante las operaciones de maquinado y de corte, también las ceras y grasas presentes durante el pulido y el esmerilado como compuestos para hacer más tersas las superficies metálicas.

Aún cuando estos últimos son llamados compuestos sin grasa contienen abrasivos, pegamentos y preservativos que podemos incluir de este grupo general, ya que muestran propiedades lubricantes.

La segunda clase de impurezas incluye todas las partículas extrañas que no se derivan de la base metálica. Incluyen los constituyentes abrasivos, pulidores y esmeriladores así como cualquier otro polvo o partícula del metal que puede adherirse a las superficies grasosas. En general, la separación de los materiales grasos con excepción de los solventes orgánicos, desprenden estos sólidos a menos que se encuentren firmemente depositados sobre la superficie. En caso extremo la adhesión firme. Ésta está presente por partículas de are-

na o de acero que pueden haber sido embebidas en la superficie del metal como resultado del rolado o de la limpieza mediante chorro.

La tercera clase de material contaminante consiste en aquellos compuestos metálicos como óxidos que fueron formados o dejados sobre la superficie metálica como resultado del vaciado, rolado, del maquinado o de tratamientos térmicos. En casos específicos, otras sustancias tales como grafito y sulfuros, pueden encontrarse presentes sobre las superficies metálicas.

En general es esencial quitar toda sustancia extraña de la superficie del metal antes de proceder al tratamiento galvánico. De hecho, antes se consideraba como axiomático que los depósitos adherentes ideales, se podrían aplicar sólo a superficies que estuvieran perfectamente limpias". Recientemente se ha producido inclusive una película de fosfato sobre hierro antes de galvanizar con el propósito deliberado de contaminar la superficie metálica. Si tales procedimientos proporcionan recubrimientos adherentes, si los compuestos están realmente presentes hasta cualquier extensión considerable entre el metal de base y el depósito, tal parece que esto constituye una excepción a la regla de que la superficie metálica debe limpiarse antes de tratarla galvánicamente. La adhesión aparente de los depósitos galvánicos al aluminio anodizado depende de la producción intencional de poros en la película de óxido a través de los cuales tiene lugar la adherencia. Los depó-

sitos de fosfato sobre el hierro se ven ampliamente destruidos durante las operaciones electrolíticas.

- a) LIMPIEZA DE GRASA Y SÓLIDOS. La mayor parte de los compuestos aceitosos o grasosos que pueden encontrarse presentes sobre las superficies metálicas, pueden dividirse en dos grupos: Aquellos que son "saponificables y aquellos que no lo son" esto en función de que reaccionen con alcalis para formar jabones o no. Los compuestos saponificables más sencillos son las grasas, representadas por ejemplo por la esterina en algunos compuestos pulidores. La esterina es un "éster", esto es, una sal orgánica conocida como "triesterato de glicerilo" formado por la combinación de la glicerina que es un alcohol, y del ácido esteárico que es un ácido graso. Cuando la esterina reacciona con un alcali como el hidróxido de sodio, se saponifica, es decir, se convierte en un jabón con la liberación de glicerina. Esta reacción utilizada para la fabricación de jabón la podemos escribir diciendo:

Triesterato de glicerilo+hidróxido de sodio =
 estearato de sodio (jabón) + glicerina

Una diferencia importante entre las grasas y los jabones alcalinos derivados de ellas, es que las primeras son insolubles, en tanto que los segundos son solubles en agua. Debido al poco tiempo de contacto de las soluciones alcalinas limpiadoras, en realidad poca es la amplitud de la saponificación.

El uso de soluciones alcalinas para limpiar metales, implica casi siempre algo de saponificación de cualquier grasa presente sobre el metal o en algunos casos de grasas añadidas como la brea para formar cuando menos pequeñas cantidades de jabón. El jabón para quitar las grasas de cualquier tipo, al bajar la tensión superficial de la solución y por tanto, favoreciendo la formación de una emulsión en la cual las partículas finas de aceites se mantienen en suspensión dentro de la solución acuosa.

La mayor parte de las mezclas limpiadoras modernas, contienen sustancias tensoactivas, o sea agentes humectantes que mejoran la acción detergente al variar la tensión superficial de la solución desplazando las películas aceitosas depositadas sobre la superficie metálica e impidiendo que fluculen, o sea, llevándolas a suspensión y lo mismo con respecto a las partículas sólidas de suciedad.

Existen tres métodos principales para quitar las grasas y los aceites, teniendo cada uno de ellos numerosas modificaciones. El primero utiliza solventes orgánicos, en los cuales se disuelven la mayor parte de las grasas, aceites y ceras. Este método se conoce como "limpieza por solventes o desengrase al vapor". En el segundo método conocido como "limpieza por emulsificación", la superficie se trata con un aceite que contiene un agente humectante que forma con la grasa presente, una emulsión

que puede ser enjuagada fácilmente. En el tercer método, la limpieza se lleva a cabo mediante soluciones alcalinas con o sin paso de corriente eléctrica; en el caso que se use corriente se llamará "limpieza electrolítica".

1. SOLVENTES Y VAPORES ORGÁNICOS. Casi cualquier líquido orgánico tiene un poco de acción solvente sobre las grasas y las ceras. Los solventes utilizados para la limpieza de metales, se encuentran limitados, a los que llenan ciertos requisitos; primero, no inflamables; segundo no tóxicos; tercero no corrosivos; cuarto volátiles y quinto capacidad para disolver las grasas, ceras y aceites presentes. La gasolina y cualquier otro hidrocarburo volátil son tan inflamables que su uso casi nunca se justifica.

Recientemente el limpiador orgánico más usado ha sido el tricloretileno C_2HC_3I y frecuentemente el tetracloretileno o percloroetileno, conocido como "perclor", debido a que tiene un punto de ebullición más elevado, lo que le permite más eficiencia en la limpieza.

El desengrasado mediante el vapor, tiene la ventaja que la potencia solvente del compuesto es más considerable y da que los puntos de ebullición son relativamente bajos. La mayor parte de los dispositivos utilizados para tal tipo de limpieza, implican tres pasos. En el primero, los artículos sucios se sumergen en el líquido en ebullición, calentando casi siempre mediante serpentines de va-

por o eléctricos. En esta forma la mayor parte de grasa se retira y se deja en la tina que tiene así el solvente contaminado.

En el siguiente paso o tina, los artículos se sumergen en el líquido limpio y condensado para enfriarlos. Finalmente, los objetos se suspenden dentro del vapor del líquido limpiador, siempre y cuando la temperatura de los artículos permanezca por abajo de la del vapor. Este último se condensará sobre la superficie metálica y correrá hacia abajo reuniéndose con el líquido de la tina. Este líquido condensado disuelve y transporta la grasa dejada sobre la superficie, pero no limpiará las partículas sólidas digamos las partículas de abrasivos o de polvo metálico en las fisuras y en las esquinas. Los artículos se dejan escurrir bien antes de aerearlos, para que se evapore lo que queda de solvente.

Dos factores importantes controlan los detalles en estas operaciones. La toxicidad de los solventes clorados, exige que el mínimo posible se escape a la atmósfera ambiente y que los locales se encuentren provistos de buena ventilación. Debe tenerse especial cuidado cuando se hace la limpieza de los recipientes ya que, inclusive se precisa de máscaras adecuadas.

En tanto que el desengrasado con solventes quita prácticamente todas las grasas y algunas ceras, no retira todas las partículas sólidas, y por ende no deja la super-

ficie lo suficientemente limpia como para ser tratada galvánicamente. Por tanto, es casi siempre seguido de una limpieza electrolítica.

2. LIMPIADORES EMULSIFICADOS. Una "emulsión limpiadora" tiene la ventaja de que, especialmente a temperaturas elevadas, la mayor parte de las grasas son solubles en aceites o en hidrocarburos de altos puntos de ebullición como las kerosinas que son mucho más baratas que los solventes clorados.

Dos procedimientos son los que se usan en las emulsiones limpiadoras. En uno de ellos, los artículos metálicos se sumergen a temperatura ambiente en una solución que consiste en un solvente y en un agente humectante, el cual penetra, ablanda o disuelve las grasas o resinas presentes. Especialmente cuando los compuestos pulidores en pasta se adhieren al metal, la emulsión puede aplicarse por aspersión sobre la superficie a presión suficiente como para barrer la mugre. Los artículos se enjuagan con una corriente de agua muy caliente, la cual puede hacerse ligeramente alcalina formando una emulsión con la mezcla en la superficie y llevándosela consigo. En otro proceso, el aceite, el agente humectante y el solvente se mezclan directamente con un limpiador alcalino o simplemente con agua y la mezcla se calienta y se agita. La emulsión así formada sirve para desprender la grasa y la suciedad.

Una de las grandes ventajas de las emulsiones limpiadoras, es que quita las partículas sólidas más eficientemente que los solventes orgánicos. En presencia de una emulsión, especialmente una que tenga partículas de aceite suspendidas en agua, la mayor parte de los sólidos presentes finamente divididos pasan a la "interfase" entre el aceite y el agua y son transportados fuera de la superficie metálica.

3A. SOLUCIONES ALCALINAS. Como ya se ha mencionado la grasa puede quitarse de la superficie de un metal mediante soluciones alcalinas; si el único propósito fuera el de hacer el agua alcalina, entonces la adición simple de un álcali fuerte, como la sosa o la potasa causticas, sería el método más eficaz especialmente si la saponificación constituyera el paso principal de la limpieza.

Los cuatro compuestos alcalinos más comúnmente utilizados son: 1) hidróxido de sodio, 2) carbonato de sodio, 3) fosfato de sodio (en cualquier forma) y 4) silicato de sodio (generalmente metasilicato)

Las concentraciones y las proporciones de estos constituyentes varían para satisfacer requisitos específicos como el metal de base que se va a limpiar y el tipo de suciedad que se va a quitar. Una concentración alta de hidróxido de sodio se usa solamente para limpiar hierro.

Cuando se utilizan mezclas limpiadoras secas, es necesario evitar la formación de pastas debidas a la absorción de humedad. El carbonato de sodio o ceniza de sosa es un aditivo útil para evitar la formación de tortas. Si la solución limpiadora se hace a partir de compuestos separados, cualquier proporción deseada puede utilizarse.

El uso de soluciones calientes y concentradas de jabón que se utilizan frecuentemente, dependen del hecho de que las "soluciones jabonosas", muestran una tensión superficial baja. Las soluciones de jabón pueden ser eficaces gracias a su acción emulsificadora o más comúnmente debido al desplazamiento de películas aceitosas o de partículas de suciedad, aún cuando no se formen emulsiones permanentes. Se usan generalmente para quitar el exceso de grasa y se ven seguidas por una limpieza electrolítica.

3B. LIMPIEZA ELECTROLÍTICA. Todas las soluciones alcalinas calientes tienen una acción limpiadora sobre los metales, pero el tiempo requerido para producir una superficie limpia, varía con la composición del limpiador y con el tipo de grasa que se va a quitar. En general, este proceso implica el paso de corrientes a través de soluciones calientes alcalinas (entre 180 y 200°F o 75-90°C), con los artículos que se van a limpiar constituyendo uno de los electrodos. La limpieza electrolítica no se aplica convenientemente a artículos a granel que se van a tratar galvánicamente en un barril; por lo

tanto, la limpieza por inmersión es la más comúnmente empleada para tales objetos.

Antes del tratamiento galvánico de los depósitos adherentes, una inmersión ácida sigue siempre a la limpieza alcalina, con lo que cualquier traza de óxido producida por la limpieza anódica puede ser así destruída. El uso de limpiadores anódicos impide el depósito de cualquier metal suelto y también de cualquier óxido suspendido de silicio o de hierro que pudieran emigrar hacia el cátodo.

La limpieza anódica no es aconsejable para el hierro vaciado, probablemente debido al silicio presente que puede oxidarse a SiO_2 .

En general los mismos tipos compuestos, son los usados en las soluciones de limpieza electrolítica y en las de inmersión; debiendo seleccionarse en tal forma, que proporcionen soluciones que sean buenas conductoras. Otro factor importante, es el evitar compuestos tales como los jabones o agentes humectantes que puedan producir grandes cantidades de espuma. La acumulación de espuma llena necesariamente de hidrógeno y oxígeno y puede conducir fácilmente a explosiones producidas por chispas descargadas sobre las canasta o las barras. Aún cuando tales explosiones no produzcan daños a la estructura, pueden muy bien ser fatales para el personal.

La densidad de corriente utilizada en la limpieza electrolítica, se determina a menudo mediante el voltaje disponible. En la mayor parte de los casos, las densidades de corriente utilizadas para la limpieza catódica, van de 5 a 10 amperes por dm^2 , en tanto que para la limpieza anódica las densidades de corriente pueden ser más bajas.

- b) LIMPIEZA DE LOS ÓXIDOS. Los procesos descritos anteriormente, sirven principalmente para quitar la suciedad, incluyendo la grasa y otros materiales orgánicos presentes en la superficie metálica, juntamente con partículas sólidas ocluidas en la grasa. Después de que la superficie ha sido limpiada, hay generalmente una película de óxido que debe limpiarse antes de proceder al tratamiento galvánico.

Los métodos utilizados para limpiar los óxidos, generalmente implican el empleo de un ácido. El tipo y la concentración del ácido, su temperatura y el tiempo de tratamiento, varían con la clase y cantidad de óxido que se va a limpiar. En general, el término de "salmuera" sirve para expresar un tratamiento continuo o severo en tanto que el término "inmersión", se refiere a un tratamiento corto, digamos de un minuto.

SALMUERAS PARA ACERO. Sobre el hierro, los ácidos principalmente usados son el clorhídrico y el sulfúrico. Generalmente el ácido clorhídrico es más eficaz debido a

que disuelve el óxido de hierro más rápidamente y sus sales son más solubles, aunque también es más caro. Por tanto para salmueras en gran escala, el ácido sulfúrico es el más utilizado.

En el tratamiento del hierro mediante salmuera, es de desear el acelerar la solución de los óxidos para retardar al mismo tiempo el acero expuesto. Esta última acción representa un desperdicio de ácido y de hierro. Es de desear que el hierro se ataque un poco para que así se desprenda hidrógeno el cual ayuda a limpiar las incrustaciones proporcionando también algunas veces un cierto anodizado de metal. Cuando se utiliza para la salmuera del hierro un ácido que contiene un inhibidor, puede dejar una película muy delgada de éste sobre la superficie. Es por tanto de desear que el salmuereado se vea seguido por una breve limpieza anódica en un álcali para quitar cualquier película de inhibidor.

SALMUERAS ELECTROLÍTICAS. De cuando en cuando se utilizan salmueras electrolíticas para el hierro, especialmente para listones o alambres. Han sido utilizadas tanto las corrientes directas, como las alternas. Con las primeras los artículos pueden hacerse ya sea catódicos o anódicos. En el salmuereado catódico, el uso de la corriente sirve para mantener el hierro catódico, así que no hay un ataque apreciable del ácido, el cual, sin embargo, continúa disolviendo el óxido. El salmuereado su-

cesivo catódico y anódico, se utiliza a menudo sobre el hierro, como por ejemplo en listones y antes del tratamiento galvánico del bronce para la adhesión del hule. Cuando se utiliza salmuereado electrolítico, no es aconsejable el utilizar inhibidores o agentes humectantes que tiendan a formar una espuma excesiva que pueda ocasionar explosiones. Ciertos agentes humectantes son aceptables.

PULIDO ELECTROLÍTICO. En años recientes han sido desarrollados diversos métodos para el tratamiento anódico mediante salmueras de metales, que dejan sus superficies brillantes y que pueden por tanto sustituir al pulido mecánico. Estos métodos se conocen bajo el nombre de "pulido electrolítico" y han encontrado cabida con varios propósitos, como por ejemplo: la preparación de muestras para ser examinadas microscópicamente, la producción de superficies uniformemente brillantes de artículos terminados pero no tratados galvánicamente; como una herramienta para cambiar las dimensiones antes de proceder al tratamiento galvánico de un artículo, con un metal que tenga las dimensiones originales; proporcionar una superficie limpia y brillante para ser tratada galvánicamente después y abrillantar las superficies ya tratadas galvánicamente.

Mientras no se complete una teoría acerca del pulido electrolítico, toda la evidencia disponible indica que su éxito depende en la presencia o formación de pelícu-

las viscosas altamente resistentes que tienden a llenar las depresiones y por tanto, reducen la densidad de la corriente anódica que en otra forma prevalecería en ellas. Debido a que es más oportuno para separar y rellenar con la películas las protuberancias, el ataque es más rápido en ellas, para conseguir esto es necesario que la solución sea relativamente concentrada y viscosa y que las sales producidas en la reacción, sean relativamente insolubles, en tal forma que ayuden a la formación y retención de películas viscosas en las depresiones. Debido a que la resistencia de la solución y la polarización anódica son relativamente grandes, se necesitan voltajes superiores a los tanques que los empleados en la mayor parte de las operaciones galvánicas. El uso de temperaturas elevadas, generalmente disminuye la viscosidad, la temperatura debe mantenerse por tanto, cuidadosamente en el valor preferido para un baño dado.

Los baños más frecuentemente usados para el pulido electrolítico contienen ácidos sulfúricos, fosfórico, crómico, nítrico, cítrico, etcétera o bien combinaciones de ellos.

Las mezclas de ácidos sulfúricos y fosfórico, son eficaces para pulir la mayor parte de los tipos de aceros inoxidables, así como muchos aceros comunes al carbón.

Se requiere mucho estudio aún acerca de estos asuntos para darnos cuenta de todas las posibilidades que tengan

en la industria galvánica. Por ejemplo, no se conoce todavía en que amplitud el uso del pulido electrolítico antes del tratamiento galvánico afectará la adhesión o la porosidad de un depósito particular, sobre una base metálica específica.

LIMPIEZA MECÁNICA. El uso de operaciones mecánicas para preparar los metales que van a ser tratados galvánicamente, incluyen procesos como el chorro de arena o de perdigones para preparar las superficies en los diversos tipos de operaciones de peligro. Es importante hacer notar que estas operaciones pueden tener efectos definitivos sobre la apariencia, adhesión y porosidad de los depósitos galvánicos posteriores. Muchas de estas operaciones, pueden no solo cambiar los contornos de la superficie mecánica, sino que también pueden producir cambios profundos en la estructura del metal, en la superficie, digamos produciendo una capa más débil y quebradiza. Uno de los propósitos de inmersión en salmuera o de pulido electrolítico, antes de proceder al tratamiento galvánico, es el de quitar tales capas debilitadas. Por otra parte, un salmuereado excesivo, por ejemplo: del hierro o de vaciados a base de zinc, puede ser bastante nocivo debido a que puede retirar capas más firmes y pesadas producidas por el rolado o por el vaciado y exponer metal poroso y desprender impurezas insolubles como una nata sobre la superficie.

c) FORMULACIONES. Todos los baños modernos de níquel contienen algún cloruro, el que es necesario para asegurar la corrosión con una alta eficiencia de ánodo, de los ánodos de casi puro níquel que ahora se usan. El uso que se hacía antes de ánodos de níquel impuro, a los cuales se agregaba frecuentemente carbono, sílice, manganeso, hierro y estaño para bajar el punto de fusión y para inducir la corrosión se asociaba con el uso de baños de bajo níquel que contenían poco o ningún cloruro, por ejemplo, el baño de "doble sal". Ahora se sabe que el níquel muy puro se disolverá anódicamente si hay en el baño suficiente cloruro.

Uno de los defectos más comunes y difíciles de predecir en los baños de níquel es su tendencia a producir depósitos porosos. Un poro se asocia con la presencia y retención de burbujas de gas de ordinario hidrógeno en la superficie del cátodo, que evita el depósito del metal en ese punto. Un poro puede principiarse en la superficie del cátodo, en cuyo caso constituye un poro a través del cual puede ocurrir la corrosión. En otros casos, el agujero se puede originar durante el depósito y puede no extenderse al metal base. Aún así, el poro es un punto débil incipiente, debido a que el recubrimiento es ahí más delgado. Los agujeros son objetables desde el punto de vista de la apariencia, especialmente porque después de haber sido bruñidos pueden causar marcas aún más notables. La ema-

nación de hidrógeno es la causa inmediata más común de poros pero en casos especiales la liberación de aire disuelto u otros gases puede iniciar la porosidad.

El desprendimiento de hidrógeno no es por sí mismo la causa de poros, de hecho, ciertos baños operan con muy baja eficiencia y mucho desprendimiento de hidrógeno, como el baño de ácido crómico que muestra poca tendencia al agujeramiento. Para que el hidrógeno forme un poro, debe emanar en un punto determinado y ser retenido ahí suficientemente para que el metal se deposite a su alrededor.

La descarga local de hidrógeno es gobernada en gran parte por él sobre el voltaje de hidrógeno en esa parte de la superficie. Su retención en ese lugar es influenciada por la tensión de la superficie de la solución con respecto al hidrógeno.

El desprendimiento local de hidrógeno puede ser favorecido por la presencia de:

- 1) Inclusiones u otras faltas de continuidad en la superficie del cátodo.
- 2) Partículas suspendidas que pueden alojarse sobre el cátodo.
- 3) Impurezas inorgánicas, como compuestos de hierro que pueden depositarse de preferencia en el cátodo.
- 4) Impurezas orgánicas como productos de la descomposición de agentes aditivos que posiblemente pueden

cambiar la tensión superficial de la solución o pueden ser codepositados sobre el cátodo.

Los remedios principales para evitar los agujeros en los depósitos de níquel son agregar peróxido de hidrógeno y agentes humectantes, así como la purificación con carbón activado. Una objeción al peróxido de hidrógeno es que es inestable y por lo tanto, se descompone despacio, aparte de su deseada acción oxidante. De ahí que deba agregarse a intervalos medianamente frecuentes en pequeñas concentraciones si la contaminación persiste dándole tiempo para que actúe.

Una ventaja del peróxido de hidrógeno es que el producto último de su reducción es agua y por lo tanto inofensivo. Otros agentes oxidantes que pueden ser empleados pueden dejar compuestos perjudiciales o inertes que pueden acumularse en el baño. Los persulfatos y permanganatos pertenecen a esta clase. El ácido crómico es definitivamente perjudicial.

BANOS TÍPICOS DE NÍQUEL. Las fórmulas que se presentan a continuación representan los tipos principales que se usan en depósitos de níquel. Las concentraciones exactas y las condiciones de operación pueden requerir modificaciones para aplicaciones específicas, pero los valores que se dan pueden servir como guía.

BAÑOS DE PLOMO Y ESTAÑO

Preparación del baño	1 g/lt	2 g/lt	3 g/lt	4 g/lt
Fluoroborato de plomo, $Pb(BF_4)_2^a$	345.0	330.0	217.0	146.0
Fluoroborato de estaño, $Sn(BF_4)_2^a$	30.0	50.0	202.0	300.0
Acido bórico- $H_2BO_3^b$	16.5	16.5	16.5	16.5
Acido fluobórico 48%, HF_4^b	30.0	30.0	30.0	30.0
Cola ^c	0.37	0.37	0.37	0.37

Por análisis:

Plomo	94.6	90.7	60.0	40.5
Estaño	6.0	9.7	40.5	60.0
Ácido bórico	22.5	22.5	22.5	22.5
Ácido fluobórico	30.0	30.0	30.0	30.0
Relación Pb:Sn	16:1	9.3:1	1.5:1	0.68:1
pH, colorimétrico	> 0.5	> 0.5	> 0.5	> 0.5
Depósitos, Sn % (aprox.)	6	10	40	60

Condiciones:

Temperatura, °C	21-38	31-38	21-38	21-38
Densidad de corriente, amp/dm ²	2.5	2.5	2.5	2.5
Agitación, catódica	mediana	mediana	mediana	mediana
Eficiencia del cátodo, % (aprox)	100	100	100	100
Área, ánodo a cátodo	2:1	2:1	2:1	2:1

Anodos: La misma aleación que el depósito.

Filtración: según se requiera

Voltios: 6 6 6 6

Materiales de construcción apropiados: 3,8,12,13,14.

Uso: Sobre varios metales de base para mejorar soldabilidad.

Aplicaciones: Cojinetes, aleaciones altas en estaño para equipo electrónico para mejorar soldabilidad.

Refs. 1,2,37,38a,33b,39.

a) Concentrados líquidos de plomo y estaño (1.833 y 1.617 kg/lt, respectivamente) se venden en forma separada y diluidos y mezclados, según se requiera para dar la composición del baño.

- b) Permite el contenido libre de ácido de los concentrados.
- c) La cola y el resorcionel pueden usarse también en varias proporciones con diferentes composiciones de baño para obtener la composición del depósito deseada.

BAÑOS DE PLOMO-FLUOBORATO^a

	g/lit	
Fluoborato de plomo, $Pb(BF_4)_2$	202.5	o 405.0
Ácido fluobórico, HBF_4	19.5	o 39.0
Ácido bórico	19.5	o 60.0
Cola o gelatina	0.15	o 0.37

Por análisis:

Plomo	112.5	o 217.5
pH colorimétrico	≤ 1.5	

Condiciones:

Temperatura, °C	24-38
Densidad de corriente, amp/dm ²	0.5-7.0
Agitación, catódica opcional	
Eficiencia de cátodo, %	100
Área ánodo a cátodo	2:1
Anodos	plomo

Filtración: según se requiera:

Voltios: 6

Materiales de construcción apropiados: 3,8,12,13,14.

Uso: Para recubrimientos protectores (0.63-2.54 centésimas de milímetro) comúnmente sobre cobreado fijador en metales básicos ferrosos.

Aplicaciones: Chumaceras, pinzas para baterías, tornillos, tuercas, pernos, arandelas y artículos para líneas aéreas.

Refs.: 1,2,35,36,37

a) Se vende como concentrado líquido para ser diluido con agua según se requiera. Su p. esp. 1.85, 1.845 kg/lit, plomo 502 g/lit, ácido bórico 74.2 g/lit, ácido fluobórico 12.7 g/lit (Refs. 8 y 8a)

BAROS DE NIQUEL NEGRO

Composición	1 g/lit	2 g/lit
Sulfato de níquel y amonio, $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60.0	
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		75.0
Sulfato de cinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7.5	30.0
Sulfato de amonio		37.5
Tiocianato de sodio, NaCNS	15.0	15.0
Por análisis:		
Níquel	9.08	16.5
pH, colorimétrico	5.5-6.0	5.0-6.2
Condiciones:		
Temperatura, °C	24	21
Densidad de corriente, amp/dm ²	0.2	0.075-0.22
Agitación, catódica		
mediana o ninguna		
Área de ánodo a cátodo	1:1	1:1
Anodos: Carbono y/o níquel		
Filtración: comúnmente no se requiere		
Voltios (en tanque):	1-2	1-2
Materiales de construcción apropiados: 3,4,5,10,13,14.		
Uso: Para producir un acabado negro, no reflejante de la luz, sobre armas. Recubrimiento delgado. Protegido siempre con recubrimiento orgánico.		
Aplicaciones: Partes de máquinas de escribir, artículos militares y novedades.		
Refs.: 1,49.		

BAÑOS DE NÍQUEL

37

Composición	1 Tipo de Watts g/lt	2 Alto Cloruro g/lt	3 Todo Cloruro g/lt	4 Fluoborato g/lt
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300.0	240.0		
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45.0	90.8	240.0	
Fluoborato de níquel, $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$				179.7
Ácido bórico	33.7	33.7	30.0	30.0
Por análisis:				
Níquel	77.2	75.0	75.0	54.7
pH (electrométrico)				
Bajo	2.0-2.5	2.0-2.5	0.9-1.1	
Mediano	3.5-4.0			3.0.-4.5
Alto	4.8-5.2			
Antipicaduras: I o II				
I Agente humectante aprobado ^a para dar dinas/cm a 21°C	262-337	262-337	262-337	262-337
II Peróxido de hidrógeno ^b para dar oxígeno libre, ppm. Para aplicaciones técnicas según se requiera	37.5-75	37.5-75	37.5-75	37.5-75
Condiciones:				
Temperatura: °C, promedio (zona práctica)	54 32- 71	54 38-71	54 38-63	54 32-71
Densidad de corriente, amp/dm ² (rango posible)	1-6	1-6	5-10 ➤50	5-10 ➤50
Agitación: Preferida catódica y (mediana) de la solución. Por aire es efectiva en ausencia de agentes humectantes.				
Eficiencia de cátodo, %	95-100	95-100	90-100	95-100
Relación de área ánodo a cátodo: (para elevada densidad de corriente)	1:1	1:1	1:1 (3:1)	1:1 (3:1)
Anodos: Níquel, en bolsas, fundido o laminado, tipo depolarizado o de carbono.				
Filtración: Continua, transferencia una vez cada 1 a 4 hs. Se emplea comúnmente el filtrante auxiliar y el carbono activado.				
Voltios:	6-12	6-12	6-12	6-12
Materiales de construcción apropiados:	3,4,5,8, 13,14	3,4,8,13, 14,15	8,9,12,13 14,15	3,8,12,13 14

Uso: Los baños 1 y 2 (níquel mate, 0.254-5.08 centésimas de milímetro, o más. Para níquel semi y totalmente brillante, 0.254-5.08 centésimas de milímetro empleando agentes de adición de marca registrada). El baño 3 (níquel mate duro, cualquier espesor). El baño 4 (níquel mate, cualquier espesor).

Aplicaciones: Para recubrimientos decorativos y protectores, cobre y/o níquel-cromo, sobre la mayor parte de los metales base usar baños 1 y 2. Para reconstrucción de partes gastadas o para electroformado usar los baños 1, 2,3, o 4. Para níquelado fijador, especialmente sobre acero, cobre y aleaciones de cobre antes plateado, usar los baños 1 o 3 (con frecuencia menos concentrados).

- a) Alcohol laurisulfato sódico, uno de los pocos aceptables.
- b) No se puede usar en baños que mantengan agentes orgánicos de adición o agentes humectantes.
- c) Se vende como concentrado líquido para ser diluido en agua según se requiera. Su p. esp. 1.58, 1.581 kg/lit, níquel 199.5 g/lit, ácido bórico 47.2 g/lit, ácido fluobórico nada (Refs. 8 y 8a).
- d) Para procesos patentados de marca registrada véase la Ref. 4B.

	1	2	3	4
	Sulfamato g/lit	Sulfamato g/lit	Ni-P g/lit	Ni-P g/lit
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			330.0	150.0
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	a	30.0	45.0	45.0
Sulfamato de níquel, $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	450.0	300.0		
Ácido bórico, H_3BO_3	30.0	30.0	30.0	
Ácido fosfórico, H_3PO_4				50.2
Ácido fosforoso, H_2PO_3			0.03-0.3	39.7
Agentes reductores de tensiones	b	b		
Por análisis:				
Níquel				
pH (electrométrico)	3-5	3.5-4.2	1.7-3.0	0.5-1.0
Antipicaduras	0.35		0.15	
Condiciones:				
Temperatura: °C, promedio	49	49	63	85
(zona práctica)	38-60	24-71	60-65	75-95
Densidad de corriente, amp/dm ²	5-30	2-14	2-5	2-5
Agitación: catódica y de la solución. Por aire en ausencia de agentes humectantes				
Eficiencia de cátodo, %	95-100	95-100		
Relación área de ánodo a cátodo	1:1	1:1	1:1	1:1
(para densidad de corriente elevada)	3:1	2:1		
Anodos, Níquel, en bolsas	despolari- zado	fundido al car- bono	tipo al carbón	tipo al carbón

Filtración: continua. Transferencia una vez cada 1 a 4 hs.

Voltios: 6-12 6-12 6-12 6-12

Materiales de construcción apropiados: 3, 4, 8, 12, 13, 14 y 15 para los baños del 1 al 4.

Uso: Los baños 1 y 2 dan depósitos duros de baja resistencia. Los baños 3 y 4 dan depósitos duros de 23% y 12-15% en fósforo, respectivamente.

Aplicaciones: Propósitos técnicos usualmente donde es importante la dureza.

Refs: 1,2,47a,47d 1,2,47b. 1,2,47e 1,2,47f
47c,47d

- a) La adición de 3.3 g/lit de cloruro de níquel mejora la eficiencia de ánodo sin aumento importante en la tensión de los depósitos
- b) Se recomienda comúnmente los agentes reductores de tensiones patentados.

BAÑOS DE RODIO

	1 g/lt	2 g/lt	3 ^c g/lt
Metal de rodio ^b	2.05	2.05	
Metal de rodio ^b			9.75-20.2
Ácido sulfúrico, q.p., ml/lt	18.7		24.0
Ácido fosfórico, 85%, ml/lt		18.7	
Condiciones:			
Temperatura, °C	40-45	40-45	50
Densidad de corriente, amp/dm ²	1-10	1-10	1-2
Agitación	según se requiera	según se requiera	vigorosa
Eficiencia del cátodo, (1,5 amp/dm ²), %	80	80	85
Relación área del ánodo de platino a cátodo	1:1	1:1	1:1

Se recomienda una capa previa de níquel excepto para los metales del grupo del oro o del platino.

Voltios: 6 6 6

Materiales de construcción apropiados: 8,9,12,13,14.

Uso: Para recubrimientos delgados y brillantes, decorativos y resistentes a la empañadura (0.025-0.152 centésimas de milímetro). Recubrimientos más gruesos para gran reflectividad (75% de luz incidente) y para resistencia a la corrosión y al rayado (0.152-0.254 centésimas de milímetro).

Aplicaciones: Para joyería, artículos de plata, reflectores superficies de contactos eléctricos y aplicaciones en electrónica.

Refs.: 2,57-59,60 2,57-59,60 58b,59b,59c,59d,60

a) Adiciones de marca registrada para depósitos libres de roturas y de tensiones

b) El metal se añade según se requiera en forma de concentrado.

c) Para depósitos gruesos.

NÍQUEL SOLO (BAÑO FRÍO, DILUIDO)

	N	g/lit	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.9	120	16
Cloruro de amonio, NH_4Cl	0.25	15	2
Fluoruro de amonio, NH_4F	0.57	65	8.7

BAÑO CALIENTE, TIPO-WATTS

	N	g/lit	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	1.8	240	32
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	0.4	45	6
Ácido bórico, H_2BO_3	0.5M	30	4

pH, para operación a un alto pH, 4.5-5.5; a un bajo pH, 1.5-3.0
 Temperatura, 43°C (110°F). amp/dm².
 Densidad de la corriente, 2-7 amp/dm² (20-65 amp/pie²)

NÍQUEL BRILLANTE

Típico baño de Watts más dos o más tipos de agentes aditivos y un agente humectante

pH, 2.3-4.5

Temperatura y densidad de corriente con el baño tipo-Watts

NIQUELADO, DIRECTAMENTE EN CINC O GALVANIZADO
DE BARRIL EN LATÓN (BAÑO DE ALTO-SULFATO)

	N	g/lit	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	0.5	70	9
Cloruro de amonio, NH_4Cl	0.25	15	2
Sulfato de sodio, Na_2SO_4	1.0	160	22
Ácido bórico, H_3BO_3	0.25M	15	2

pH, 5.5

Temperatura, 20-30°C (68-86°F)

Densidad de corriente, 1.5-3.0 amp/dm² (14-28 amp/pie²)

NIQUELADO EN MAGNESIO

	N	g/lt	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$...	0.45	60	8
Ácido bórico, H_3BO_3	0.56M	35	4.7
pH (ajustado con ácido fluorhídrico), 5.5			
Temperatura, 40°C (104°F)			
Densidad de corriente, 10-30 amp/pie ² (1-3 amp/dm ²)			

ELECTROTIPIA DE NIQUEL

	N	g/lt	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$...	0.5	70	9
Cloruro de amonio, NH_4Cl	0.1	5	0.7
pH, 6.0 para moldes de cera; 5.6 para moldes de plomo			
Temperatura, 20-30°C (68-86°F)			
Densidad de corriente, 1-2 amp/dm ² (10-20 amp/pie ²)			

NIQUELADO EN ESTEREOTIPOS

Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.1	135	18
Acetato de níquel, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$...	1.2	105	14
pH, 4.6			
Temperatura, 46°C (115°F)			
Densidad de corriente, 5 amp/dm ² (47 amp/pie ²)			

BAÑO BRILLANTE DE NIQUEL-COBALTO

	N	g/lt	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.8	240	32
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.38	45	6
Sulfato de cobalto, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.11	15	2
Acido bórico, H_3BO_3	0.5M	30	4

	N	g/lt	oz/gal
Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.04	2.5	0.3
Formato de níquel, $\text{Ni}(\text{COOH})_2$	0.67	50	6.7
Formaldehído, HCHO (40 por ciento)		2.5	0.3
pH, 4.5			
Temperatura, 55°C (131°F)			
Densidad de corriente, 3 amp/dm ² (28 amp/pie ²)			

DEPÓSITOS DUROS, BAÑO TODO-CLORURO²⁷

	N	g/lt	oz/gal
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.5	300	40
Ácido bórico, H_3BO_3	0.25M	30	4
Temperatura, 50°C (122°F)			
Densidad de corriente, 5-10 amp/dm ² (50-100 amp/pie ²)			

BAÑO DE NÍQUEL DE ALTA-VELOCIDAD²⁸

	N	g/lt	oz/gal
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5	200	27
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5	175	23

d) **CONDICIONES DE OPERACIÓN.** Los cuatro valores importantes variables que pueden ser controlados en la operación de un baño determinado de níquel son: pH, temperatura, densidad de corriente y agitación. Como estos factores son mutuamente independientes y como sus valores óptimos varían de acuerdo con el tipo de baño y del depósito, no es posible especificar los valores seleccionados para cada factor. En su lugar trataremos de indicar las direcciones de sus efectos sobre la operación del baño y el carácter de los depósitos.

a) **pH.** En la operación de principio de baños de níquel relativamente débiles a la temperatura ambiente y bajas densidades de corriente, se recomienda que los baños sean "neutros". Cuando el control de pH se aplicó primeramente al niquelado comercial se hacía con un pH de 5.0 a 6.0, aún en baños a temperaturas y densidades de corriente relativamente altas. Subsecuentemente se informó que se obtenía mejores resultados en este tipo de baños operando con un pH de 1.5 a 3.0. Este llamado "baño de bajo pH" se ha venido a usar extensamente aún cuando su eficiencia de cátodo es baja. La elección de pH es regida por el tipo de baño y las propiedades que se desean en el depósito. En general, en baños de níquel opaco, un aumento en pH especialmente arriba de 5.0, produce depósitos más duros, probablemente como resultado de mayor precipitación e

inclusión de material básico en el pH aún más elevado que existe en la película del cátodo. Recíprocamente, los depósitos de bajo pH serán probablemente suaves.

Se efectúa mejor el control del pH equilibrando las condiciones de operación para evitar cambios rápidos o considerables en el pH. La causa principal de un cambio en el pH es la diferencia entre el cátodo y el ánodo. Manteniendo un área grande de ánodos "limpios" de níquel de alta pureza y un contenido adecuado de cloruro en el baño, es probable que la eficiencia del ánodo sea ligeramente mayor que la eficiencia del cátodo, con lo cual el pH tiende a aumentar. Esta es una tendencia de ordinario deseable, porque el pH puede ser ajustado a intervalos por medio de pequeños aumentos del ácido clorhídrico o sulfúrico, los que conviene agregar en vez de material básico como carbonato de níquel. Otra ventaja de que haya una ligera eficiencia excesiva en el ánodo, es que en esta forma la solución tiende a "mantenerse a sí misma", es decir, al excedente de níquel disuelto contrarrestará al menos parcialmente la pérdida por el arrastre de la solución al extraer las piezas trabajadas. El incluir ácido o álcali puede también cambiar el pH.

- b) TEMPERATURA. En general es posible aplicar altas densidades de corriente en baños calientes y no en baños fríos. La ventaja de aplicar altas temperaturas depen-

de de varios factores, incluyendo: 1) más elevada solubilidad del níquel u otras sales; 2) mayor conductividad; 3) reducida polarización tanto del ánodo como del cátodo; y 4) aumento de eficiencia en el ánodo y el cátodo.

Entre las posibles desventajas de la alta temperatura se hayan: 1) aumento de la tendencia a la hidrólisis y a la precipitación, especialmente de impurezas como el hierro y el zinc que puede causar porosidad; 2) la tendencia a precipitar o coagular los agentes abrillantadores; 3) vaporización excesiva; 4) producción de depósitos pasivos; y 5) menor potencia de depósito. En la práctica, se acostumbra usar temperaturas moderadamente altas, de ordinario de 40 a 50°C, pero en casos especiales se usan más altas temperaturas.

- c) DENSIDAD DE CORRIENTE. La densidad de corriente permisible depende de los factores que se acaban de mencionar. A la temperatura ambiente, especialmente en baños diluidos, se emplean densidades de corriente de 5 a 20 am/pie². En baños más fuertes y calientes se pueden emplear densidades de corriente hasta de 60 amp/pie². En ciertos baños es posible usar densidades más altas de corriente, especialmente en formas regulares, pero en muchos artículos la máxima densidad de corriente es tres o más veces la ordinaria, de aquí que ocurran

quemaduras a menos que se use una densidad de corriente un poco más baja.

d) AGITACIÓN. El efecto de la agitación equivale a un aumento en concentración de níquel y de concentración de ion-hidrógeno, (es decir, una disminución en pH) lo que permite más altas densidades de corriente. En la práctica, el grado de agitación proporcionado en tanques de acarreo automático no es suficiente para afectar considerablemente la densidad de corriente permisible, siendo especialmente ventajoso para producir un galvanizado más uniforme en las diferentes piezas facilitando así el manejo. Una objeción a la agitación rápida en los baños de níquel es que con el movimiento suben a la superficie las partículas suspendidas, con la consecuencia aspereza del depósito. El uso de agitación violenta de aire es permisible en baños de níquel para electrotipia, pues la aspereza en el "reverso" de las placas para electrotipia (la última capa depositada) no es objetable; pero si lo sería en recubrimientos electrolíticos. Cuando se usa filtración frecuente o continua en baños de niquelado, se puede emplear una agitación rápida sin causar asperezas.

E) PROPIEDADES DE LOS DEPÓSITOS DE NÍQUEL. Las propiedades físicas del níquel electrodepositado son de especial interés porque hay una gran variedad de propiedades, el control de

las cuales crea aplicaciones especiales del níquel, por ejemplo, en electroformación. Aún cuando se han publicado y resumido muchos datos acerca de estas propiedades, se ha dado muy poca información acerca de los efectos de las condiciones de operación de cada una de las propiedades. Un informe reciente resumía los estudios hechos por la American Electroplaters Society (Sociedad Americana de galvanizadores) acerca de los depósitos opacos de níquel. Estos resultados llevan a las siguientes conclusiones acerca de la extensión de estas propiedades y los efectos de las condiciones de operación.

a) DUREZA. Esta varía en los diferentes depósitos de níquel de cerca de 130 a 430. En el baño de tipo de Watts, se obtuvo un mínimo de dureza a un pH de 3, obteniéndose depósitos más duros abajo y arriba de este límite. Esta dureza mínima no se observa en otros baños de níquel, por ejemplo, en los baños de todo-cloruro o todo-sulfato.

A un pH de 3, se obtuvo la dureza mínima cuando la densidad de corriente era de cerca de 40 amp/pie².

Los depósitos más duros de níquel se logran con un baño todo-cloruro o con un baño de acetato del tipo del baño Watts.

A una determinada densidad de corriente y determinado pH en el baño Watts, un aumento de temperatura disminuye la dureza. En un pH de 3 se obtuvo una dureza mínima a 55°C.

- b) RESISTENCIA A LA TENSIÓN. En general la resistencia a la tensión es casi paralela a la dureza y va de 56,000 a 160,000 lb/plg².
- c) DUCTIBILIDAD. La ductibilidad, medida por elongación, es casi inversamente proporcional a la dureza y a la resistencia a la tensión.
- d) RESISTIVIDAD ELÉCTRICA. La resistividad eléctrica del níquel depositado es influenciada por el contenido de inclusiones como el óxido y el cobalto.
- e) PROPIEDADES MAGNÉTICAS. Estas pueden variar con las condiciones del depósito. De aquí que es necesario templar las capas de níquel a 400°C antes de medir su espesor por su atracción magnética.
- f) ESTRUCTURA. Los depósitos del baño de Watts son de ordinario columnares, mientras que los de los baños todo-sulfato son de grano fino.
- F) APLICACIONES. Entre las muchas aplicaciones podemos citar las siguientes: para producir un acabado negro, no reflectante de la luz sobre armas, partes de máquinas de escribir, diversos artículos militares, para recubrimientos decorativos y protectores, para reconstrucción de partes gastadas o para electroformado, como niquelado fijador, especialmente sobre acero, cobre y aleaciones de cobre antes del plateado, etcétera.

G) TRATAMIENTOS POSTERIORES. Las propiedades de los depósitos electrolíticos pueden ser modificadas de modo importante por un recocido.

Los metales depositados electrolíticamente están en estado similar de deformación al de los metales que han sido endurecidos en frío.

Por lo tanto, pueden cristalizar mediante la aplicación de un tratamiento térmico adecuado y mostrar otros cambios de propiedades asociados con la liberación de esfuerzos producidos durante el endurecimiento.

La liberación de esfuerzos y la recristalización no se observa en metales en los cuales la recristalización procede rápidamente abajo de temperatura ambiente. Por esta razón, los metales de bajo punto de fusión, como el zinc, plomo, cadmio, estaño e indio, generalmente no cristalizan.

CAPÍTULO III

NIQUELADO POR MÉTODOS QUÍMICOS CATALÍTICOS

Los recubrimientos sin electricidad se caracterizan por una reducción selectiva de los iones metálicos sólo en la superficie de un substrato catalítico sumergido en una solución acuosa, y por la deposición continua sobre ese substrato a través de la acción catalítica del depósito mismo.

La razón principal para el éxito comercial de este proceso (a pesar de la competencia del electrorrecubrimiento) se encuentra en las características únicas de las propiedades especiales de los recubrimientos químicos.

El recubrimiento sin electricidad es de espesor uniforme sobre todas las áreas de la parte sólida, independientemente de su forma y geometría. Los recubrimientos aplicados en forma adecuada sobre superficies preparadas en forma conveniente, son densos y generalmente sin poros. Además, el producto es una aleación amorfa del metal con fósforo (3 a 15% P), lo que proporciona una mayor resistencia a la corrosión y capaz de ser endurecida posteriormente por tratamiento térmico.

En la actualidad existen tres métodos para depositar el níquel sin usar corriente eléctrica y son:

- a) **RECUBRIMIENTOS POR IMERSIÓN.** En este tipo de baño se utiliza el cloruro de níquel y el ácido bórico. Es capaz de depositar un recubrimiento muy delgado, cerca de una micra y uniforme en un lapso de 30 minutos. El recubrimiento es poroso y posee una adherencia moderada.

- b) RECUBRIMIENTOS POR REDUCCIÓN QUÍMICA DEL ÓXIDO DE NÍQUEL A UNA TEMPERATURA DE 850 a 1100°C. Un recubrimiento de níquel puede ser depositado a partir de la reducción de una mezcla de óxido de níquel y de fosfato dibásico-amónico, en una atmósfera reductora, tal como el hidrógeno, a una temperatura de 850 a 1100°C. El método consiste en aplicar una suspensión, de la mezcla química, a toda la superficie de la pieza y secarla en el aire, efectuando la reducción química a elevadas temperaturas.
- c) RECUBRIMIENTO POR REDUCCIÓN QUÍMICA AUTOCATALÍTICA DE SALES DE NÍQUEL POR ANIONES DE HIPOFOSFITO EN UN BAÑO ACUOSO A 90-95°C (NIQUELADO NO ELECTROLÍTICO). Estos son bajo ciertas condiciones usuales sustitutos del niquelado electrolítico cuando éste es imposible de aplicar por altos costos o dificultades técnicas. De los tres métodos, el niquelado no electrolítico es el de más amplio uso.

El proceso de niquelado no electrolítico emplea un agente químico reductor (hipofosfito de sodio) para reducir una sal de níquel (p.ej. un cloruro de níquel) en una solución acuosa caliente y así depositar el níquel sobre una superficie catalítica.

El depósito obtenido de una solución de niquelado no electrolítico es una aleación probablemente amorfa de metal con 4-15% de fósforo, que exhibe, usualmente, una resistencia a la corrosión más alta y es susceptible de ser endurecida por tratamiento térmico. El depósito es uniforme

en espesor, sin consideración de la forma o medida de la superficie recubierta, ya que el depósito mismo no depende de la distribución de corriente.

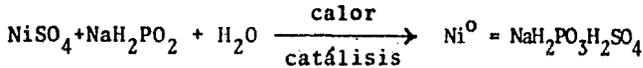
Los componentes esenciales para cualquier solución de niquelado no electrolítico son:

- 1 Una sal para suministrar níquel.
- 2 Una sal de hipofosfito, a fin de provocar la reducción química.
- 3 Agua.
- 4 Un agente complejante.
- 5 Un tampon (sal alcalina o ácido débil) para control de pH.
- 6 Calor
- 7 Una superficie catalítica para ser recubierta.

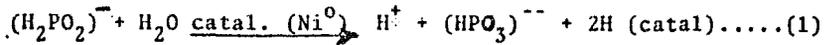
Dos tipos de baño son usados en la producción industrial: ácidos (pH 4.5-6) y alcalinos (pH 7.5-10). Sin embargo, ya que a la temperatura de trabajo, en los baños alcalinos las pérdidas de amoniaco son considerables, se requieren frecuentes ajustes de pH y este tipo de baño se considera demasiado inestable, pero se reportan por tener gran compatibilidad con substratos sensitivos tales como el magnesio, silicio, aluminio.

Los baños ácidos son los más ampliamente usados en las instalaciones comerciales ya que son más estables que los alcalinos, son de fácil control y usualmente dan buenos recubrimientos. A excepción del agua, no existen pérdidas de reactivos cuando se calientan hasta su temperatura de trabajo.

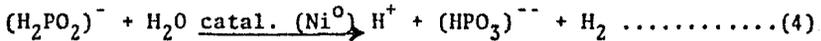
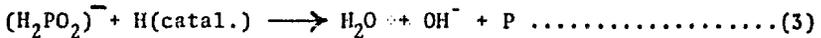
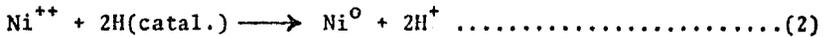
Una ecuación simplificada que describe la formación del depósito no electrolítico es:



Esta ecuación sugiere que la reacción química del baño es demasiado simple, lo cual no es cierto, siendo las probables reacciones:



Donde 2H(catal) son los átomos de hidrógeno activo depositados en la superficie catalítica (Ni^0).



De la ecuación (1) los aniones de hipofosfito, en presencia de agua son deshidrogenados por la superficie sólida catalítica, esto es, el níquel para formar aniones de ortofosfito ácido. Los átomos de hidrógeno activo son absorbidos o depositados en forma suelta sobre el catalizador, el cual se vuelve en hidruro en el más amplio sentido.

De la ecuación (2), los iones de níquel son reducidos a níquel metálico por estos átomos de hidrógeno activo, siendo oxidado el último con los iones de hidrógeno.

De la ecuación (3), simultáneamente una pequeña porción de los aniones de hipofosfito son reducidos en forma parecida por el hidrógeno activo, absorbidos sobre la superficie catalítica rindiendo fósforo elemental, agua e iones hidróxilo.

De la ecuación (4), al mismo tiempo vemos que más aniones de hipofosfito son catalíticamente oxidados a aniones de ortofosfito ácido, con evolución de hidrógeno gaseoso (molecular).

Si consideramos una composición constante del baño, la velocidad de deposición del níquel exhibe una relación con: la temperatura, la concentración de hipofosfito y con la concentración de iones hidrógeno.

a) TEMPERATURA. La velocidad de deposición es una función exponencial de la temperatura. Un descenso de 50°F sobre unos 250°F corresponden a un deterioro de 52.5% en la velocidad de recubrimiento. Por debajo de 149°F (65°C) en soluciones ácidas (pH 4.5-6) no se producirá la deposición. La adherencia del recubrimiento sobre el acero es poco satisfactoria igualmente por debajo de 167°F (75°C).

Por otra parte, mientras la velocidad aumenta rápidamente según la temperatura alcanza el punto de ebullición de la solución (217°F) la estabilidad tiende a disminuir. Se ha encontrado, en la práctica, que la temperatura óptima de recubrimiento es de 201-203°F (95-05°C) en pro-

ducción continua industrial con un baño adecuadamente estabilizado. Varios talleres usando el método de Brenner trabajan a temperaturas tan bajas como 176-185°F (80-85°C), a pesar de la lenta producción del recubrimiento, para poder prevenir la descomposición del baño causada por la falta de estabilidad del mismo.

- b) CONCENTRACIÓN DE HIPOFOSFITO. Manteniendo iguales todas las demás condiciones, la velocidad de deposición a un pH constante es una función directa de la concentración de hipofosfito. En otras palabras, el mecanismo de las reacciones (1) y (2) dependen primordialmente de la concentración de $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$. Esto sugiere que un alto contenido de hipofosfito del baño es deseable; no obstante hay varias objeciones a tan sencilla conclusión.

Primero, como han indicado Brenner y Riddell [Brenner, A. and Riddell, G.E.J. Research Natl. Bur. Standards, 37,1 (1946); Proc. Am. Electroplaters' Soc., 33,16 (1946), 33, 385 (1947); 34,156 (1947)], una elevada concentración de hipofosfito resulta en una gran reducción de los iones de níquel, opuesto a la deposición catalítica selectiva sobre la superficie de la parte a recubrir. En otras palabras, la estabilidad del baño disminuye como una función directa de la concentración de hipofosfito.

Segundo, como demuestran Gutzeit y Krieg (Gutzeit, G., and Krieg, A., U.S. Patent 2,658,841 (Nov. 10, 1953), existe una zona angosta de proporciones óptimas entre las con-

centraciones de níquel e hipofosfito y una concentración absoluta óptima de iones de hipofosfito en el baño produciendo depósitos sanos a velocidades comercialmente aceptables. Estos autores han demostrado que el contenido preferido $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ de un baño de níquelado químico debe ser entre 0.220 y 0.250 mol por litro y la relación molar níquel hipofosfito entre 0.3 y 0.4.

- c) CONCENTRACIÓN DE IONES HIDRÓGENO. Generalmente hablado, la velocidad de la deposición aumenta con el pH de la solución. Como se mencionó previamente, no se produce prácticamente recubrimiento por debajo de un pH de 3.0; recíprocamente, por encima de un pH de 7 comienza a ser predominante la oxidación del hipofosfito, de acuerdo con la reacción homogénea:



El pH seleccionado para un baño ácido es un valor comprometido entre una velocidad mínima de recubrimiento práctico, la estabilidad del baño, y una utilización óptima del hipofosfito; además, como se discutirá a continuación, la solubilidad del ortofosfito de níquel, la cual aumenta con la disminución en el pH es un factor importante en la operación continua. Se ha establecido que la zona de pH preferida para una solución de níquelado químico ácida deberá ser entre 4.5 y 4.7. Sin embargo, se ha uti-

lizado comercialmente y con cierta extensión una solución alcalina.

Además de los compuestos de níquel e hipofosfito sódico, las soluciones para los recubrimientos deberán contener siempre al menos una solución detenedora (tampón) para retardar la caída del pH inherente a la reducción del Ni^{++} (reacción 2). Un gran número de detenedores usados en el níquelado químico tienen una doble función, puesto que sirven también como agentes acomplejantes para los iones de níquel. Esto resulta debido a que su radical ácido orgánico (anión) es capaz de efectuar una formación de quelatos debido a que contiene, además del grupo carboxilo, un grupo funcional negativo que actúa como un centro de acción, tal como $-OH$, $-NH_2$, CO , etcétera.

Se les usa además de la acción detenedora ya mencionada para prevenir una temprana precipitación del ortofosfito de níquel. El hipofosfito de níquel es muy soluble; en tanto que la solubilidad del ortofosfito de níquel es solo de 0.05 a 0.07 moles por litro bajo las condiciones de recubrimientos ($pH=4.6$; temperatura 201 a 205°F). La presencia de partículas sólidas en el baño resulta siempre en depósitos rugosos; es más, tales partículas en suspensión actúan como núcleos catalíticos, efectuando la descomposición del baño. "Deteniendo" los iones de níquel en una molécula sustancialmente incommunicable (quelato), se retarda considerablemente la formación de ortofosfito de níquel sólido.

Por otra parte, la adición de tales compuestos acomplejantes o de quelación en concentración suficientemente elevada para posponer sustancialmente el comienzo de la precipitación provoca una reducción de la velocidad de deposición.

Finalmente, puesto que los baños de recubrimiento son metaestables y susceptibles a descomposición repentina por los núcleos sólidos formados por precipitación (o introducción accidental en forma de polvo), es esencial para la operación industrial continua que se les establezca, sin disminuir la velocidad de deposición. De acuerdo con Talmey y Gutzeit, esto se puede lograr por la adición de anticatalíticos (venenos catalíticos) en cantidades pequeñísimas (del orden de 10 partes por mil millones a varias partes por millón), algunas de las cuales aumentan incluso la velocidad dentro de límites óptimos. Entre los aditivos apropiados se encuentran ciertos compuestos de hidrólisis lenta, ciertas sales metálicas pesadas que forman sulfuros "insolubles", y compuestos orgánicos capaces de formar películas repelentes al agua.

PASOS DEL PROCESO

- a) PREPARACIÓN PRELIMINAR DE LA SUPERFICIE. Cierta número de metales que son anticatalíticos para el niquelado químico así como aleaciones que continen mayor proporción de estos elementos, no se pueden recubrir directamente por medio del pro-

ceso sin electricidad. Esto es particularmente cierto para el plomo, estaño, zinc, cadmio, antimonio, arsénico, bismuto, vanadio, tungsteno y circonio. La contaminación de la superficie de las piezas con un veneno catalítico, tal como plomo, estaño, cadmio, antimonio, arsénico, compuestos sulfurados hidrolizables, o aminas orgánicas de cadena larga causarían depósitos defectuosos o pobre adherencia. Tal contaminación puede resultar de ciertos refrigerantes empleados en el maquinado, soldadura con plomo-estaño, o ciertos compuestos para soldar con latón para electrorrecubrimientos previamente separados, etcétera.

El níquel, cobalto, aluminio, cobre, titanio, berilio y sus aleaciones incluyendo aceros especiales, inoxidable, latón, bronce, etcétera, son los metales comunes más importantes, apropiados para el níquelado químico directo. El grafito es también un substrato apropiado. Entre los elementos raros que se pueden recubrir pueden mencionarse los siguientes: platino, paladio, rodio, oro y uranio.

Las partes o equipos a recubrir por los métodos sin electricidad deben tener una superficie limpia sin película de óxido visible. La suciedad gruesa, pinturas, recubrimientos orgánicos, etcétera, que no pueden ser quitadas por los métodos ordinarios de penetración incluyendo el desengrasado por vapores de disolventes, son inaceptables, en consecuencia, deberán ser eliminadas por medios mecánicos tales como rectificado. La soldadura deberá limpiarse con cepillo de alambre

e incluso esmerilarse utilizando un abrasivo fino y todas las sopladuras deberán ser reparadas.

Mientras más terso sea el acabado del sustrato, mejor será la calidad del recubrimiento, siendo iguales todas las otras condiciones. Las picaduras microscópicas, rebabas, rayaduras o rebordes que tengan radios agudos, así como las segregaciones de elementos extraños, causan fallas incipientes en el recubrimiento, resultando eventualmente en áreas porosas.

b) ENMASCARAMIENTO. Hasta ahora no se dispone de compuestos perfectos para enmascarar, capaces de soportar la acción de la solución caliente (200 a 210°F) (93 a 99°C) por varias horas. Para operaciones cortas han dado buenos resultados varias sustancias protectoras y con preferencia aquellas que se pueden quitar con acetona. Para depósitos más gruesos se prefiere de ordinario la cinta de hule o de tipo látex a los materiales del tipo de las lacas.

Siempre que sea posible, deberá evitarse la necesidad del enmascaramiento diseñando las partes especialmente para el recubrimiento sin electricidad, incluyendo el debastado de roscas y manguitos sujetos a presión. Debido a que el enmascaramiento requiere de una cuidadosa operación manual es de ordinario bastante costosa.

c) COLOCACIÓN EN SOPORTES Y DISPOSITIVOS. Una de las mayores ventajas del niquelado químico es el hecho de que no se requieren las conexiones eléctricas a la pieza. El propósito de la colocación en soporte es únicamente la de mantener las

partes en posición en la solución durante el pretratamiento y el recubrimiento. El material de construcción puede ser acero con un grueso recubrimiento de hule blando o neopreno; una gruesa película de plástico resistente a la temperatura y a los ácidos tal como el plastisol de vinilo; aluminio fuertemente anodizado; o, de preferencia acero inoxidable sin recubrir. Este último debe ser pasivado periodicamente en ácido nítrico al 15%, y despojado del recubrimiento en ácido concentrado cuando se requiera. Si se utilizan tanques de acero inoxidable sin recubrir para la operación de recubrimiento, es importante evitar la formación de un par galvánico entre las partes y las paredes del tanque incertando entre el último y el soporte un material aislante, por ejemplo, tubo de hule, vidrio o cerámica.

Es ventajoso proporcionar agitación de las piezas, especialmente si es importante la apariencia y falta de porosidad, para prevenir el asentamiento de partículas sólidas tales como polvo y la adherencia de burbujas de hidrógeno.

Para piezas pequeñas en cantidades relativamente grandes donde la colocación en soportes no resulta práctica, se utilizan tambores para recubrimiento.

d) PRETRATAMIENTO. Generalmente hablando, los pretratamientos apropiados para los recubrimientos sin electricidad son muy parecidos a los usados en la electrodeposición. Los requerimientos básicos son idénticos, esto es, para producir una superficie metálica limpia, sin embargo, el último tiene

que ser activado en forma apropiada (directamente o a través de alguna reacción intermedia) para que sea un catalizador eficiente para la reducción de los iones de níquel.

Con bastante frecuencia no se dispone de equipo generador de electricidad en las plantas de recubrimiento químico; por lo tanto, la electrolimpieza y el electropulido se sustituyen por los métodos de inmersión. Los procedimientos usuales son: el desengrasado a vapor, limpieza por remojo, enjuagado por inmersión o por aspersion, y decapado químico. La agitación de las soluciones de limpieza o de las partes, incluye el empleo de sistemas ultrasónicos se recomienda especialmente. Las temperaturas elevadas son preferibles para las soluciones de limpieza alcalinas, y se requieren en forma definitiva para el último enjuague antes del recubrimiento químico.

Por ejemplo, un gran productor emplea el siguiente esquema para acero suave (hasta 0.3% de C).

- 1 Desengrasado a vapor o remojo en emulsión.
- 2 Remojo alcalino, 30 min, 200°F (93°C).
- 3 Enjuagado en frío, 2 min, 110°F (43°C).
- 4 Decapado, HCl 2:1 en vol. más el inhibidor, 70°F (21.1°C)
3-8 min.
- 5 Enjuagado en frío.
- 6 Repetir 2, 3 y 4
- 7 Enjuagado en caliente, 170-212°F (77-100°C)

Lo cual sirve también para tomarlo en cuenta para el niquelado.

e) RECUBRIMIENTO. En la tabla anexa se proporcionan las composiciones para los baños de recubrimiento comercial así como el efecto de las temperaturas de operación; no obstante, el tiempo de iniciación y adherencia es una función compleja pero directa del pH así como de la temperatura instantánea de la superficie de la parte.

Para metales catalíticos tales como el níquel, cobalto, paladio, etcétera, o para otros menos nobles que el níquel en la serie electroquímica (a un pH y concentración del baño), tales como el hierro, aluminio, magnesio, berilio, titanio, etcétera, no se requieren procedimientos de activación. En el último caso, el recubrimiento comenzará unos cuantos segundos después de que el metal es sumergido en la solución debido a la rápida formación de una delgada película de níquel por desplazamiento (cementación).

f) TRATAMIENTOS POSTERIORES AL RECUBRIMIENTO. Para los metales ferrosos y las aleaciones de cobre, los únicos requerimientos son el enjuagado total en agua corriente y, en el caso de partes pequeñas, secado en una centrífuga o tamboreado en aserrín. Para neutralizar la solución atrapada en partes que tengan formas complicadas, canales, agujeros ciegos, etcétera. Se ha recomendado la inmersión en una solución débilmente alcalina (2 a 5% carbonato de sodio). La formación de "manchas de agua" en las superficies de tipo decorativo se puede evi-

COMPOSICION DE LOS BAÑOS DE NIQUELAR SIN ELECTRICIDAD

	A	B	C	D	E	F	Función ¹
Cloruro de níquel, ² oz/gal	4.0	6.0				2.54	0
Sulfato de níquel, ³ oz/gal			10.7	2.80	2.8		0
Compuestos sódicos, oz/gal							
hipofosfito	1.33	1.47	3.2	3.20	3.2	3.20	2
acetato hidroxilo	1.33-6.67						3,4
citrato		13.3					3,4
acetato				1.60			3
floururo				0.29	0.33		5,6
succinato					2.13		6
malato						3.47	3,4
aminoacetato						0.94	3,4,6
Cloruro de amonio, oz/gal		6.67	0.8				
Ácidos							
bórico, oz/gal				1.07			3,5
láctico, 80% oz/gal				4.54	4.54		3
propiónico, oz fl/gal				0.28			3,4,6
Plomo, ppm				0.7-3	0.7-3	0.7-2	6
Telurio, ppm						1.0	7
Condiciones:							7,8
pH, electrométrico	4-6	8.5-9.0	4.8-5.8	4.5-4.7	4.5-4.7	6.5-6.7	
Temperatura, °F	194	194-212	200	200	203	201	
Velocidad de recubrimiento, ml de plg/hr	0.6	0.6	0.6-0.9	0.9-1.1	1.3-1.4	2.2	
Apariencia del recubrimiento ⁴	SB	B	SB	B,S	B.S.	VB	

Referencia

1 Función

1. Proporcionar metal
2. Agente reductor
3. Tampón
4. Agente quelatante
5. Agente acomplejante
6. Exaltante

7. Estabilizador
8. Abrillantador



⁴B, brillante

SB, semibrillante
S, terso
VB, muy brillante

tar por una corta inmersión en una solución de cromato al 1%. Para otros metales, el enjuagado debe ir seguido por un orneado a baja temperatura para mejorar la adherencia por medio de una formación de una zona de difusión entre el sustrato y el recubrimiento.

Por ejemplo, las siguientes temperaturas y tiempos han probado ser adecuadas para los metales bases enlistados

METAL	TEMPERATURA (°F)	ATMÓSFERA	TIEMPO (MIN)
Aluminio	325-400	aire	60
Titanio	795-800	inerte o reductora	60
Berilio	410	aire	60

El tratamiento térmico tiende de ordinario a mejorar la adherencia y la resistencia a la corrosión; además, usando temperaturas elevadas o tratamientos prolongados, es posible aumentar la dureza y/o disminuir la fragilidad debida al cambio en la estructura metalúrgica del recubrimiento.

g) SEPARACIÓN DEL DEPÓSITO. Debido a la gran resistencia a la corrosión de los recubrimientos de níquel químico, lo cual es el resultado de su contenido en fósforo, el ataque por los agentes para la eliminación del electrorrecubrimiento de níquel es relativamente lento. Una solución de cianuro tomó cerca de cuatro veces más tiempo para disolver un depósito químico que para el mismo espesor de níquel electrodepositado, a pesar de esto, se han estado utilizando con éxito algunos eliminadores de recubrimientos comerciales especialmente efi-

cientes que contienen cianuro, un oxidante químico y otros compuestos acomplejantes.

Para acero, aluminio, berilio y titanio, se recomienda ácido nítrico concentrado (14N). Las partes deben estar secas, y tanto la fuerza de ácido como su temperatura deben comprobarse con frecuencia. Es conveniente usar un serpentina refrigerante en el tanque eliminador con control automático para mantener el ácido por debajo de 95°F (35°C), particularmente en el caso de piezas de acero suave.

h) EQUIPO Y DIAGRAMA DE PROCESO. Para aplicaciones ocasionales o para producción en pequeña escala, particularmente en recubrimientos delgados, el niquelado químico se puede hacer en operaciones de tipo por lotes, lo cual es relativamente sencillo y requiere controles mínimos y una inversión baja. La calidad de los depósitos obtenidos bajo tales condiciones es, con frecuencia, poco satisfactoria en cuanto a la apariencia (tersura) y calidad (homogeneidad). Esencialmente, tal sistema consiste en el número requerido de recipientes para el pretratamiento y de una tina de recubrimiento equipada con medios internos o externos para calentar el baño entre 182 y 212°F (82-100°C). Deberá disponerse también de un filtro (de vacío o de presión), un medidor de pH de banco o papel indicador de pH, pipetas y buretas graduadas. Se recomienda la agitación, pero es objetable una turbulencia excesiva. La temperatura del baño se mantiene a un nivel apropiado por medio de una placa eléctrica, flama de gas, calentadores de

inmersión, revestidos de cuarzo, o de preferencia por chaquetas de vapor o agua caliente. Debe evitarse el sobrecalentamiento local puesto que la solución se descompone en contacto con una superficie más caliente de 284°F (140°C). El baño debe ser cuidadosamente preparado con anterioridad usando el procedimiento siguiente:

Utilizar sustancias químicas de un grado de la mejor calidad técnica o mejor químicamente puras y agua ablandada o destilada. A unos 0.8 del volumen del agua requerida calentada a 176°F (74°C) aproximadamente, añadir lentamente con agitación constante, el hipofosfito de sodio, entonces los agentes detectores o quelatos y finalmente las sales de níquel disueltas en agua caliente. Ajustar el pH al valor deseado por adiciones lentas de una solución alcalina diluida, completar el volumen con agua fría. Dejar reposar toda la noche o más, y filtrar o decantar. Si no se usan en estabilizadores, comenzar a trabajar a unos 180°F (85°C), lo cual resulta en bajas velocidades de deposición y menor adherencia al acero.

Elevar lentamente la temperatura a 203°F (95°C) y proseguir hasta que la solución se vuelve incolora y se pueda decantar.

i) RECUPERACIÓN DE LA SOLUCIÓN. Cuando el nivel de aniones de fosfito en el baño haya aumentado a través de la oxidación del $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ entre 1.1 y 1.4 moles por litro en donde la precipitación del ortofosfito de níquel es incipiente y solo se puede posponer por la adición de grandes (antieconómico)

cantidades de agentes quelatantes, se descarta de ordinario la solución. Esto, obviamente, aumenta en cierto grado el costo del recubrimiento por unidad de área.

Se han desarrollado varios métodos con el propósito de remover continua o periódicamente el fosfito derivado. La mayor parte son demasiado costosos para instalaciones pequeñas, pero se justifican para las que manejan grandes volúmenes de solución cubridora.

Uno de tales procedimientos consiste en una sal de níquel insoluble con el agua, tal como el hidróxido o el carbonato, en el paso de regeneración para mantener la deseada concentración de Ni^{++} y regular el pH. La mayor parte de los iones de fosfito presentes en la solución son removidos subsecuentemente por permutación aniónica. Los aniones de hipofosfito requerido se añaden al baño en la forma de ácido hipofosforoso. En un proceso modificado, el baño enfriado se pasa a través de un filtro cargado con sales de níquel insolubles en agua, lo cual reajusta el contenido de Ni^{++} y retiene también los sólidos en suspensión.

Otro grupo de técnicas se basa esencialmente en la precipitación química del anión de fosfito, seguido por la regeneración del baño a través de adiciones de las sustancias químicas que se consumen.

El problema estriba en el hecho de que la mayor parte de los fosfitos son solubles al bajo pH de operación de la solución, inversamente, un aumento en la concentración de OH^- re-

sulta también en una precipitación de los iones de níquel como fosfito de níquel y/o una sal básica de níquel.

j) CARACTERÍSTICAS DE LOS DEPÓSITOS. Los recubrimientos sin electricidad son uniformes, independientemente de la geometría del sustrato. Aunque son duros, carecen de ductibilidad comparados con los electrodepositos de níquel puro. Virtualmente aporosos muestran excelente resistencia a la corrosión, la cual puede aumentarse posteriormente por tratamiento térmico.

k) COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES. Las aleaciones de níquel-fósforo obtenidas por recubrimiento químico de los baños ácidos usuales contienen del 6 al 14.5% de P., dependiendo primordialmente del pH de la solución. El promedio es de 7.9 a 8.5% de P. Además del níquel que representa el balance, estudios espectrográficos han demostrado trazas de cobalto, aluminio, cobre, hierro, manganeso, plomo y silicio.

El siguiente es un análisis típico para elementos intersticiales:

ELEMENTO	%
Carbono	0.04
Oxígeno	0.0023
Nitrógeno	0.0047
Hidrógeno	0.0016

Los fosfuros de níquel exhiben una gran resistencia al ataque químico, particularmente en un medio alcalino, por lo tanto, se espera que los depósitos sin electricidad soportarán

la acción de muchas sustancias químicas mejor que el níquel puro.

Las pruebas de aspersion salina y datos de exposición al exterior indican que el níquel químicamente reducido proporciona una protección general contra la corrosión sobre el acero mejor que la del níquel electrodepositado.

1) PROPIEDADES FISICAS. La reflectividad promedio de los depósitos obtenidos de baños ácidos es alrededor del 45 al 50% (la del níquel es 60%) con un matiz ligeramente amarillo. El peso específico después de un tratamiento térmico por una hora a 752°F (400°C), el cual resulta en la precipitación de Ni_3P , fue medido como de 7.8. La densidad disminuye como una función lineal del contenido de fósforo. La resistividad eléctrica de la aleación "en condiciones de depositada" es de aproximadamente 23.6 microhmios/plg/plg², y la conductividad térmica calculada es del orden de 0.00847 a 0.0109 Btu/plg² seg, °F, plg. La resistividad disminuye sobre el tratamiento térmico como una función de potencia de la temperatura aplicada.

El coeficiente de expansión térmica del recubrimiento (sin soportar) es de 7.22×10^{-6} plg/plg, °F.

La dureza de las aleaciones como se les deposita en los baños ácidos usuales es de unos 49 Rockwell C a temperatura ambiente.

m) PROPIEDADES MECÁNICAS. El recubrimiento es relativamente frágil. Cuando se recubre sobre acero, sólo puede soportar

2.2% del alargamiento total bajo carga sin mostrar cuarteaduras en la superficie.

La habilidad para soportar deformación plástica aumenta a más del 6% después de recocer a 1150°F (621°C), y todavía mejora si la temperatura del tratamiento térmico se eleva a 1550°F (843°C). La adherencia del depósito sobre acero suave es excelente y se ha encontrado que es de 2100 a 4200 kg/cm². Las muestras no mostraron desprendimiento del recubrimiento cuando se les tensó hasta el punto de rotura del substrato en tensión, o se les dobló 180 grados sobre un radio igual al espesor de la muestra. En otras palabras, la adherencia al metal base en estos excedió a la fuerza de cohesión del recubrimiento mismo.

La resistencia a la abrasión es buena si se cuenta con lubricación y si la temperatura de la superficie no es demasiado elevada. Mientras que los datos de laboratorio son de valor comparativo únicamente, por ejemplo podemos obtener un número de desgaste (Taber) utilizando el "tambor para pruebas de abrasión": Los siguientes son números de desgaste Taber:

1	Niquelado electrolítico (baño de vatios)	14.7
2	Niquelado químico tal y como se deposita	9.6
3	Niquelado químico tratado térmicamente a 572°F (300°C)	4.4
4	Niquelado químico tratado térmicamente a 932°F (500°C)	2.7
5	Niquelado químico tratado térmicamente a 1202°F (650°C)	1.3

6 Cromo duro

2.0

NOTA: El número Taber más bajo indica la mayor resistencia al desgaste.

n) ESTRUCTURA DE LOS DEPÓSITOS. Investigaciones sobre los depósitos de níquel químico, obtenidos en baños ácidos, por técnicas de rayos X y difracción electrónica descubren que éstos tienen la estructura densa y amorfa de un substrato sólido con un desorden de los átomos "semejante a un líquido" esto es, ilustran la característica única de un "vidrio metálico".

El examen metalográfico revela que en la condición sin ataque, los recubrimientos a 1000 aumentos son completamente sanos, sin porosidad u otros tipos de oquedades. El recubrimiento sigue el fino contorno de la superficie del substrato en sorprendente detalle. Después del ataque (electrolítico, ácido crómico al 10%), es visible un conjunto de estriaciones paralelas o concéntricas, resultantes de las variaciones periódicas del contenido de fósforo.

ñ) APLICACIONES. Aunque los recubrimientos químicos de níquel pueden reemplazar a los electrodepósitos en muchos casos, los primeros son de ordinario demasiado costosos para propósitos decorativos y para el recubrimiento de superficies sencillas. El mejor campo de aplicación está obviamente indicado por las características físicas inherentes en el proceso y el material resultante (aleación de níquel-fosforo):

- 1) Un recubrimiento de níquel sin electricidad sobre acero puede con frecuencia reemplazar a un metal o aleación más costosa. Esto es particularmente cierto para partes tales como válvulas, conexiones para tuberías, bombas, compresores, recipientes de reacción, etcétera, los cuales son difíciles de recubrir por métodos electro-líticos.
- 2) Mientras que muchos artículos comerciales no son corrosivos al acero, se contaminan o decoloran fácilmente con los óxidos de hierro. El recubrimiento sin electricidad del níquel sobre el acero se emplea para prevenir la contaminación del producto sobre equipos tales como transportadores de tornillo sinfín, tanques de mezclado, reactores, tanques de automóviles, prensas de extrusión, filtros, etcétera.
- 3) Se toma ventaja de la dureza excepcional de los depósitos químicos de níquel y de su buena resistencia al desgaste en equipos o partes tales como sistemas hidráulicos, corredoras, insertos de válvulas, engranajes, ejes, pistones, anillos de fricción, articulaciones, impulsores de bombas y de ventiladores. Este uso es particularmente valioso en materiales blandos y livianos, por ejemplo, aluminio, berilio, titanio, etcétera.
- 4) En la aeronáutica, proyectiles, cohetes y otros campos similares, las partes de titanio, aluminio y acero se

recubren con níquel sin electricidad para prevenir que se raspen.

- 5) Un depósito delgado de níquel químico (0.1 milésima de plg) hace posible el estañado o soldado del aluminio, berilio y magnesio. Este es muy importante en los conjuntos electrónicos y en los pequeñísimos instrumentos de los proyectiles cohete.
- 6) Cuando se le deposita sobre aleaciones de temperatura elevada tales como aceros inoxidable austeníticos o "Inconel", el recubrimiento químico de níquel exhibe excelentes propiedades humectantes y se puede usar como material de liga para soldar con bronce en hornos a 545°F (285°C) en atmósferas reductoras.
- 7) Debido a su uniformidad, los recubrimientos de níquel sin electricidad son particularmente apropiados para recubrir cuerpos e impulsores de bombas gastados, ejes de compresor mal maquinados, etcétera. El espesor máximo práctico para un taller de un solo turno es de 5 a 6 milésimas de plg (0.127 a 0.152 mm).
- 8) Para aplicaciones especiales en comunicaciones, instrumentación, calculadoras, los depósitos químicos del níquel sobre aleaciones de aluminio pueden hacerse magnéticos después de un tratamiento térmico apropiado.
- 9) Los circuitos impresos pueden ser directamente depositados sobre tableros de base plásticos activados, des-

pués de "enmascarar" los patrones negativos por medio de una sustancia protectora aplicada.

Por supuesto que también pueden usarse los métodos convencionales de ataque químico. Se han desarrollado procedimientos especiales que implican, circuitos moldeados, activación total y esmerilado.

- 10) Recubriendo primero partes de cerámica es posible soldarlas con estaño o con latón a partes metálicas. Recubriendo dos o más metales distintos en contacto de uno con el otro se previene la corrosión galvánica en un medio electrolítico.
 - 11) Los depósitos químicos de níquel exhiben afinidad por los compuestos alifáticos apolares o de cadena corta. Esta propiedad puede usarse para disminuir la fricción mecánica en instrumentos (giroscópicos), y para aumentar la eficiencia de lubricación.
 - 12) En almacenamiento, transporte y procesado de materiales grasos los recubrimientos sin electricidad, los cuales no catalizan la oxidación de las grasas sobre los tanques y válvulas de acero suave puede reemplazar a materiales de construcción más costosos.
- o) VENTAJAS Y LIMITACIONES. La mayor parte de las ventajas particulares de los depósitos químicos de níquel han sido mencionadas. Comparados con los electrorrecubrimientos, los recubrimientos sin electricidad muestran mayor uniformidad y en consecuencia permiten un control preciso de su

espesor. En esta forma por ejemplo, en una aplicación sobre partes sobre berilio para instrumentos de proyectiles cohetes, se obtienen de ordinario dimensiones finales con tolerancias de treinta millonésimas. Los depósitos son duros, por lo tanto son apropiados para usos en donde están implicados la fricción y el desgaste (bajo lubricación). La dureza puede ser elevada por tratamiento térmico igual que la del cromo (sobre 70 Rockwell C).

Los buenos recubrimientos sin electricidad aplicados sobre superficies limpias y tersas están virtualmente libres de poros y esto ha sido atribuido a la naturaleza amorfa de la aleación. Algunas de las ventajas de los recubrimientos químicos de níquel sobre los electrolíticos han sido comprendidas hábilmente por E.B. Saubestre:

"La resistencia a la corrosión de un níquel sin electricidad de un espesor nominal determinado es, de ordinario, superior a un depósito igual por las siguientes razones:

- 1) La mayor uniformidad en espesor de los depósitos sin electricidad eliminando la necesidad de sobrerrecubrir para proporcionar una protección adecuada de las áreas entrantes;
- 2) la ausencia habitual de porosidad en los depósitos sin electricidad;
- 3) la estructura homogénea (esto es, sin límites de cristales de los depósitos sin electricidad); y,
- 4) la mayor resistencia a la corrosión del fosforo de níquel.

Las limitaciones obvias de los depósitos químicos de níquel en servicio corrosivo son las inherentes en cualquier película protectora delgada sobre un sustrato susceptible al ataque. Específicamente casi todos los inorgánicos y los ácidos de carboxilo de cadena corta exhiben proporciones de penetración que son demasiado grandes para el uso práctico de los recubrimientos sin electricidad.

El recubrimiento sin electricidad, que es relativamente quebradizo nunca se recomienda en aplicaciones donde se requiere flexión o resistencia a los impactos violentos.

La deposición química del níquel no se puede usar sobre partes que deban ser soldadas con metales que no sean estaño o latón. La soldadura con otros metales puede hacer quebradizas a las áreas recubiertas "recogiéndolo" fósforo de recubrimiento, y el último desarrolla de ordinario, una estructura agrietada que destruye el valor protector de la película de aleación de níquel. El recubrimiento por reducción catalítica, teniendo una baja dureza en caliente, no deberá usarse en casos donde se implique tanto desgaste como calor.

De ordinario, los recubrimientos químicos de níquel son más costosos que los electrodepositados principalmente debido a que el agente reductor, esto es, el hipofosfito de sodio es más costoso que la fuerza eléctrica.

En algunas aplicaciones específicas, por ejemplo, el revestimiento de los tanques grandes, lo opuesto puede ser cierto, especialmente para recubrimientos más delgados.

CAPITULO IV
ENSAYOS DE MATERIALES RECUBIERTOS

A. PRUEBA DE ESPESORES

Las pruebas para la determinación de las propiedades químicas, físicas o mecánicas de los electrodepósitos se pueden hacer durante las investigaciones fundamentales o para los propósitos de control en el desarrollo de la producción.

Los métodos de prueba químicos tienen por objeto dos metas principales:

- a) El análisis químico.
- b) Determinación de la resistencia a la corrosión.

La única medición absolutamente confiable sobre la resistencia a la corrosión es la exposición del trabajo electrocubierto en el ambiente en el cual se va a emplear. En este tipo de pruebas es esencial realizar trabajos repetidos en lugares diversos que tengan una variedad de ambiente, por ejemplo, una atmósfera rural, un lugar industrial, una atmósfera costera y varias combinaciones de ellas.

La porosidad del recubrimiento electrodepositado está conectada íntimamente con la resistencia a la corrosión especialmente cuando el recubrimiento catódico al metal de base.

La prueba de aspersión salina es considerada con frecuencia como una prueba de porosidad y utilizada como tal. La prueba de ferroxilo implica la utilización de un reactivo conteniendo cloruro de sodio y ferrocianuro de potasio y se emplea como una prueba de porosidad de los recubrimientos sobre metales de base ferrosos.

Otro medio para detectar los poros especialmente sobre los recubrimientos de níquel sobre acero ha sido la simple inmersión de la muestra en agua caliente.

Algunas pruebas sobre propiedades físicas o mecánicas que pueden hacerse en una u otra ocasión sobre los recubrimientos electrodepositados son:

- | | |
|---------------|---|
| a) espesor | e) resistencia |
| b) apariencia | f) dureza |
| c) porosidad | g) resistencia al desgaste |
| d) adherencia | h) resistencia en tensión y ductibilidad. |

De estos en general solo uno se utiliza como base para las especificaciones de producción, por ejemplo el espesor.

PRUEBA DE ESPESORES. En vista que la resistencia a la corrosión está íntimamente ligada con el espesor del depósito es obvio estipular los espesores mínimos en las especificaciones para producción.

Las pruebas de espesores que son lo suficientemente útiles para ser presentadas se pueden dividir en seis categorías principales:

- 1 **MÉTODOS MICROSCÓPICOS.** Si la acción transversal de un depósito se prepara por técnicas metalográficas, para hacer que su medición con un lente reticular de aumento apropiado será un medio extremadamente confiable para determinar espesores. Junto con la dificultad para la preparación de muestras metalográficas y el hecho de que la pieza de donde

se toma la muestra queda destruida. La experiencia ha demostrado que las mediciones tomadas en esta forma no son tan confiables como se podría esperar. Hay muchas razones para esta situación entre las cuales el flujo del metal durante la operación del pulido es bastante importante, por lo que las determinaciones de espesores en el microscopio son de utilidad únicamente e investigaciones y en laboratorios.

- 2 MÉTODOS QUÍMICOS. Como han sugerido muchos investigadores las técnicas del desprendimiento de los depósitos en general es el método más preciso para la determinación de espesores. En esta prueba se pesa una muestra de área conocida y se quita el recubrimiento electrolítico por medio de un disolvente apropiado dejando el metal base que es vuelto a pesar. De la diferencia en peso, área y densidad del recubrimiento electrolítico, se puede calcular el espesor con facilidad.

En los casos en que no se pueda eliminar el recubrimiento electrolítico sin disolver algo del metal base, debe contarse con recursos para analizar la solución obtenida del recubrimiento. El método de inmersión goza de poca popularidad debido a su inseguridad pero debe ser considerado ya que todavía es utilizado.

La prueba de Preece en la cual muestras de acero zincadas se sumergen en una solución neutral de sulfato de cobre, es el método más antiguo para determinar espesores.

Algunos miran con recelo la prueba o ensayo por eliminación del depósito debido a la necesidad de hacer dos pesadas en cada prueba.

En algunos casos parecería práctico medir la cantidad de gases que se desprenden cuando un recubrimiento se disuelve en una solución ácida para la eliminación del depósito.

La principal dificultad de esta consideración estriba en la necesidad de medir el gas, bien a una temperatura constante o una conocida.

Las pruebas de chorro y la prueba por toque dependen del hecho de que muchas reacciones químicas se producen a una velocidad notablemente constante y procurando que la concentración del reactivo y la temperatura se mantenga constante.

En el ensayo por chorro se deja correr una solución sobre la muestra desde una boquilla de tamaño especificado. Esta solución quitará el depósito. La cabeza hidrostática de la solución en el aparato se mantiene a un nivel tal que proporcione un volumen constante de solución desde la boquilla. El tiempo que se requiere para que la solución penetre al recubrimiento es una medida de espesor y el factor relacionado con el tiempo y el espesor se determina para diversas temperaturas por chorros calibrados sobre depósitos de espesor conocido.

La prueba de goteo es muy parecida a la de chorro excepto que la solución se deja gotear desde una boquilla en lugar de descender en corriente continua. La solución para la prueba se deja gotear sobre la muestra a una velocidad de 100 ± 5 gotas por minuto

y el espesor se determina por el tiempo requerido para descubrir el metal base.

Es probable que la principal desventaja de la prueba de chorro y la separación del depósito sea la necesidad de ejecutarlas a una temperatura conocida constante.

3 MÉTODOS ELECTROLÍTICOS. El principio fundamental es sencillo. Si la muestra a probar, se coloca en un disolvente apropiado y se hace anódica, se producirá un potencial definitivo entre el recubrimiento y la solución.

Este potencial persistirá en tanto el recubrimiento se este disolviendo, pero cuando el metal base quede expuesto se desarrollará un nuevo potencial entre el metal base y la solución, aún si el metal base queda en la solución anódicamente. El cambio en el potencial cuando el metal base queda expuesto ofrece un medio de detectar el punto final de la operación separadora. Después de que se haya adoptado una corriente estandar y una área también estandar, el tiempo de la electrólisis llega a ser la única variable que se debe medir para determinar el espesor del depósito.

Es obvio que el empleo de la prueba electroquímica es destructiva en el sentido de que el recubrimiento queda inutilizado. Sin embargo el metal base no es afectado seriamente.

Una de las marcadas ventajas del método electroquímico es que puede ser separado casi completamente de las fallas humanas.

Otra ventaja es la posibilidad que ofrece para la determinación selectiva del espesor del miembro componente de los electrodepósitos compuestos.

- 4 MÉTODOS MAGNÉTICOS. Este tipo de métodos son extremadamente populares debido al hecho que la prueba, que puede hacerse en forma económica, no es destructiva y se adapta bien a mediciones sumamente localizadas. La principal desventaja en las restricciones impuestas por la necesidad de contar con un depósito magnético o con un metal base magnético.

Hay varias técnicas que están basadas en los principios magnéticos las dos más importantes son:

- a) La medición de la fuerza requerida para separar un pequeño imán de la superficie recubierta de la muestra.
- b) La medición en el cambio en la resistencia magnética ocasionada al interponer un material no magnético entre un solenoide de energizado y un metal de base ferromagnético.

El primer método puede adaptarse a la medición de espesores de las siguientes combinaciones:

- a) Un recubrimiento no magnético sobre un metal de base magnético.
- b) Un recubrimiento magnético sobre un metal de base no magnético.
- c) Un recubrimiento magnético sobre un metal de base magnético.

- 5 **MÉTODOS MECÁNICOS.** Hay varios métodos mecánicos para la medición de espesores de los electrodepósitos, ninguno de los cuales se usa extensamente. Puede que el más sencillo y el más directo se efectue disolviendo selectivamente el metal de base del recubrimiento y usando un micrómetro para medir el espesor de este último.

El método de la cuerda de Mesle ha sido utilizado con cierta extensión. Las muestras curvadas se liman con una lima plana hasta que justamente se penetre el recubrimiento. Las muestras planas se esmerilan con una rueda de esmeril. En cada caso se mide el ancho del corte. Esto es por supuesto la cuerda del arco hecha por la lima o por el esmerilado y la flecha de este sistema es el espesor del recubrimiento.

MÉTODOS DE RAYOS X. Hay muchos métodos muy especializados para determinar el espesor que dependen del uso de equipo elaborado y costoso a la cabeza de los cuales están los métodos que utilizan la técnica de los rayos X.

Beeghly ha descrito una prueba interesante en la cual se miden espesores de recubrimientos de estaño determinando la absorción de radiación X fluorescente. La prueba es no destructiva y rápida e independiente de las reacciones químicas, efectos magnéticos y todo excepto el espesor del estaño.

- 6 **PRUEBAS DIVERSAS.** Aunque la dureza, resistencia a la tensión, ductibilidad, tensión interna, adherencia y brillan-

tez son propiedades que puede ser conveniente controlar por la especificación de los recubrimientos electrolíticos, no se han ideado técnicas de prueba que se puedan emplear en la producción para controlar estas propiedades.

B. PRUEBAS DE CORROSIÓN

Las pruebas de corrosión de los recubrimientos electrodepositados han experimentado un estudio intensivo y un gran desarrollo. La característica más importante de un recubrimiento electrolítico es la de permanecer sustancialmente intacto mientras impide la corrosión de otros metales.

Según se aplica a los problemas de los electrorrecubrimientos, la prueba de corrosión es complicada por muchos factores. Uno es la acción galvánica que involucra al metal o metales, en el recubrimiento y al metal que está debajo del mismo. Otro es la corrosión del metal de base según pueda debilitar al recubrimiento o deteriorar su apariencia por la exudación de los productos de la corrosión.

Se revisarán dos tipo de pruebas de corrosión:

I Prueba en ambientes naturales

II Pruebas aceleradas

1 PRUEBAS EN AMBIENTES NATURALES. Los ambientes naturales empleados en la prueba de recubrimiento electrolítico como las atmósferas encontradas en lugares seleccionados donde se cuente con facilidades para la exposición de las muestras electrorrecubiertas.

La corrosividad de una atmósfera se determina en gran parte por la naturaleza y extensión de los contaminantes presentes. Sobre esta base la presencia de sales procedentes del océano conduce a la clasificación de una atmósfera marina.

Las atmósferas industriales se identifican por la presencia de compuestos del azufre, partículas y cenizas de carbón mezcladas algunas veces con sales utilizadas para descongelar en invierno. La clasificación rural se caracteriza no tanto por la proximidad a las granjas y a los animales domésticos como la ausencia relativa de contaminantes marinos e industriales.

No todos los metales son afectados al mismo grado, ni incluso en la misma dirección, por las variaciones en la naturaleza o extensión de los contaminantes atmosféricos.

La mayor ventaja de una prueba consistente en la exposición a una atmósfera natural es:

- 1 Se pueden exponer un mayor número de muestras a la vez y por el mismo tiempo para sustancialmente las mismas condiciones de manera que las diferencias en comportamiento puedan relacionarse a las diferencias en la resistencia a la corrosión.
- 2 Las pruebas se pueden continuar por largos periodos con un mínimo de atención.
- 3 Los progresos de la corrosión se pueden observar rápidamente por examen visual y registrarlos fotográficamente.

4 El lugar utilizado para la prueba puede ser representativo aunque no sea ideal. De la clase de atmósfera que pueda requerirse para que la soporte el material.

Las limitaciones de una prueba que incluye la exposición natural son:

- a) La severidad de los efectos de la corrosión no permanecen constantes.
- b) La exposición de los simples efectos del sol, lluvia, rocío y viento más los constituyentes naturales de la atmósfera concurrentes a la corrosión no pueden reproducir todos los factores que pueden afectar la corrosión en un uso particular.
- c) Las pruebas bajo condiciones naturales requieren por lo general demasiado tiempo para ser de utilidad en la inspección y control de la calidad.
- d) Las variaciones en el comportamiento de una atmósfera natural no se pueden duplicar en una atmósfera diferente.
- e) Una atmósfera industrial con fuerte contaminación puede depositar demasiado hollín, sobre la pieza bajo prueba de manera que haga difícil de observar el progreso de la deterioración debajo del hollín.

CLASIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS. En la mayor parte de las pruebas en ambientes naturales la función de las muestras se determina por la inspección periódica efectuada por los que supervisan las pruebas y por los grupos que representan comités

o agencias que patrocinan en programas de prueba. La información sobre el resultado se basa con mayor frecuencia sobre las observaciones visuales y cambios en la apariencia.

Es difícil hacer clasificaciones basadas en observaciones objetivas. Distintos observadores añadirían diferentes grados de significado al mismo defecto.

También habrá diferencias en las mayores o menores estimaciones casuales del porcentaje del área que se ha vuelto defectuosa. Se han preparado guías que ayudan para tales estimaciones de las áreas combinadas de cierto número de defectos.

Cuando el principal interés no sea el mantenimiento de la apariencia sino la extensión en la protección de la capa subyacente a la destrucción de la corrosión, es posible asegurar los resultados cuantitativos determinando la pérdida en el peso sobre las muestras de las que se habrá quitado el recubrimiento después de diferentes períodos de exposición.

II PRUEBAS ACELERADOS. Las limitaciones de las pruebas en ambientes naturales proporcionan un alto estímulo y justificación en el desarrollo de pruebas aceleradas. Tales pruebas son necesarias para inspección y control de calidad y son ayudas valiosas en la investigación suponiendo que la prueba se pueda hacer en unas cuantas horas o en unos cuantos días, lo que será equivalente al efecto de uso normal del recubrimiento por varios meses o por un año.

El propósito de la prueba acelerada debe ser el siguiente:

- Medir la continuidad en el recubrimiento.
- Reflejar el espesor, uniformidad y valor protector del recubrimiento, como la formación de poros u otras discontinuidades en una forma sistemática y a una velocidad que se pueda duplicar de prueba a prueba y que se pueda relacionar con el ambiente práctico y ampliamente representativo.
- Para observar los efectos galvánicos entre el recubrimiento y el metal base, entre diferentes metales y el recubrimiento; y entre el metal de recubrimiento y algún otro metal con el que pueda quedar en contacto.
- Para medir los efectos en los cambios en la naturaleza de los recubrimientos sobre su durabilidad en la prueba.
- Para reproducir formas de ataque concentradas en servicio de manera que se les pueda estudiar y eliminar por cambio en el recubrimiento.

Como resultado de actividad combinada del comité 15 del Proyecto de Investigaciones de la "AES" y de la industria automovilística se han ideado dos pruebas que parecen llenar la mayor parte de estos requerimientos y que son:

- 1 PRUEBA DE CASS. Se describe en la designación B368-61T de la ASTM y en diferentes publicaciones. Se designó para la medición de la durabilidad a la intemperie de

los sistemas de recubrimiento de cobre-níquel-cromo como se les aplica en recubrimientos decorativos sobre piezas de acero y de zinc fundidas en matriz.

Se ha demostrado que un laboratorio hará una comprobación bastante buena cuando se utilice esta prueba, pero debido a las diferencias en las pruebas que pueden ocurrir entre diferentes laboratorios deben tomarse en consideración los siguientes puntos como parte del procedimiento.

- a) En general controlar las condiciones y la realización de la exposición.
- b) Si fuese necesario modificar una caja comercial para que la evacuación vaya del fondo del gabinete al extremo opuesto desde la boquilla aspersora.
- c) Controlar la evacuación.
- d) Limpiar el filtro en la admisión en la boquilla espesora.
- e) Mantener la presión de aire a 1 kg/cm^2 aproximadamente y ajustar el deflector.
- f) Mantener la concentración específica del cobre.
- g) El grado de sal es importante.
- h) La torre saturadora es una fuente de error.
- i) Después de llenada y después de cada inspección la caja debe ser cerrada y dejada al llegar a la temperatura; antes de comenzar la inspección salina.

- 2 PRUEBA DE CORRODKOTE. Esta prueba también fue ideada como una prueba acelerada para recubrimientos protectores-decorativos de los sistemas de recubrimiento de cobre y/o níquel-cromo para servicio a la intemperie. Se le describe en la designación B 380-61T de la ASTM.

OTRAS PRUEBAS

PRUEBA DE BIÓXIDO DE AZUFRE. Un autor británico asegura que el gran valor de esta prueba se debe a su rapidez pero que el campo de aplicación es limitado. Posteriormente asegura que se puede aplicar para una prueba de 24 hs. para el control de calidad de los depósitos de níquel-cromo y cobre-níquel-cromo sobre aceros o para depósitos de níquel de más de 0.0254 mm. de espesor. Sin embargo, se le considera inapropiada para probar electrorrecubrimientos de zinc o aleaciones de cobre o para aluminio anodizado brillante.

PRUEBA POR INMERSIÓN EN AGUA CALIENTE. Esta fue una de las primeras pruebas de corrosión acelerada y se empleó para detectar la porosidad en los recubrimientos de estaño. La prueba de agua caliente consiste en la inmersión en agua a 79-85°C con aereación de 1 a 4 hs.

PRUEBA DE HUMIDIFICACIÓN. En este tipo de prueba las hojas con estaño electrolítico se exponen al vapor. En esta prueba la hoja estañada se coloca sobre un soporte sobre agua hirviendo entre 16 y 24 hs. Las picaduras sobre la superficie estañada se evidencian como puntos de oxidación.

PRUEBAS CÍCLICAS. Se han ideado numerosas pruebas cíclicas en las cuales las piezas se someten alternativamente a varias combinaciones de dos o más de lo siguiente: calentamiento, crecimiento, enfriamiento, aspersión con agua, inmersión en agua, aspersión salina, luz ultravioleta y condensación de la humedad con o sin contaminación por gases. Las pruebas cíclicas no se utilizan actualmente para recubrimientos electrofílicos.

PRUEBA DE ASPERSIÓN CON SOLUCIÓN SALINA. La prueba de aspersión salina neutral designación B117-57T de la ASTM y la prueba de aspersión sal-ácido designación B287-57T de la ASTM no se recomiendan para probar recubrimientos de cobre y/o níquel-cromo sobre metales de base ferrosos o de aleaciones de zinc, ni para zinc o cadmio sobre metales de base ferrosos.

C. INSPECCIÓN. Inspección visual de partes electrocubiertas.

Clases de inspección:

1. Inspección durante el proceso. Éste se conecta íntimamente con el control de calidad de fabricación.
2. Inspección final para el fabricante.
3. Inspección de recibido del cliente.

FACTORES EN LA INSPECCIÓN VISUAL. La inspección visual se emplea principalmente con los recubrimientos o acabados decorativos. La especificación standar más frecuente sobre acabados decorativos es la brillantez reflectiva en donde los electrodepósitos son abrigantados por bruñido o por elec-

torrecubrimientos de níquel, cromo, latón, bronce, plata, oro y rodio.

El grado y uniformidad del lustre es ocasionalmente un factor en la inspección de piezas con recubrimiento de cadmio, zinc o estaño principalmente por la resistencia a la corrosión.

Otro factor es el color, el cual es extremadamente importante en la inspección de los recubrimientos de oro y en las aleaciones de latón y bronce.

La textura es un factor en la inspección del acabado satinado, mate o escarchado.

Debido a que los standares sobre apariencias son difíciles de poner por escrito o en términos cuantitativos el criterio de aceptabilidad del acabado del metal se resuelve por lo común por el uso de muestras standar.

GRADOS DE ACABADO. El grado de acabado de muchos productos depende de varios factores por ejemplo:

1. Uso.
2. La distancia a la que el objeto será visto bajo su uso normal.
3. Clase de precio del producto en el cual se utiliza el electrorrecubrimiento.
4. Comparación con productos de la competencia.
5. Establecimiento de standares.

Los requerimientos de un acabado metálico brillante nunca han sido claramente definidos. Los elementos importantes son:

1. Elevada reflectancia de la luz incidente, combinada con la siguiente:
 - a) reflexión
 - b) ausencia o difusa reflexión de cualquier naturaleza.
2. Color de luz reflejada

Los intentos para emplear fotografías como standares para la inspección de acabados decorativos han sido hasta ahora infortunados.

Por lo que el estandar más satisfactorio para la inspección de muestras electrocubiertas en la muestra de la parte real en cuestión.

La mayor parte de las superficies electrocubiertas presentan cierto número de defectos diferentes en varios grados. Los efectos que afectan la apariencia se pueden dividir en dos clases:

- a) Defectos del metal de base (porosidad, rebabas, mal bruñido, etcétera).
- b) Defectos en el electrorrecubrimiento (picaduras, veji-gas, etcétera).

INSPECCIÓN DEL COLOREADO Y OTRAS INSPECCIONES DISTINTAS DEL ACABADO BRILLANTE. Aunque en la actualidad predomina cierto énfasis sobre los recubrimientos de cromo brillante para el acabado decorativo de utensilios, automóviles, artículos para plomería etcétera, ciertas industrias favorecen los efectos más suaves obtenidos por los electrorrecubrimientos empleando métodos de bruñido y otros metales como plata, latón, oro, cobre y variaciones oxidadas de algunos de estos.

La inspección visual de tales acabados es igualmente importante y posiblemente más debido a que los problemas adicionales de igualdad en el color, textura y características direccionales de reflexión de la luz.

Con acabados del tipo satinado que se producen con un abrasivo fino o con una grata o cepillo de acero hay dos cosas que vigilar en particular: la dirección de las rayas y el tratamiento de los recesos.

La inspección visual del anodizado decorativo sobre las aleaciones de aluminio involucran un amplio número de factores incluyendo la profundidad del lustre, reflectividad de la imagen, color, textura y defectos del metal de base que no afectan normalmente al electrorrecubrimiento.

EQUIPO DE INSPECCIÓN. Puesto que toda la filosofía de la inspección de los acabados brillantes está basada en la reflectividad de imagen de la superficie; una estación de inspección deberá proporcionar las mejores mediciones posibles para crear la reflexión de la imagen.

Los requerimientos básicos son, una potente fuente de luz blanca y difusa y una pantalla negra en el fondo. La luz de cuatro tubos fluorescentes de 40 watts, mezcla la luz de día y blanca, es suficiente para una cabina ordinaria de inspección. Los tubos fluorescentes deberán tener sobre ellos un reflector blanco y una pantalla difusora o un vidrio esmerilado u opalino más abajo.

El fondo negro puede ser terciopelo negro, tela de pelo de camello, fieltro u otro paño negro sin lustre. También es útil un motivo geométrico en blanco y negro que se pueda colocar hasta la parte superior de la cabina y próximo a la fuente de luz para que quede iluminado en forma brillante. Con iluminación de esta naturaleza se ven fácilmente los defectos de los recubrimientos.

USO DE LOS RESULTADOS DE LA INSPECCIÓN. La efectividad de los métodos de inspección uniforme se pierde a menos que se tome una acción concreta sobre los resultados. Se puede tomar cierto tipo de acciones dependiendo si la inspección está en la planta de producción o en la planta del cliente.

CAPÍTULO V

DESCRIPCIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN

PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS. Las probetas utilizadas fueron segmentos de barra redonda de acero 1018 (1/4 plg. de diámetro), cuyo análisis químico es el siguiente: 0.18 C, 0.25 Si, 0.40 Mn, de aproximadamente 3 cms. de longitud. La preparación preliminar consistió en lijado y pulido de cada una de las probetas. El procedimiento de limpieza fue el siguiente:

- a) Inmersión en solución alcalina (30% en peso de NaOH y 70% de agua destilada), por tres minutos, con agitación y a una temperatura de 30°C.
- b) Enjuagado en agua a temperatura ambiente y por un tiempo de 60 segundos.
- c) Inmersión en solución ácida (5% en volumen de HCl y 95% de agua destilada) por 5 minutos, con agitación y a una temperatura de 40°C.
- d) Enjuagado en agua a temperatura ambiente y por un tiempo de 60 segundos.
- e) Repetición de a), b), c) y d) tres veces consecutivas con incrementos de 10°C en cada paso. El último enjuague debe ser a una temperatura mayor a 80°C.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN. A un 80% de volumen de agua requerida calentada a 75°C, se añade lentamente, con agitación constante, el hipofosfito de sodio, después, los agentes detenedores o quelatos (citrato de sodio), y finalmente el cloruro de níquel disuelto en agua caliente. La solución toma un color verde claro. La

concentración de los compuestos en los diferentes baños empleados se muestra en la tabla 1.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. Un vaso de precipitado de 250 ml; el cual contiene la solución previamente preparada, se coloca sobre una parrilla eléctrica, enseguida introducimos en el vaso el agitador y esperamos a que la solución alcance unos 90°C. Posteriormente depositamos la probeta de tal manera que ésta no haga contacto en ninguna de sus partes con las paredes del vaso. Mantenemos la temperatura a 92°C y el pH dentro de cierto rango, dependiendo del tipo de baño se realiza utilizando papel hidrión, se moja ligeramente uno de los extremos de una tira de papel en la solución, al cambiar el color del papel se compara donde se encuentra el valor del pH, que le corresponde a dicho color.

Tanto la temperatura como el valor del pH de la solución se miden periódicamente para comprobar la concentración de la solución. El tiempo durante el cual la probeta se mantiene en la solución es variable. En la tabla 1 se indica el tiempo dado a las diferentes muestras.

En los baños alcalinos tuvimos problemas para mantener el valor del pH dentro del margen indicado, ya que éste variaba frecuentemente; para mantenerlo agregamos a la solución pequeñas cantidades de KOH (para aumentar el valor del pH) o bien, unas cuantas gotas del HCl diluido (cuando era necesario disminuir el valor del pH).

MICRODUREZA. Para medir la microdureza, previamente se montaron las piezas en baquelita, a continuación se procedió a lijar

éstas con papeles abrasivos (lijas), después se les dio un acabado a espejo mediante una pulidora agregando alúmina para lograr dicho acabado. Teniendo las piezas perfectamente pulidas se les da un ataque químico con nital al 2% con un tiempo de duración de 5 a 10 segundos, después del ataque se monta la pieza en el microscopio para localizar la capa del recubrimiento que se encuentra en el borde entre la baquelita y la pieza.

Ya localizada la capa se procede a medir la microdureza, en nuestro caso le aplicamos una carga de 15 g. Para esto se empleó un indentador de diamante en la escala Vickers.

ESPESOR. Para el espesor es necesario montar las piezas en baquelita y posteriormente se lija una cara para después pulirla y atacarla con nital, para poder observar la microestructura y así diferenciar la cara del recubrimiento. Para determinar el espesor se coloca adecuadamente la probeta en el microscopio, se enfoca y se localiza la carga, y con la ayuda de una escala que posee el microscopio se determina el espesor de la capa, ésta se logró observar a 50X/0.5 aumentos.

Cloruro de níquel	45 gr/lto
Hipofosfito de sodio	11 gr/lto
Citrato de sodio	100 gr/lto
Azúcar	5 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	20 minutos
pH	8.5-9.0

Cloruro de níquel	45 gr/lt
Hipofosfito de sodio	11 gr/lt
Citrato de sodio	100 gr/lt
Azúcar	15 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	27 minutos
pH	8.5-9.0

Cloruro de níquel	45 gr/lt
Hipofosfito de sodio	11 gr/lt
Citrato de sodio	100 gr/lt
Azúcar	10 gr
Temperatura	85-90°C
Tiempo	40 minutos
pH	8.5-9.0

Cloruro de níquel	45 gr/lt
Hipofosfito de sodio	11 gr/lt
Citrato de sodio	100 gr/lt
Azúcar	5 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	30 minutos
pH	8.5-9.0

Cloruro de níquel	45 gr/lt
Hipofosfito de sodio	11 gr/lt
Citrato de sodio	100 gr/lt
Azúcar	5 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	40 minutos
pH	8.5-9.0

Cloruro de níquel	30 gr/lt
Hipofosfito de sodio	10 gr/lt
Citrato de sodio	30 gr/lt
Azúcar	1 gr/lt
Temperatura	92°C
Tiempo	40 minutos
pH	6.4

Cloruro de níquel	30 gr/lt
Hipofosfito de sodio	10 gr/lt
Citrato de sodio	30 gr/lt
Azúcar	2 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	40 minutos
pH	6.4

Cloruro de níquel	30 gr/lt
Hipofosfito de sodio	10 gr/lt
Citrato de sodio	30 gr/lt
Azúcar	5 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	45 minutos
pH	6-7

Cloruro de níquel	30 gr/lt
Hipofosfito de sodio	10 gr/lt
Citrato de sodio	30 gr/lt
Azúcar	6 gr
Temperatura	92°C
Tiempo	60 minutos
pH	6-7

CAPÍTULO VI
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1 INSPECCIÓN DE LAS PROBETAS

La inspección visual fue determinante en esta parte del trabajo, sobre todo en lo relativo a brillantez y uniformidad. En este caso la brillantez no fue como se hubiese deseado, esto probablemente se debió al tratamiento previo de las probetas, pero se sugiere hacer un estudio más detallado.

2 ESPESOR

Antes de proceder a la medición del espesor de la capa, es necesario montar las probetas en baquelita, posteriormente se lija una de las caras y se ataca con nital, para poder observar la microestructura y poder diferenciar la capa del recubrimiento.



Fig. 1 Micrografía donde se muestra la uniformidad en la capa del recubrimiento.

Para determinar el espesor del recubrimiento, se utilizó el microscopio. Se coloca adecuadamente la probeta, se enfoca, se localiza la capa y con ayuda de una escala que posee el microscopio se lee el espesor de la misma. En la tabla 1 se muestran los espesores medidos para las diferentes probetas. Al observar estos valores, notamos que el espesor de las diferentes capas es bastante pequeño, esto se debe al tiempo de permanencia de las muestras dentro del baño: a mayor tiempo de permanencia de la probeta en el baño, mayor es el espesor de la capa del recubrimiento obtenido. Los baños alcalinos presentan una rápida descomposición, debido a la concentración de hipofosfito y el elevado valor del pH; esto obliga a que el tiempo de permanencia de las probetas en el baño sea menor por lo cual se obtienen espesores de capa menores.

En los baños ácidos no se presenta descomposición, por tanto la permanencia de las probetas en el baño es mayor, lo cual implica espesores más gruesos. En la tabla 1 se indican los valores de espesor medidos.

3 DUREZA

La microdureza se midió en la capa del recubrimiento localizada en la periferia de la probeta y en la cara interna de la baquelita.

Para medir la microdureza se empleó el microdurómetro; este instrumento utiliza un marcador piramidal de diamante de base cuadrada. Como resultado de la forma del marcador, la impresión sobre la superficie de la probeta será un cuadrado.

La longitud de la diagonal del cuadrado es medida por medio del microscopio equipado con un micrómetro ocular que contiene filos móviles. La distancia entre los filos se indica en un contador calibrado en milésimas de milímetro.

Se coloca adecuadamente la probeta en el microscopio, localizamos la capa y sobre ésta se realiza la penetración con el indentador. Con ayuda del micrómetro ocular se lee el valor de la longitud de la diagonal y con este valor y la carga utilizada (15 gr), entramos a las tablas y convertimos el valor de la diagonal medida al número de dureza piramidal Vickers (HV).

En la tabla 2 se muestran los diferentes valores de dureza HV medidos para las diferentes probetas.

Es conveniente mencionar que solamente se midió la dureza a algunas probetas debido al delgado espesor de la capa obtenido en las otras.



Fig. 2 Micrografía en donde podemos apreciar como la capa del recubrimiento, penetra en las discontinuidades del metal base.

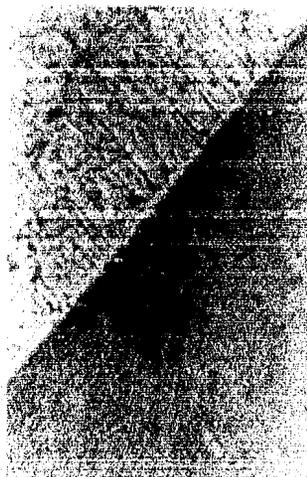


Fig. 3 Espesor de capa de níquel $7\mu\text{m}$, depositada sobre un acero AISI 1018. Nital 400X.

Probeta	Mediciones				
	1	2	3	4	5
2a	3.5	3.8	4.0	2.8	3.5
2b	2.0	3.0	2.5	2.8	1.9
3a	5.0	5.5	6.0	8.5	8.5
3b	6.5	5	6	5.5	5.0
4a	4.0	6.0	5.0	4.8	4.5
4b	5.0	4.5	5.0	4.0	4.5
5a	6.5	5.5	7.0	5.8	5.5
5b	6.5	6.0	8.0	5.5	5.0

TABLA 2 MEDICIONES DE MICRODUREZA
(VICKERS)

Probeta	Mediciones							
	1	2	3	4	5	6	7	8
5a	354	372	374	372	404	351	351	373
5b	383	385	435	376	344	344	385	376
4a	404	385	351	376	394	359	378	308
4b	385	376	368	344	344	322	359	368

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

- 1 De acuerdo a la situación económica por la que atraviesa el país es necesario aplicar métodos propios y sobre todo lo más económico posible para recubrimientos en metales. Es fundamental que los distintos métodos existentes se adecuen a la situación existente en nuestro país, ya que es posible que un método que en otros países es muy conveniente no lo sea en el nuestro.
- 2 El recubrimiento sin electricidad con níquel es un proceso relativamente sencillo y barato, teniendo la ventaja de no utilizar energía eléctrica.
- 3 El recubrimiento con níquel sin electricidad, como ya hemos visto es una aleación de níquel y fósforo; por lo cual se recomienda para aplicaciones específicas; mucho más que para aplicaciones decorativas.
- 4 A diferencia del cromado y de otros electrorecubrimientos, los recubrimientos con níquel sin electricidad son completamente amorfos (no poseen estructura cristalina y tampoco contienen segregación interna o fases separadas), lo cual parece ser una ventaja en relación con su buen comportamiento en varios medios corrosivos.
- 5 Debido a su elevado contenido de fósforo, pureza y homogeneidad, el esfuerzo interno de los recubrimientos con níquel sin electricidad es muy bajo, lo cual permite su empleo sustit-

yendo a los recubrimientos comerciales de cromo duro, en los que los esfuerzos internos son muy elevados.

- 6 En el electrorrecubrimiento el espesor de la capa sobre la pieza depende de la configuración de ésta y de la proximidad de los ánodos. La capa tiende a depositarse sobre esquinas y bordes; lo que no sucede en las partes internas.
En los recubrimientos sin electricidad el espesor de la capa es uniforme en toda el área expuesta a la solución química. Ranuras, muescas, agujeros ciegos y las superficies internas de los tubos recubiertos poseen una capa completamente uniforme.
- 7 La uniformidad de estos recubrimientos es la razón por la que sustituye al cromo en muchos de los cilindros y rodillos usados en las imprentas y en la industria textil. Estos cambios han reducido significativamente los costos de acabado de dichos componentes.
- 8 El espesor de la capa puede ser controlado según la aplicación. Capas tan delgadas, como $2.5\ \mu\text{m}$ (0.1 mils), son comúnmente aplicadas a componentes electrónicos, otras con un espesor de $75\ \mu\text{m}$ (3 mils) son utilizadas para recubrir equipos empleados en la industria química o industria petrolera. Capas tan gruesas como $250\ \mu\text{m}$ (10 mils) son también fácilmente aplicadas, pero debido a su elevado costo son solamente usadas para salvamento o reparación de partes desgastadas de maquinaria.

- 9 Las propiedades físicas y mecánicas de estos recubrimientos son semejantes a otros cristales. Esto es gran resistencia, ductilidad limitada, y relativamente baja conductividad. Su resistencia final a la tensión excede las 10000 Psi (7030 kg/cm) igual que muchos aceros de aleación y 5 ó 10 veces mayor que el cromo. Debido a esto la capa puede ser sometida a una considerable tensión sin sufrir daño. Por lo que es comúnmente usado como protector en compresores, turbinas, válvulas, bombas, troqueladoras, y ventiladores también ha reemplazado convenientemente el acero inoxidable y algunas otras aleaciones.
- 10 La ductividad eléctrica y térmica es baja. La conductividad puede incrementarse por tratamiento térmico, sin embargo es mucho menor que la de conductores convencionales como la de cobre y plata.
- 11 Los recubrimientos pueden ser fácilmente soldados; o bien, ser utilizados como metal base para otro tipo de recubrimiento. Esto combinado con su uniformidad y resistencia a la corrosión hacen al recubrimiento con níquel sin electricidad, una capa ideal para componentes eléctricos, por lo que se ha incrementado cada vez más su uso para reducir o eliminar los requerimientos de oro y otros metales preciosos en las industrias electrónica y de computación.
- 12 Una de las propiedades más importantes de los recubrimientos con níquel sin electricidad para aplicaciones industriales es dureza y resistencia al desgaste. El endurecimiento de

estos recubrimientos se debe principalmente a la formación de partículas de fosforo de níquel dentro de la aleación.

- 13 Esta propiedad hace que los recubrimientos sean empleados en equipo donde se requiere resistencia a la abrasión, al desgaste y a la corrosión.
- 14 Debido a su homogeneidad y a la ausencia de defectos los recubrimientos proveen una verdadera barrera contra la corrosión. La cohesión metálica con el sustrato también previene un ataque al metal base. La falta de poros en la superficie del recubrimiento ocasionada por procedimientos impropios o daños mecánicos, siempre ayuda a evitar un avance rápido de la corrosión, eliminando futuros ataques. La corrosión no se extenderá fuera del defecto.
- 15 En los procesos industriales del petróleo y químicos, es donde más usos ha tenido el recubrimiento como protección contra la corrosión. Son empleados como sustitutos de materiales críticos o muy caros como el acero inoxidable. Muchos componentes empleados ahora en la industria petrolera son recubiertos con níquel sin emplear corriente eléctrica los cuales originalmente se recubrían con cromo duro.
- 16 De acuerdo a las condiciones nacionales actuales, es un proceso que vale la pena considerar y comparar con el proceso electrofítico tradicional tanto en el aspecto técnico como en lo económico, pero se sugiere una investigación más profunda para comprobar si es o no más económico.

B I B L I O G R A F Í A

- 1 Manual de ingeniería de los recubrimientos electrolíticos
Aut. Keneth Graham. Ed. C.E.C.S.A.
- 2 Galvanostegia y galvanoplastia
Aut. William Blum y George B. Hogaboom Ed. C.E.C.S.A. 1984
- 3 Galvanostegia. Guía práctica del galvanotécnico
Aut. Candell Reynaldo
- 4 Estudio de planeación y organización de recubrimientos
Aut. Rogelio Hernández Franco.
- 5 Metalurgia del cobre y del níquel
Aut. Bereqouski Vladimir
- 6 Diccionario enciclopédico de términos técnicos
Aut. Collazo Ed. Mc Graw-Hill
- 7 Corrosión and Corrosion Control
Aut. H.H. Ohlig Ed. Willey 1963
- 8 Electrodeposition and Corrosion Process
Aut. J.M. West Ed. Van Nostrand
- 9 Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas.
Aut. D.R. Gabb
- 10 Protective Coatings for Metals
Aut. Furns and Bradley
- 11 Ing. Electroquímica
Aut. Mantell, C.L.

- 12 Galvanoplastia y electrólisis
Aut. Canter Lucio
- 13 Electropulido y anodizado de metales
Aut. Fedotieu