



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

TECNOLOGIA INDUSTRIAL DEL  
NIQUELADO QUIMICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA  
( AREA MECANICA )

P R E S E N T A :

HUGO ALFREDO JIMENEZ LOZA

DIRECTOR : M. C. ARTURO BARBA PINGARRON

MEXICO, D. F.

1994



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 D I C E

T E M A	PAG
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
1.	GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE NIQUELADO QUIMICO 3
1.1	INTRODUCCION 3
1.1.1	NIQUELADO QUIMICO 4
1.1.2	HIPOFOSFITO DE SODIO 6
1.1.3	EFFECTO DE LOS PARAMETROS EN EL PROCESO 7
1.2	PREPARACION DE LA SUPERFICIE EN EL PROCESO 7
1.2.1	ACIDO DE RECUBRIMIENTO 7
1.2.2	VARIABLES DE OPERACION (PARAMETROS) 8
1.2.3	DESCOMPOSICION DE LA SOLUCION EMPLEADA PARA RECUBRIR 10
1.3	CARACTERISTICAS DEL DEPOSITO 10
1.3.1	INTRODUCCION 10
1.3.2	COMPOSICION Y CONSTITUCION 11
1.3.3	UNIFORMIDAD 12
1.3.4	ADHERENCIA 13
1.3.5	ESTRUCTURA 14
1.3.6	PROPIEDADES FISICAS GENERALES 15
1.3.6.1	PROPIEDADES MECANICAS 15
1.3.6.2	DUREZA Y RESISTENCIA AL DESGASTE 16
1.3.6.3	ESFUERZOS INTERNOS 17
1.3.6.4	PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS 18
1.3.6.5	SOLDABILIDAD 18
1.3.7	PROPIEDADES QUIMICAS 19
1.3.7.1	POROSIDAD 19
1.3.7.2	RESISTENCIA A LA OXIDACION 19
1.3.7.3	RESISTENCIA A LA CORROSION 20
CAPITULO II	
2.	LA PRACTICA DEL NIQUELADO QUIMICO 27
2.2	DEPOSICION 29
2.3	PREPARACION 33
2.4	VELOCIDAD DE DEPOSICION Y COMPOSICION DE LA ALEACION 36
2.4.1	EFFECTO DE LA TEMPERATURA 38
2.4.2	EFFECTO DE pH 40
2.4.3	EFFECTOS DE LA COMPOSICION DEL BANO 42
2.4.4	EFFECTO DE CONTAMINANTES 49
2.4.5	EFFECTO DE LA CARGA DEL BANO 51
2.4.6	EFFECTO DE AGITACION 52
2.4.7	EFFECTO DE LA EDAD DEL BANO 55
2.5	PROBLEMAS DE OPERACION 57
	TABLA 2.2 58

## CAPITULO III

3.	METODOS DE MEDICION Y CONTROL DE CALIDAD	71
3.1	GENERAL	71
3.2	MONITOREO DEL BAÑO	75
3.2.1	TEMPERATURA DEL BAÑO	76
3.2.2	pH	76
3.2.3	CONCENTRACION DE NIQUEL	77
3.2.4	CONCENTRACION DEL AGENTE REDUCTOR	78
3.2.5	CONCENTRACION DEL AGENTE REDUCTOR UTILIZADO	79
3.2.6	CONCENTRACION DE ACIDOS ORGANICOS, CONTAMINANTES METALICOS Y ESTABILIZADORES	80
3.3	MONITOREO DEL BAÑO AUTOMATICO	81
3.4	MONITOREO DE CALIDAD DE DEPOSITO	83
3.4.1	GENERAL	83
3.4.2	ESPOSOR DE RECUBRIMIENTO. VELOCIDAD DE DEPOSICION	84
3-4-3	APARIENCIA	84
3.4.4	ADHESION	85
3.4.5	CONTENIDO DE FOSFORO	86
3.4.6	POROSIDAD, RESISTENCIA A LA CORROSION	91
3.4.7	DUCTILIDAD	92
3.4.8	ESFUERZOS INTERNOS	92

## CAPITULO IV

4.	PRE-TRATAMIENTO DE VARIOS MATERIALES	97
4.1	GENERAL	97
4.2	PRE-TRATAMIENTO DE METALES Y ALEACIONES	100
4.2.1	ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACION	100
4.2.2	HIERRO COLADO Y HIERRO GRIS	103
4.2.3	ACEROS DE ALEACION ALTA. ALEACIONES DE BASE DE NIQUEL	104
4.2.4	COBRE Y ALEACIONES DE COBRE	106
4.2.5	ALUMINIO Y ALEACIONES DE ALUMINIO	108
4.2.6	METALES Y ALEACIONES DE USO MENOS COMUN	116
4.3	PRE-TRATAMIENTO DE NO CONDUCTORES	121
4.3.1	PLASTICOS	121
4.3.2	CERAMICOS, VIDRIO, CUARZO	124

## CAPITULO V

5.	POST-TRATAMIENTO DE DEPOSITOS DE NIQUELADO QUIMICO	128
5.1	GENERAL	128
5.2	TRATAMIENTO TERMICO POSTERIOR	129
5.2.1	TRATAMIENTOS TERMICOS A TEMPERATURAS ALREDEDOR DE 200°C	130
5.2.2	TRATAMIENTOS TERMICOS A TEMPERATURAS SUPERIORES A 280°C	131
5.3	POST-TRATAMIENTO QUIMICO	142
5.4	RECUBRIMIENTO DE ORO Y ESTARADO DE DEPOSITOS DE NIQUELADO QUIMICO	143

T E M A	PAG
<b>CAPITULO VI</b>	
6.	TRATAMIENTO Y DESECHO DE LOS BANOS DE NIQUELADO QUIMICO 151
6.1	GENERAL 151
6.2	DESECHO DE BANOS DE NIQUELADO QUIMICO 154
6.3	FLUIDOS DE LOS TANQUES DE ENJUAGUE 156
<b>CAPITULO VII</b>	
7.	DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA PLANTA 157
7.1	GENERAL 157
7.2	PLANTAS DE NIQUELADO QUIMICO 160
7.3	EQUIPO E INSTRUMENTACION 165
<b>CAPITULO VIII</b>	
8.	COSTOS DE DEPOSICION CON NIQUELADO QUIMICO 169
8.1	GENERAL 169
8.2	COSTO DE LAS SOLUCIONES 170
8.3	COSTO DE LOS DEPOSITOS 171
8.4	COSTOS PARA EL CONSUMIDOR 174
	<b>CONCLUSIONES 176</b>

## INTRODUCCION

Ante las cada vez más complejas condiciones a las que deben responder los materiales (temperaturas más elevadas, medios más agresivos, riesgos mayores de desgaste, etc.), se ha vuelto necesario desarrollar nuevas tecnologías enfocadas a soportar dichas condiciones, incrementando la vida de preservación de los materiales expuestos a ellas.

Por otro lado en lo concerniente a nuestro país, se dan ahora condiciones de mucha mayor competencia a nivel nacional e internacional, lo que obliga a nuestra industria a alcanzar una actualización respecto a nuevos desarrollos tecnológicos.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se ha intentado reunir algo de la información que consideramos más trascendente con respecto a la tecnología de recubrimiento de materiales con el proceso de niquelado químico (también conocido como níquel electroless), cuyas ventajosas propiedades (particularmente resistencia a la corrosión), lo convierten en un proceso muy atractivo para ser transferido a la industria nacional.

El presente trabajo inicia con un capítulo dedicado a mostrar algunas de las características del recubrimiento químico de níquel.

En los capítulos subsecuentes se detallan aspectos particulares respecto al proceso y su implantación práctica tomando en cuenta diferentes puntos como control de calidad, métodos de pre y post-

diferentes puntos como control de calidad, métodos de pre y post-tratamiento de los materiales usados en la deposición química de níquel, tratamiento de los efluentes y desechos industriales, recomendaciones básicas para el diseño y construcción de plantas de níquelado químico y algunas reflexiones en torno a los costos del proceso.

Este trabajo no pretende ser una obra exhaustiva del tema, pero sí una plataforma generalizada a partir de la cual se pueden tomar los primeros pasos para hacer un estudio particular de los parámetros y necesidades específicas, cuando alguien tenga interés de iniciar algún proyecto determinado.

## CAPITULO I

### 1. GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE NIQUELADO QUIMICO

#### 1.1 INTRODUCCION

Con el paso del tiempo se ha dado un creciente aumento de condiciones de trabajo que deben cumplir ciertos materiales, especialmente en lo referente a propiedades mecánicas, elevadas temperaturas y medios agresivos y corrosivos. Considerando lo anterior como características necesarias que se deben tomar en cuenta para otorgar protección en los materiales, y no solamente como protección sino como algo secundario; por ejemplo en decoración de piezas. Se han realizado diversos tipos de recubrimientos, de los cuales podemos mencionar los siguientes para el caso del níquel:

1. Recubrimiento por inmersión.- Se emplea cloruro de níquel y ácido bórico. Es posible lograr espesores muy pequeños (cerca de 1  $\mu$ m) uniformes con tiempos de veinte minutos de inmersión, siendo esto una ventaja pero a su vez como desventaja se presenta una porosidad y una adherencia moderada, lo que provoca el no tener características protectoras.
2. Recubrimiento por reducción química del óxido de níquel a elevada temperatura.- Se pueden lograr depósitos de níquel a partir de la reducción de una mezcla de óxido níqueloso y un fosfato de amonio, en atmósfera reductora, a temperaturas comprendidas entre 85°C y 1150°C. El método consiste en aplicar una suspensión de la mezcla química a toda la superfi-

cie de la pieza y se efectúa la reducción en las condiciones ya mencionadas.

3. Descomposición de vapores de compuestos carbonílicos de níquel.- Un proceso que se realiza a 180°C y que, al parecer, tiene como gran desventaja de ser caro y bastante peligroso.
4. Recubrimiento por reducción química autocatalítica de sales de níquel.- (Denominado también Electroless, no electrolítico o químico). Se tiene un gran desarrollo sobre este recubrimiento y es acerca de éste el presente trabajo.

#### 1.1.2 NIQUELADO QUIMICO

Los procesos químico-catalíticos empleados para recubrir materiales, se caracterizan por una reducción selectiva de los iones metálicos en la superficie de un sustrato catalítico, sumergido en una solución acuosa, y por la deposición continua sobre ese sustrato a través de la acción catalítica del depósito mismo.

Ahora bien, para llevar a cabo la deposición electrolítica del níquel se puede realizar por dos métodos, los cuales son: 1o. consiste en aplicar corriente continua para lograr la reducción de iones de níquel a níquel sobre el cátodo; 2o. el empleo del proceso químico-autocatalítico que se logra empleando sustancias químicas reductoras.

Una analogía entre las dos formas antes mencionadas es la siguiente:

Proceso electrolítico:  $Ni^{++} + 2e \xrightarrow{\text{corriente}}$  Ni metálico

Proceso químico:  $Ni^{++} + 2e \xrightarrow{\text{sustancia reductora}}$  Ni metálico

Así pues, el niquelado químico emplea un agente reductor que provoca la reducción de una sal de níquel que se encuentra en una solución acuosa, generalmente caliente y de este modo se deposita níquel sobre una superficie catalítica.

Existe un gran número de formulaciones para el niquelado químico, pero normalmente contiene y requiere de los siguientes componentes, en un baño típico:

- Una sal que suministre el níquel
- Un agente reductor
- Agua
- Temperatura adecuada
- Agentes complejantes, para controlar la cantidad de níquel "libre", disponible para la reacción.
- Un regulador de pH
- Estabilizadores (para controlar la reducción)
- Aceleradores
- Una superficie catalítica a ser recubierta

En la producción industrial se emplean dos tipos de baños:

1. ALCALINOS (pH = 7.5 - 10)
2. ACIDOS (pH = 4.5 - 6)

Los baños alcalinos presentan menor difusión y aplicación dado que a las temperaturas de trabajo, se dan fuertes pérdidas de amoníaco, provocando inestabilidad en el baño; por tal motivo se ha incrementado el desarrollo e interés en el baño ácido.

Un aspecto importante y en el cual hay que tomarse el tiempo necesario es en el tipo de reductor empleado, pues esto ejerce una notable influencia en las propiedades del recubrimiento logrado. Los agentes reductores empleados con más frecuencia son:

- |    |                      |   |
|----|----------------------|---|
| a) | Borohidruro de sodio | ( $\text{NaH} \cdot \text{BH}_3$ )                                    |
| b) | Dietilamina de boro  | ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> $\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ |
|    | Dimetilamina de boro | ( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> $\text{NH} \cdot \text{BH}_3$          |
| c) | Hidrazina            | ( $\text{HN} \cdot \text{NH}_2$ )                                     |
| d) | Hipofosfito de sodio | ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )   |

El más empleado de todos ellos es el hipofosfito de sodio, el cual se detalla a continuación.

### 1.1.3 HIPOFOSFITO DE SODIO

La mayoría de los depósitos químicos de níquel sobre metales, plásticos y cerámicos, se obtienen mediante el uso de este agente reductor. Las ventajas que presenta en relación con las otras sustancias reductoras, son:

- \* Mejor resistencia a la corrosión
- \* El más fácil control
- \* El más bajo precio de producción

El depósito no es de níquel puro, sino que se trata de aleaciones Ni(83 - 97 %) - P(3 - 17 %) en peso, según las condiciones de operación utilizadas.

Independientemente del agente reductor y la sal de níquel que componen al baño, las soluciones de níquelado químico contienen otros compuestos que permiten un mejor control de la operación del baño y una mejor calidad del depósito. Todos contienen algún tipo de agente regulador de pH, que cumple el papel de formador de complejos de níquel que retardan la precipitación del níquel en forma de ortofosfito de níquel. El retardo en la precipitación provoca una reducción en la velocidad de producción del recubrimiento, esto implica el uso, en algunas formulaciones, de otros compuestos denominados generalmente como "aceleradores o exaltantes". Entre los más comunes se encuentran ácidos alifáticos, ácidos alifáticos saturados y fluoruros inorgánicos solubles. Como los baños tienden a descomponerse con el tiempo, se llegan a agregar compuestos que aumentan el período de estabilidad del baño, siendo su uso más frecuente en operaciones industriales.

## 1.2 EFECTO DE LOS PARAMETROS EN EL PROCESO

### 1.2.1 PREPARACION DE LA SUPERFICIE EN EL PROCESO ACIDO DE RECUBRIMIENTO.

Como se dijo en líneas anteriores, de los dos tipos de baños existentes a nivel industrial (alcalinos y ácidos) el más usado es el ácido ya que presenta una serie de ventajas con respecto al básico y, como en esta parte se estudian los parámetros del proceso

utilizado, por lo tanto se debe de conocer algo respecto del proceso ácido de recubrimiento.

Las ventajas que presenta este tipo de baño son:

- a) La más elevada velocidad de deposición
- b) La mayor estabilidad de la solución usada para el depósito
- c) Más fácil control de las condiciones de operación
- d) La mayor resistencia a la corrosión de los depósitos

Ahora bien, todas las partes o equipos que se vayan a recubrir por este medio deberán tener una superficie limpia, sin ninguna partícula de óxido visible, removerse los aceites, grasas, pinturas e incluso secciones de soldadura existentes.

En general, el tratamiento previo a la realización de niquelado químico, es muy semejante al de los recubrimientos electrolíticos. En muchas ocasiones, las superficies deben ser adecuadamente activadas con el fin de que sean un catalizador eficiente de la reducción de los iones de níquel.

#### 1.2.2 VARIABLES DE OPERACION (PARAMETROS)

Las variables que a continuación se mencionan guardan una relación directa con la velocidad que se deposita la aleación Ni-P composición constante del baño.

#### TEMPERATURA.-

La velocidad de recubrimiento es una función exponencial de la temperatura, siendo la temperatura óptima de recubrimiento entre 85 y 95°C (en baños que trabajan a temperatura elevada), al alcanzar el punto de ebullición de la solución, la estabilidad disminuye y por el contrario, por abajo de los 65°C no se produce el depósito.

#### CANTIDAD DEL AGENTE REDUCTOR.-

Nos referiremos a la cantidad de hipofosfito de sodio, puesto que el depósito es una función directa de dicha concentración. Un alto contenido de este ion hipofosfito sería deseable, pero tiene inconvenientes como:

- La estabilidad del baño disminuye como función directa de la concentración de hipofosfito. A mayor concentración de iones hipofosfitos mayor número de iones de níquel reducidos con lo que hay oposición en la selectividad propia del proceso.
  
- Trabajos hechos por varios investigadores demostraron que existe una estrecha zona de proporciones deseables entre las concentraciones de níquel hipofosfito y una concentración óptima de iones de hipofosfito en el baño, que producen depósitos a velocidades aceptables. La concentración de hipofosfito más recomendada, es de 0.22 a 0.24 (moles/lit) y la relación molar Ni-hipofosfito de 0.3 a 0.4.

pH.-

La velocidad de recubrimiento aumenta con el pH de la solución. Para un baño ácido, la zona de pH preferida para una solución de niquelado químico, está entre 4.3 y 4.8, con las cuales se cumple con una velocidad de recubrimiento aceptable, estabilidad del baño y utilización óptima del hipofosfito.

AGITACION.-

La agitación aumenta la velocidad de recubrimiento. La capa de difusión adyacente a la superficie catalítica, está a menor pH en el baño estático, por lo tanto, con la agitación se eleva en esa interfase el pH y así la velocidad de depósito.

### 1.2.3 DESCOMPOSICION DE LA SOLUCION EMPLEADA PARA RECUBRIR

Las soluciones tienden a descomponerse con relativa facilidad, en pocos minutos o en algunos meses, con lo cual se disminuye la vida del baño, la eficiencia del proceso y aumenta el costo del recubrimiento. Ese comportamiento se explica por la permanente presencia del agente reductor en la solución, pues, si existe algún núcleo catalítico, la descomposición del baño se inicia y progresa rápidamente hasta agotar la solución.

## 1.3 CARACTERISTICAS DEL DEPOSITO

### 1.3.1 INTRODUCCION

Las características a las que se refiere este apartado, son aún objeto de investigación y desarrollo, por lo que sólo se mencionarán

las principales propiedades que tengan mayor utilidad en aplicaciones ingenieriles.

Los datos se refieren a recubrimientos químicos Ni-P sin tratamiento térmico; tal como se depositan son uniformes, duros, relativamente frágiles, fácilmente soldables, autolubrificantes, sin poros y muy resistentes a la corrosión.

### 1.3.2 COMPOSICION Y CONSTITUCION

Los depósitos son aleaciones Ni-P en contenidos de fósforos que pueden variar de 3 hasta 18-20% en peso, dependiendo de las condiciones del proceso. En su mayoría los recubrimientos contienen entre 7 y 15% de P.

Análisis de espectrografía y absorción atómica, han mostrado además, trazas de cobalto, aluminio, cobre, fierro, manganeso, plomo y silicio. Un análisis típico de elementos intersticiales muestra las siguientes cifras:

Carbono	0.04%
Oxígeno	0.0023%
Nitrógeno	0.0047%
Hidrógeno	0.0016%

El porcentaje de P del depósito (que es el que determina muchas de las propiedades del mismo) es una función de la cantidad de hiposfosfito de sodio y consecuentemente del pH del baño.

Los diagramas de fases Ni-P no han sido muy estudiados. A continuación se muestran dos esquemas del diagrama Ni-P (Figs 1.1 y 1.2)

Además, se ha determinado la temperatura eutéctica con exactitud (875°C).

En la región rica en níquel, hasta aproximadamente el 36% en peso atómico (aprox. 24% en peso de P), se han encontrado tres fosfuros: NiP (14.96% en peso), Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (17.43% en peso) el cual sufre una transformación polimórfica y NiP (20.88% en peso). Más allá del 36% se han encontrado otras fases intermedias.

Todos los fosfuros de níquel son grises, de apariencia metálica y conducen electricidad. Son insolubles en agua, ácidos y bases diluidas y se disuelven en ácidos fuertemente oxidantes.

### 1.3.3 UNIFORMIDAD

Una de las características que más han llamado la atención de estos depósitos, es la facilidad con que se recubren piezas de formas geométricas complejas con espesores de la capa de Ni-P uniformes a lo largo de la sección del material.

La comparación entre recubrimientos electrolíticos de Ni y níquelado químico en el sentido de uniformidad, revelan una mejor condición en el níquelado, dado que su espesor será el mismo en cualquier sección.

Además, en el niquelado químico se puede controlar el espesor de recubrimiento de acuerdo a la aplicación específica a la que se va a destinar. Se pueden lograr capas tan delgadas como  $2.5 \mu\text{m}$  para componentes electrónicos, capas mayores ( $75-125 \mu\text{m}$ ) empleadas en ambientes corrosivos y capas hasta de  $250 \mu\text{m}$ , para reparación de partes de máquinas.

#### 1.3.4 ADHERENCIA

En general, se puede calificar la adherencia del depósito al sustrato como muy buena, valorada a partir de diversos ensayos.

El mecanismo de la reacción, permite que se establezcan, en los metales que catalizan la reacción, enlaces metálicos y mecánicos con el sustrato. Por ejemplo se han reportado valores de adherencia sobre acero suave de  $2100$  a  $4200 \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$  ( $30000$  a  $60000 \text{ (lb/plg}^2\text{)}$ ), en baños ácidos.

La adherencia del depósito es menor sobre metales no catalíticos como acero inoxidable, aceros aleados de alta resistencia, aleaciones de cobre, aluminio, titanio, berilio. Con una serie de pretratamientos y una buena ejecución del proceso de activación permite elevar la adherencia alrededor de  $1400 \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$ . La adherencia se conserva aún a temperaturas tan bajas como la del nitrógeno líquido.

### 1.3.5 ESTRUCTURA

A la fecha, no se ha alcanzado a reconocer de una forma general la estructura formada, por lo que se han postulado esencialmente dos posiciones:

- 1) El recubrimiento, recién depositado es amorfo. La afirmación se basa en estudios de difracción de rayos X y difracción de electrones.
- 2) El recubrimiento, recién depositado, es micro-cristalino. Sus estudios se basan también en la difracción de rayos X y de electrones.

Sin embargo, dado lo anterior, quedan claros algunos aspectos:

- 1) La estructura de recubrimiento tal como se deposita, es un estado meta-estable de las aleaciones Ni-P.
- 2) A medida que aumenta el porcentaje de P en el depósito, el grado de cristalinidad disminuye.
- 3) Aunque no parece definitivo, existe aparente tendencia a pensar que la estructura del depósito guarda relación con las condiciones en que se realiza el proceso, el material base sobre el cual se deposita y el espesor de Ni-P.

### 1.3.6 PROPIEDADES FISICAS GENERALES.

La efectividad promedio de los depósitos provenientes de baños ácidos es alrededor del 45 al 50% (la del níquel es de 60%). La densidad varía a partir de 8.5 (g/cm<sup>3</sup>), en función del contenido de fósforo (fig. 1.3).

#### PROPIEDADES FISICAS DE DEPOSITOS QUIMICOS Ni-P.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	7.75 - 8.5
Punto de fusión (°C)	885 - 1010
Resistencia eléctrica (Ω cm)	50 - 90
Coefficiente de expansión térmica (mm/m °C)	23 - 12
Conductividad térmica (cal/cm seg. °C)	0.010 - 0.013

#### 1.3.6.1 PROPIEDADES MECANICAS

Los depósitos pueden considerarse en general como de buena resistencia, ductilidad limitada, y alto módulo elástico.

#### PROPIEDADES MECANICAS DE DEPOSITOS QUIMICOS Ni-P

	<u>Valor como función del % de P</u>	
	<u>5 - 6%</u>	<u>8 - 9%</u>
Resistencia máxima a la tracción (Kg/mm <sup>2</sup> )	39 - 48	75 - 78
% Deformación en fractura	0.008	0.008 - 0.016
Módulo elástico (Kg/mm <sup>2</sup> )	No hay datos	17 - 28

EFFECTOS DE RECUBRIMIENTOS QUIMICOS Ni-P EN LA RESISTENCIA A LA  
FATIGA DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA. (10)

<u>% P</u>	<u>% Reducción de la resist. a la fatiga</u>	<u>No. de ciclos</u>
6 - 15	30 a 40	—
8	42	5 X 10 <sup>4</sup>
8 - 9	16 a 46	10 X 10 <sup>4</sup>
9 - 10	10 a 13	5 X 10

1.3.6.2 DUREZA Y RESISTENCIA AL DESGASTE

Estas dos propiedades son muy importantes y comúnmente buscadas al aplicar estos recubrimientos.

Las piezas recién niqueladas, muestran micro-durezas de 500 a 600 Hv (carga aplicada 100 g), lo que equivale aproximadamente a 48 - 50 HRC, valor semejante a aceros endurecidos. La microdureza parece no variar con diversos contenidos de fósforo en el depósito y presenta una excelente dureza en caliente. Como ejemplo, a 400 °C la dureza es igual o mejor a recubrimientos de cromo duro.

Debido a su elevada dureza, los depósitos tienen excelente resistencia al desgaste y abrasión. Por un lado la resistencia al desgaste es particularmente buena, con contenidos altos de fósforo; por otro lado, la resistencia a la abrasión es buena si se cuenta con lubricación y si la temperatura de la superficie no es demasiado elevada.

Las propiedades friccionales de los depósitos, son bastante favorables; pruebas implicando dos sistemas metálicos bajo lubrica-

Las propiedades friccionales de los depósitos, son bastante favorables; pruebas implicando dos sistemas metálicos bajo lubricación de parafina clorinada . . . , han mostrado los coeficientes de fricción siguientes:

Cromo vs Niquel	0.2
Cromo vs Acero	0.3
Niquel vs Acero	0.2
Ni-P vs Acero	0.26
Ni-P vs Niquel	0.25

La presencia de fósforo provee un lubricante natural.

#### 1.3.6.3 ESFUERZOS INTERNOS.

Los esfuerzos internos influyen sobre las propiedades, elevados esfuerzos internos de tracción provocan agrietamiento, ampollas y pueden incrementar la porosidad y disminuir la adherencia y resistencia a la corrosión; esfuerzos compresivos aumentan la adherencia.

En el caso estudiado (Ni-P) que posee una ductilidad limitada, es deseable tener esfuerzos ligeramente compresivos. El tipo de esfuerzo de un depósito es función de las variables de operación, espesor y estructura del mismo, además de las características particulares del sustrato.

Con referencia a esto se puede mencionar que:

- a) Esfuerzos sobre latón y aleaciones de aluminio, tienden a ser compresivos, en tanto sobre titanio y berilio de tracción.

En relación con el acero, para depósitos de más de 10% de P, son compresivos, en contenidos más bajos podemos tener de tracción entre 15 y 45 (MPa).

- b) El contenido de P afecta el nivel de los esfuerzos, a mayor % de P los de tracción descienden y los de compresión aumentan. El pH puede controlar a los esfuerzos internos ya que el fósforo es una función del pH.
- c) Los esfuerzos pueden aumentar por co-deposición de ortofosfito o metales pesados.

#### 1.3.6.4 PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS.

La conductividad de depósitos químicos Ni-P oscila entre 1.6 y 5.7 % IACS, dependiendo del % de P. Su resistencia eléctrica de aleaciones con 8 - 9% es cercana a 10 veces la resistencia del Ni puro. Sus propiedades magnéticas son muy bajas.

#### 1.3.6.5 SOLDABILIDAD

Se pueden soldar con facilidad y se usan en aplicaciones electrónicas para facilitar el soldado de metales ligeros como el Al.

La continuidad de un depósito depende de su composición. En recubrimientos con más de 10% de P se reportan como continuos, si no hay continuidad se ven afectadas las propiedades del depósito, sobre todo en ductilidad y resistencia a la corrosión.

#### 1.3.7.2 RESISTENCIA A LA OXIDACION

No se ha estudiado ampliamente este terreno pero se puede mencionar dos estudios.

El primero concluye que al calentar depósitos Ni-P, sobre vidrios de borosilicato en ambientes de O<sub>2</sub>, resultan ser inoxidables a temperaturas menores a 280 °C y a superiores se forma una capa de óxido; resultados relativos, ya que se refieren a depósitos sobre vidrio cuyas condiciones son diferentes a los del recubrimiento (condiciones de operación).

El segundo relaciona la cinética de oxidación a temperaturas mucho más elevadas (850 - 990 °C). Concluyendo lo siguiente: después de un período inicial, la cinética de oxidación presenta una ley parabólica, indicando que la reacción es controlada por la difusión, y que la velocidad de oxidación del níquelado químico es aproximadamente 100 veces más rápida que la del Ni puro.

### 1.3.7.3 RESISTENCIA A LA CORROSION

Una atracción importante de este tipo de recubrimiento de depósitos químicos Ni-P, es su resistencia a la corrosión en muchos ambientes.

Los recubrimientos se corroen por presencia de reactivos que atacan al Ni puro, pero su resistencia es función del % de P. superando en muchos casos a la del Cr-Ni.

Los recubrimientos muestran muy buena resistencia al alcádis, soluciones salinas, salmueras, en ambientes industriales químicos y "petroleros", hidrocarburos y solventes. Presentando buena resistencia a soluciones amoniacaes, ácidos orgánicos y ácidos reductores.

#### CORROSION ATMOSFERICA.-

El niquelado químico es casi inmune al ataque en atmósferas rurales, industriales y marinas.

#### CORROSION EN AGUA DE MAR.-

No se encuentran evidencias de corrosión después de 4 o 5 años de instalar equipos y válvulas en ambientes marinos. Muestran buena resistencia corrosión-erosión en agua de mar y buen comportamiento en condiciones de cavitación.

#### AGUAS NATURALES.-

Se ha observado muy ligera corrosión, niveles de 0.3 a 0.8 (micras/año) a Tamb.(Fig. 1.4) comparación de aceros al carbono sin recubrimiento y dichos aceros niquelados químicamente.

La resistencia se mantiene a temperaturas mayores y en vapor de H<sub>2</sub>O. El pH de las soluciones ejerce influencia en la corrosión de los recubrimientos. Fig. 1.5

#### ACIDOS INORGANICOS.-

Buena resistencia a los ácidos reductores (aprox. 8 - 25  $\mu$ m/año). Recomendables para una exposición de corta duración. En ácidos oxidantes no deben emplearse depósitos Ni-P.

#### ACIDO SULFURICO.-

Por debajo del 85% de concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, presenta muy buena resistencia a temperatura ambiente (8 - 28  $\mu$ m/año). Por arriba de dicho valor la corrosión aumenta rápidamente.

#### ACIDO CLORHIDRICO.-

Buena resistencia hasta 10% de concentración de HCl. Arriba de ese porcentaje, la velocidad se incrementa rápidamente.

#### ACIDO FOSFORICO.-

En general, buena resistencia en todas las proporciones. Si presenta pequeñas cantidades de sales en reactivos menos puros y elevada temperatura, la velocidad de corrosión aumenta peligrosamente.

#### ACIDO NITRICO.-

Es aceptable a condiciones de 5% o menores a 5.

#### SUSTANCIAS ALCALINAS.-

Excelente resistencia en álcalis tales como hidróxido de sodio, de potasio y otros, aún a temperaturas y concentraciones elevadas (72% y 110 °C).

#### SOLUCIONES AMONIACALES.-

Excelente resistencia en amoniaco-anhidro y útil resistencia a soluciones de hidróxido de amonio.

#### PLANTAS PETROLERAS.-

Los medios corrosivos en una planta son: agua salada, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y, en menor escala, N, O y S. (Fig. 1.6) comportamiento de un acero al carbono sin recubrimiento y recubierto de Ni-P.

#### ACIDOS ORGANICOS.-

Excelente resistencia a todo tipo de ácido orgánico concentrado, disminuyendo a medida que sea más diluido, y la temperatura y grado de aereación aumentan.

#### SUSTANCIAS A TEMPERATURAS ELEVADAS.-

Aplicación restringida, dado que el punto de fusión del depósito es alrededor de 900 °C.

#### SALES.-

En sales neutras y alcalinas, se presenta excelente resistencia. En sales ácidas, es más severo el ataque, aunque hay excepciones en donde puede trabajar satisfactoriamente.

En sales muy oxidantes se produce destrucción rápida del depósito, y por lo tanto, no debe emplearse.

#### CORROSION BAJO TENSION.-

En algunos sistemas, el recubrimiento retrasa la presentación de agrietamientos en materiales que están sometidos a corrosión bajo tensión.

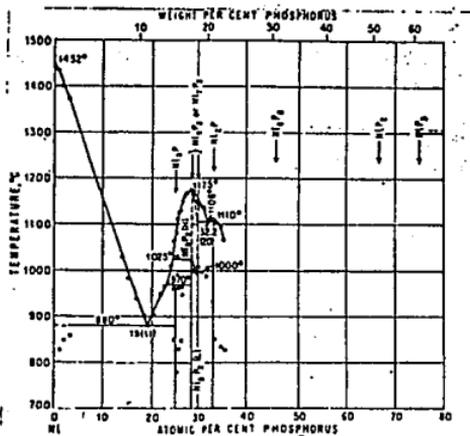


FIG.1.1 Diagrama de equilibrio Ni-P

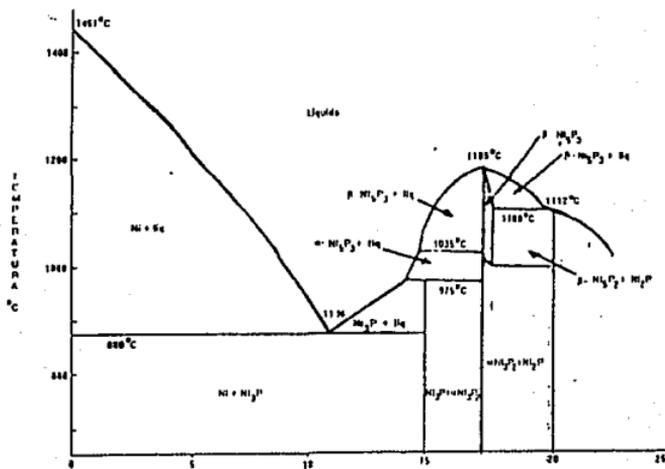


FIG.1.2 Diagrama de equilibrio Ni-P

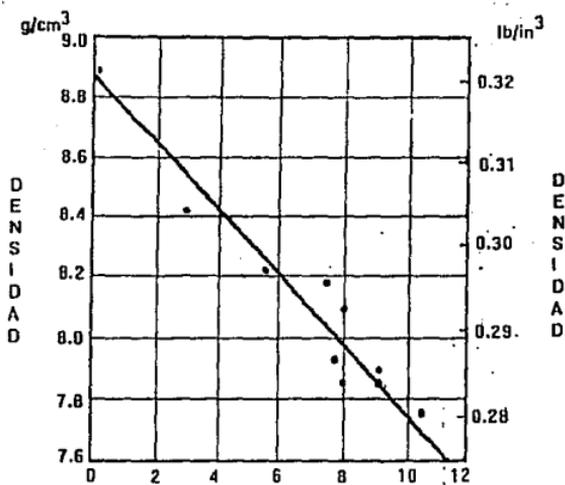


FIG.1.3 Efecto del contenido de fósforo sobre la densidad del depósito

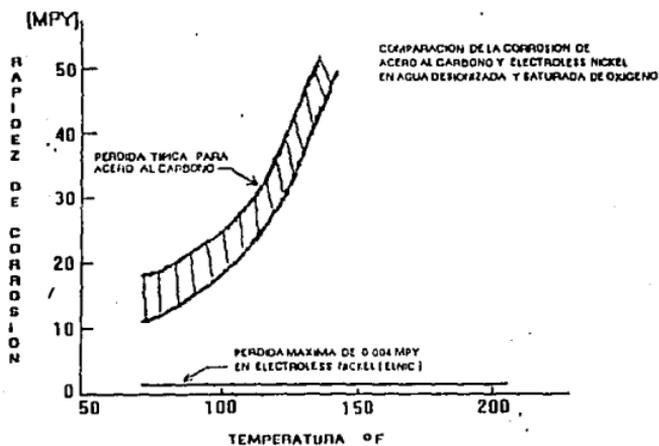


FIG.1.4 Comparación de la corrosión en aguas naturales de aceros al carbono y depósitos químicos Ni-P

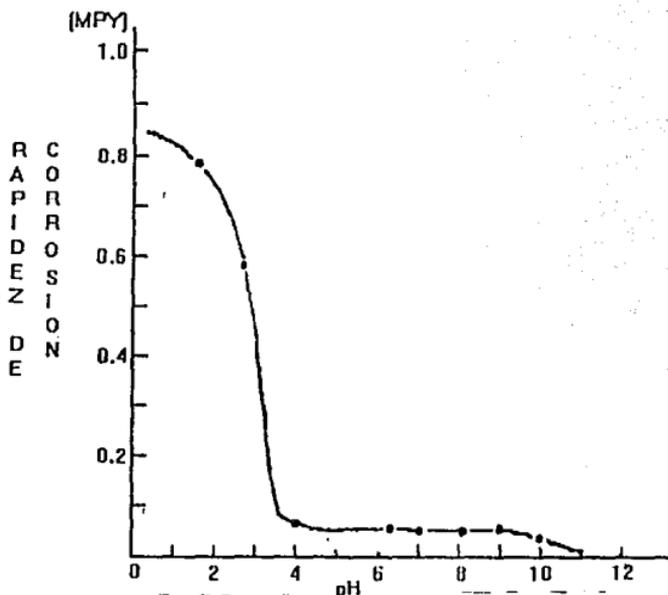


FIG.1.5 Efecto del pH sobre la corrosión de los depósitos químicos Ni-P

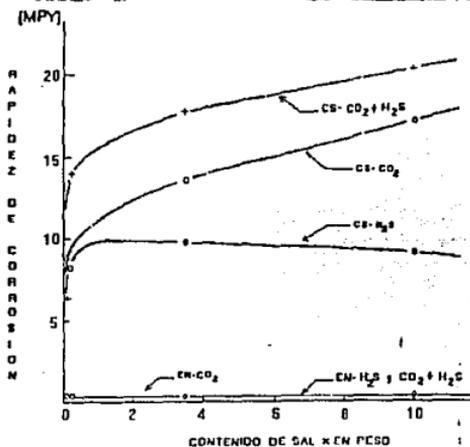


FIG.1.6 Comparación de la corrosión de aceros al carbono y depósitos químicos Ni-P en salmueras saturadas con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a 95 °C

## CAPITULO II

### 2. LA PRACTICA DEL NIQUELADO QUIMICO

#### 2.1 GENERAL

Al igual que en los procesos de electrodeposición la pieza a ser recubierta debe ser limpiada primero, siendo liberada de grasa y otros contaminantes superficiales, principalmente de óxidos. Dichos pretratamientos son normalmente específicos para el metal base que se use, aunque debe tomarse en cuenta el hecho de que seguirá el niquelado químico. Detalles para los pretratamientos de los metales de sustratos se dan en el capítulo 4.

Primeramente, debe decirse que el pretratamiento para niquelado químico requiere mucho más cuidado que el necesario para electrodepositado. Una razón para esto es que no hay un campo eléctrico aplicado externamente para acelerar la acción de deposición inicial, en segundo lugar como en el caso de la electrodeposición, sólo un rango limitado de metales pueden iniciar la deposición química catalíticamente.

Se puede afirmar con gran certidumbre que los procesos iniciales que toman lugar en la superficie metálica en la deposición química catalíticamente.

Se puede afirmar con gran certidumbre que los procesos iniciales que toman lugar en la superficie metálica en la deposición química son las reacciones de transferencia de carga. Esto es

especialmente cierto para los metales catalíticamente activos que son menos nobles que el mismo níquel.

La operación del baño de níquelado químico es muy diferente a la mayoría de los sistemas de electrodepositado y requiere un mayor mantenimiento, en parte debido a que los iones ajenos interfieren mucho más.

Todos los baños de níquelado químico tienen una vida finita. Esta puede ser 7 a 10 reciclados aunque algunos autores dan un valor entre 5 a 10 y otros sugieren 5 reciclados o añadir alrededor de 40 g/l de níquel. Conclusiones similares nos dan un rango entre 2 a 7 reciclados. Más detalles se darán en la sección 2.7.

No sólo la velocidad de deposición, sino también el contenido de fósforo del depósito y por ende virtualmente todas las propiedades del recubrimiento, dependen grandemente del pH del baño y su temperatura de operación, y estos dos parámetros son por lo tanto de mucha mayor importancia que en el caso del electrodepositado.

En general, el operador de un baño de níquelado químico debe conocer los problemas que surgen por una parte de un baño demasiado estable (bajas velocidades de deposición) mientras, por otra parte, insuficiente estabilidad resultará en un depositado instantáneo de níquel en las paredes del tanque, etc.

La marca de tradición de un buen baño de níquelado químico (aparte de la calidad del depósito) es la amplitud de su rango de

operación. Un baño capaz de formar depósitos de composición uniforme sobre un rango amplio de pH y temperatura ofrece al operador más flexibilidad que uno en el cual la operación está restringida respecto a los mismos parámetros. Los siguientes comentarios se aplican igualmente para todos los tipos de niquelado químico, ya sean baños basados en compuestos a base de boro o hipofosfito como reductor.

## 2.2 DEPOSICION DE NIQUELADO QUIMICO EN RELACION AL SUSTRATO.

En principio, la superficie a ser recubierta debe ser capaz de iniciar la reacción de la deposición. Ya sea que la superficie del sustrato sea catalíticamente activa en sí misma o si nó, es activado depositando un núcleo de algún metal catalítico apropiado. Ya que el níquel es en sí mismo catalizador para posterior niquelado químico, el proceso de deposición continuará aún después de que la superficie original del sustrato esté completamente cubierta y hasta que la pieza sea extraída del tanque. Es por lo tanto posible producir recubrimientos aún en rangos milimétricos de espesor.

Los sustratos se pueden clasificar como sigue, en términos de su actividad catalítica para el proceso de deposición química:

### *Clase 1. Materiales intrínsecamente activos catalíticamente.*

Estos son los metales que son capaces de sostener la deposición química durante el proceso sin ayuda. Uno de éstos es el níquel el cual puede iniciar y sostener la deposición catalítica.

## *Clase 2. Materiales catalizados externamente.*

Las superficies de estos materiales no son catalíticamente activos en sí mismas. En estas, un núcleo de un metal intrínsecamente activo (clase 1) es depositado sobre su superficie para impartir actividad catalítica.

Podemos distinguir entre:

- a) Materiales metálicos que son menos nobles que el níquel en el electrolítico usado. Cuando éstos son sumergidos en la solución el núcleo de níquel se deposita en ellos por un intercambio de desplazamiento y las piezas permiten que se efectúe la deposición química.
  
- b) Materiales metálicos que son más nobles que el níquel usado en el baño donde, en consecuencia no hay una reacción de cementación para producir un núcleo de níquel catalíticamente activo. En este caso es necesario ya sea aplicar una corriente catódica (un pulso muy corto) o si no, ponerla en contacto con una pieza de metal menos noble que el níquel. En el primer caso, el níquel es electrodepositado; en el segundo, se forma una celda galvánica con deposición de níquel. Una vez que el núcleo de níquel está presente en la superficie, el proceso químico de deposición es catalizado. El proceso de activación descrito en la clase 2 (ver adelante) puede también ser utilizado para estos metales.
  
- c) Materiales no metálicos para los cuales debe ser depositado metal de la clase 1 catalíticamente activo sobre su superficie

antes de ser sumergido en el baño de niquelado químico. Después de la "sensibilización" (por ejemplo inmersión en una solución de cloruros), la superficie es expuesta a una solución de cloruro de paladio donde átomos metálicos de paladio son depositados sobre la superficie.

Debe notarse que la asignación de un metal entre clase 1 y 2a, hasta 2c puede variar de acuerdo al tipo de deposición química que se use en el proceso.

Hay ciertos elementos que, aún en bajas concentraciones, pueden bloquear la acción catalítica en los metales de clase 1. En el evento de que las piezas a ser recubiertas químicamente sean de dicho metal bloqueante, su superficie debe ser preparado primeramente ya sea por electrodeposición o algún otro proceso de recubrimiento, de ser posible usando un metal que sea catalíticamente activo.

En el caso de superficies aleadas, la regla es que si el constituyente mayor de la aleación puede ser recubierto, entonces también la aleación puede ser recubierta. Esto es verdad aún si el constituyente menor es un metal bloqueador, siempre que su concentración en la aleación no exceda cierto porcentaje.

Predicciones más precisas respecto al comportamiento de un material necesitarán pruebas preliminares y, en algunos casos será necesaria una etapa de pretratamiento. El capítulo 4 describe dichos pretratamientos para los materiales más importantes, tales como aluminio, acero y cobre con sus aleaciones.

Para baños químicos de níquel basados en hipofosfito, los metales intrínsecamente catalíticos (clase 1) son generalmente los metales de dehidrogenación catalítica del grupo VIII de la tabla periódica, llámese cobalto (solamente en alcalino), níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino. Estos metales pueden ser recubiertos directamente con níquelado químico.

Los metales en la clase 2a incluyen al hierro, berilio y titanio. Metales en la clase 2b incluyen al cobre, plata, oro y carbón. Los elementos bloqueadores ("venenos") para el baño de hipofosfito incluyen al zinc, cadmio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y azufre.

De las aleaciones importantes desde el punto de vista tecnológico, las siguientes pueden ser recubiertas directamente con níquelado químico: aceros de aleación alta y baja, hierro colado, aleaciones cobre-zinc (latones), aleaciones cobre-estaño (bronce), otras aleaciones comerciales de cobre y la mayoría de las aleaciones de aluminio.

Después de la activación catalítica apropiada, los materiales no metálicos (clase 2c) pueden ser bien recubiertos con níquelado químico, preferentemente en soluciones neutras o alcalinas de hipofosfito y temperaturas hasta 70°C.

Para la deposición química de níquel en baños de borohidruro de sodio, materiales de resistencia alcalis como aceros y sus aleaciones, hierro colado gris, cobalto, manganeso, cromo, molibdeno,

tungsteno, cobre y sus aleaciones, plata, metales de platino o grafito pueden ser utilizados. En la mayoría de los casos, estos catalizarán directamente la reacción de la deposición (clase 1 y 2a). Se necesita realizar una asignación más directa de todos los materiales a las diferentes clases.

Es obvio que el níquel y sus aleaciones son catalíticamente activos así que estos materiales pueden ser recubiertos directamente en todos los baños químicos usando compuestos de boro como agentes reductores.

Los materiales no metálicos (clase 2c) que son resistentes a los alcalis y altas temperaturas pueden también metalizarse con este tipo de baños.

El pH alto y las altas temperaturas de operación de los baños de borohidruros de sodio los hacen menos apropiados para la metalización de plásticos comparados con los baños de hipofosfitos o aquellos que usan aminoboranos y operan en el rango de pH 5 al 9 y temperaturas de 60°C.

## 2.3 PREPARACION Y OPERACION DE LOS BAÑOS DE NIQUELADO QUIMICO.

Dado que hay una amplia variedad de tipos de baño para níquelado químico, sólo pueden darse indicaciones muy generales en cuanto a la preparación y operación de dichos baños.

A nivel mundial, las diferentes compañías ofrecen alrededor de 200 diferentes formulaciones de niquelado químico y, solo en Alemania por ejemplo, existen alrededor de 100 en uso. Las instrucciones proporcionadas por las firmas que han desarrollado y probado dichos baños deberán siempre incluir lo siguiente:

Equipo requerido -tanques, bombas y filtros, etc., son descritos en más detalles en el capítulo. En la mayoría de los casos, las soluciones químicas son contenidas en tanques de acero inoxidable o plásticos y la norma es tener filtración continua, mientras que es preferible contar con agitación a base de aire o movimiento de la pieza. El calentamiento del baño es casi invariablemente efectuado en forma directa (calentadores de acero inoxidable o bobinas de calentamiento) usando vapor o electricidad.

La preparación de un baño químico se basa usualmente en una o dos soluciones. Estas se mezclan con agua destilada para dar la disolución correcta. El baño se eleva a la temperatura correcta y se mide el pH, siendo éste ajustado con ácido sulfúrico, sosa cáustica o amoníaco y entonces estará listo para usarse.

En el caso de una pieza, la cual, como se describe en el capítulo 4, ésta ha sido pretratada y activada catalíticamente, la deposición de níquel o aleación de níquel tomará lugar de acuerdo a las ecuaciones planteadas. Como se indicó en estas reacciones, el baño se vaciará de sus ingredientes activos tales como los iones de níquel, agentes reductores y estabilizadores y éstos deberán ser restituidos. Esto se puede hacer en forma continua o intermitente.

En el tipo de restitución intermitente, se añade cierta cantidad del reactante consumido en intervalos periódicos de tiempo. El pH del baño es también ajustado siguiendo las adiciones. Sin embargo, mientras la composición del baño cambia lentamente durante la deposición de níquel, ésta cambiará en forma rápida, inmediatamente después de añadir las soluciones de restitución y esto puede reflejarse en un cambio en la composición del depósito o sus propiedades físico-químicas.

En el caso de restitución continua, el baño es mantenido constantemente en su rango permisible de operación con la resultante de que su composición y la de la capa depositada sólo varían ligeramente durante el tiempo de vida de la solución. Tal confianza en la constancia y reproductividad del metal es una ganancia extra. Un control de proceso satisfactorio puede lograrse solamente con tales sistemas de restitución continua de los baños.

El instalar un sistema de restitución continuo o intermitente depende en parte del tipo de baño usado y en parte en la variabilidad de la composición del depósito y sus propiedades.

Un buen baño de níquelado químico depositará recubrimientos de calidad uniforme sobre un rango relativamente amplio de pH, temperatura y concentraciones de sal de níquel y en esta extensión no será necesario instalar un proceso de control automático.

La restitución de las sustancias consumidas en un baño de níquelado químico usualmente se efectúa usando dos o tres soluciones

preparadas. Una de éstas contiene los agentes reductores, así como los iones hidróxilos. La tercera solución contiene los estabilizadores.

Las recomendaciones del proveedor del baño deben ser incluidas para respetar el modo de restitución. Un número de las sustancias químicas presentes en estas soluciones de restitución puede ser determinado analíticamente aunque con gran dificultad y solamente una concentración demasiado alta o baja puede interferir con el proceso de deposición.

La restitución de los reactivos químicos consumidos debe, en el caso de algunos baños tener lugar solamente a temperaturas inferiores en 20°C a la temperatura de operación y esto se aplica por ejemplo a los procesos Kanigen y Nibodur. En formulaciones más modernas el baño puede ser restituido a la temperatura de operación.

#### 2.4 VELOCIDAD DE DEPOSICION Y COMPOSICION DE LA ALEACION.

La cinética de las reacciones químicas en la deposición gobierna la cantidad de metal adherido y también la composición de la aleación formada.

Hay numerosas referencias en cuanto a la cinética del proceso, especialmente en medios ácidos. Los efectos de la mayoría de los parámetros individuales de operación y los componentes de la solución han sido estudiados y reportados. Estos estudios frecuentemente se contradicen unos a otros y la explicación de dichas discrepan-

cias descansa en la compleja dependencia de la velocidad de deposición con los varios parámetros involucrados.

Una expresión de la velocidad de deposición por ejemplo en el crecimiento de espesor en un tiempo determinado pueden escribirse:

$$d=f(T, pH, C_{Ni}^{2+}, Cred, Cored, O/V, K, B, S, n_1, n_2, \dots)$$

T=temperatura de deposición

pH=pH de la solución

$C_{Ni}^{2+}$  = concentración de níquel

Cred = concentración del agente reductor

Cored = concentración del agente reductor consumido, por ejemplo ortofosfito

O/V= relación superficial: volumen (carga del tanque)

K= tipo y concentración del complejante

B= tipo y concentración del acelerador

S= tipo y concentración del estabilizador

$n_1, n_2$  = otros factores como agitación, grado de la contaminación del baño

De todos estos parámetros, es en general el valor de temperatura y pH así como el tipo y concentración del estabilizador lo que más afecta la velocidad de deposición.

Hay relaciones análogas a la ecuación anterior entre la composición de la aleación, la velocidad de deposición y la composición del electrolito. Esta relación podría ser:

$$C_{LM} = f(T, pH, C_{Ni}^{2+}, Cred, Cored, O/V, K, B, S, n_1, n_2, \dots)$$

Donde  $C_{Li}$  es el contenido de fósforo, boro, talio, plomo u otros metales aleantes en el depósito.

Los términos más importantes en la ecuación anterior son usualmente el valor de pH,  $C_{Li}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_{red}$  y  $S$ . La aplicación de una corriente externa con un potencial cercano a 0.7V puede acelerar la velocidad de deposición del baño de niquelado químico en unas tres veces.

#### 2.4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La temperatura es el parámetro más importante que afecta la velocidad de deposición. La mayor parte de la oxidación y reducción en que incurre la reacción en el proceso global requiere de energía en forma de calor y esto se cumple para todos los tipos de baño y a todos los valores de pH.

Ya que muchas de las etapas de reacción individuales sólo tienen lugar en un rango muy superior a 50°C, los baños de niquelado químico del tipo ácido en particular, deben ser operados a temperaturas muy superiores a este valor, virtualmente todos los baños ácidos hipofosfitos operan entre 85° y 95°C. Lo mismo es verdad para los baños alcalinos de borohidruro y para los baños de hidrazina alcalinos. Sólo algunos baños de hipofosfito alcalinos o neutrales y aquellos con DMAB, DEAB o hidrazinaborano son capaces de operar en un rango amplio de pH y a temperaturas desde ambiente hasta 70°C. Es cierto en todos los casos que la velocidad de deposición se incrementa al elevar la temperatura (un hecho mostrado

en las figs. 2.1, 2.2 y 2.3). La fig. 3 muestra la velocidad de deposición de un baño con 30 g/l de cloruro de níquel, 10 g/l de hipofosfito de sodio y 10 g/l de hidroxiacetato de sodio a un pH 5. De la figura, puede verse que las velocidades de deposición prácticamente útiles ( $d \geq 8\mu\text{m}$ ) se consiguen solamente después de los 80°C en este valor particular de pH. La figura 2.2 muestra la velocidad de temperatura entre 90° a 100°C. Mientras que las velocidades más altas de deposición hacen esta región atractiva, hay un riesgo debido a la posible inestabilidad del baño a estas temperaturas. La figura 2.2 muestra la velocidad de deposición relativa en función de la temperatura del baño. Un incremento de 10°C en temperatura produce un incremento al doble de velocidad de deposición. La fig. 2.3 muestra datos similares para dos baños de hipofosfitos alcalinos.

Esto muestra claramente en el caso de electrolitos débilmente alcalinos, que la deposición es enteramente factible en el rango de temperatura medio (alrededor de 60°C) y este tipo de baño es por lo tanto apropiado para el metalizado de no-conductores con una resistencia pobre a la temperatura, tales como los plásticos ABS.

Aparte de la velocidad de deposición, la temperatura también afecta el contenido de fósforo en el depósito y por ende sus propiedades. De acuerdo a algunos estudios, los depósitos efectuados en baños ácidos bajo condiciones constantes, se empobrecen en fósforo conforme la temperatura incrementa. Que tan aplicable será este descubrimiento, es todavía incierto.

Por estas razones, es esencial un control exacto de la temperatura en el baño de niquelado químico. En este contexto debe reconocerse que sólo donde una agitación extremadamente vigorosa es usada, la temperatura del baño es uniforme y esto es especialmente cierto para el electrolito adyacente a los calentadores del baño. Un sobre-calentamiento local es un riesgo que debe evitarse a toda costa y una agitación por aire usualmente protege contra esto. La exactitud de los termostatos usados para controlar la temperatura del baño deben ser chequeados periódicamente, usando un termómetro de mercurio en vidrio.

#### 2.4.2 EFECTO DEL pH.

Se ha visto que la concentración de ion  $H^+$  se incrementa conforme los iones de níquel se reducen para formar el metal. La implicación práctica de esto es que el pH cae conforme la deposición química procede. Por esto, todos los baños químicos deberán incorporar un parachoques y, durante la operación, los iones  $OH^-$  deben ser suplidos por medio de un suministro continuo con un alcalis diluido ( $NH_4 OH$  ó  $NaOH$ ).

La velocidad de deposición en el caso de baños ácidos de hipofosfito es especialmente sensible al pH de la solución. En la Fig. 2.4 la curva "a" muestra esto para una formulación de baño con gliconato, a pH=5, la velocidad de deposición es  $10 \mu m/h$  mientras que a pH=4, ésta cae a  $8 \mu m/h$ . De acuerdo a otros estudios realizados, el efecto del pH es aún más pronunciado (Fig. 2.5). Esta muestra una velocidad de deposición de  $3.5 \mu m/h$  a pH=4, elevándose a  $10.5$

$M/h$  con pH-5 y  $14 M/h$  a pH-6. Se sabe mucho más respecto al efecto del pH en el contenido de fósforo que del efecto de la temperatura en el contenido de fósforo del depósito. Para los primeros estudios se depositaron recubrimientos de Ni-P de un baño ácido de cloruro con glicol y ácido succínico como estabilizadores y iones de fluoruro como acelerador, trabajando a  $94 \pm 0.5^\circ C$ . Entre más bajo el pH del baño, fue mayor el contenido de fósforo en el depósito.

Mientras que la Fig. 2.6 muestra el contenido de fósforo (Cp) bajo tres condiciones como función del pH. Este baño contiene 26 g/l NiCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, 27g/l de ácido láctico, 2.2 g/l ácido propiónico, 2.7g/l PbCl<sub>2</sub>, como estabilizador y 12 a 48 g/l de hipofosfito de sodio. El gradiente de % de fósforo contra la curva de pH depende de la relación de sal de níquel o hipofosfito. A mayor concentración de hipofosfito, mayor exceso de agente reductor y es menor el efecto del pH.

De acuerdo a varios estudios, elevar al pH produce los siguientes efectos:

- a) Velocidad de deposición incrementada, de manera más o menos lineal dependiendo del pH a una temperatura dada.
- b) Modificación de la reacción del hipofosfito de tipo catalítico a homogéneo. A consecuencia de esto puede haber una descomposición espontánea de la solución para deposición de níquel.

- c) Bajando la solubilidad del níquel fosfito, la deposición de este componente no deseado puede iniciar la descomposición y con frecuencia conduce a depósitos ásperos.
- d) Reducción del contenido de fósforo del depósito.

La reducción del pH puede conducir a:

- a) Prevención de la deposición de sales básicas e hidróxidos.
- b) Disminución del poder reductor del hipofosfito.
- c) Una acción defensiva más efectiva de las especies del baño.
- d) Con pH inferior a 4, una velocidad de deposición retardada y ataque del depósito por la solución.

El pH debe ser controlado para que se pueda mantener su valor óptimo. Dicho óptimo puede representar un acuerdo entre varios factores. La selección y operación del valor del pH tiene también implicaciones en términos de las propiedades del depósito obtenido. Además los esfuerzos internos y la adhesión también varían en función del pH del baño.

#### 2.4.3. EFECTOS DE LA COMPOSICION DEL BAÑO.

Todas las mejores formulaciones comerciales para níquelado químico constituyen un sistema cuidadosamente calculado y optimizado. Cada constituyente químico afecta la velocidad de deposición y el contenido de fósforo en el depósito. En algunos casos, tales efectos son muy marcados, mientras que en otros son muy ligeros.

pero este factor afecta a todos los tipos de baño de níquelado químico.

En general, la velocidad de deposición se afecta sólo ligeramente por la concentración de níquel en la solución. La concentración de níquel en la mayoría de los baños está entre 4 a 8 g/l.

El efecto sobre la velocidad de deposición respecto a la concentración del agente reductor es mucho más marcada, siendo el parámetro importante primeramente la relación de concentración del agente reductor y el níquel.

El hipofosfito es capaz de reducir iones de níquel sobre un rango amplio de pH ( $\text{pH} > 3$ ). En la práctica un mol de níquel consume alrededor de 3 moles de hipofosfito ( $5.4\text{gNaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por 1 g de metal depositado). De cualquier manera en ciertos sistemas, parte del agente reductor es reducido catalíticamente en la superficie de níquel.

Al principio no se encontró un gran efecto en la concentración del hipofosfito respecto a la velocidad de deposición del baño con glicolato. En otra formulación con una baja concentración de glicolato, se encontró una velocidad de deposición máxima a una concentración de hipofosfito de 10g/l. Los mismos trabajos mostraron sin lugar a dudas que elevar la concentración de hipofosfito no afecta la velocidad de deposición, una vez que la relación de hipofosfito hacia concentraciones orgánicas complejantes se mueve fuera de los límites óptimos. Elevando la concentración de hipofos-

fito de 10 a 40 g/l en una solución conteniendo 10 g/l de acetato de sodio no tiene virtualmente efecto en la velocidad de deposición. Al doblar la concentración de acetato, doblando la concentración de hipofosfito de 10 a 20 g/l se obtiene un incremento dramático de la velocidad de deposición. Incrementando el nivel de hipofosfito más de 20 g/l resultó solamente en un incremento modesto de la velocidad de deposición.

Las siguientes condiciones deben ser observadas:

- a) La concentración de hipofosfito debe estar entre 0.15 y 0.35 mol/l.
- b) La relación molar óptima  $\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  debe ser mantenido entre 0.25 y 0.6, preferentemente entre 0.3 y 0.45.

Una vez que la relación molar  $\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  cae debajo de 0.25, un depósito de tono café es obtenido, mientras que donde la relación excede 0.6, la deposición es muy lenta. A más alta relación, menor contenido de fósforo en el depósito. A mayor concentración de hipofosfito, mayor es el peligro de descomposición instantánea de la solución. La eficiencia cae conforme se eleva la relación molar  $\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ .

El contenido de fósforo del depósito de níquel es gobernado de manera similar. Trabajando a pH + 5 se encontró que el contenido de fósforo en el depósito se relaciona a la concentración de hipofosfito en el baño, la Fig. 2.6 muestra los datos.

En el caso de depósitos de níquel en aleaciones ternarias, tales relaciones se hacen más complejas, la Fig. 2.7, muestra el contenido de cobre y fósforo en depósitos de Ni-Cu-P en función de la concentración del hipofosfito de sodio. A mayor concentración del agente reductor, mayor contenido de cobre y fósforo. Además de esto el rango de deposición también se incrementa.

No hay una teoría definitiva que describa el efecto de los ácidos orgánicos en los baños de níquelado químico ya sea en su efecto sobre la velocidad de deposición o la composición del depósito. Dicho esto, no se discuten los efectos benéficos de añadir dichos ácidos, especialmente los ácidos mono y di-carboxílicos. Podría parecer que éstos tienen una función dual, por una parte son complejantes y agentes defensivos por la otra, aseguran que el pH del baño no caiga muy rápidamente.

Está fuera de cuestión que dichos ácidos orgánicos forman un rango de complejos de níquel, por lo tanto reducen la concentración de iones de níquel libres en la solución, esto a su vez estabiliza el baño y reprime la precipitación del fosfito de níquel. Esto permite la eficacia de un complejante dado para ser caracterizado en términos del límite de concentración de fosfito que permite. También debe ser reconocido el hecho de que estos complejantes tienden a hacer más lenta la reacción en general, a una extensión gobernada por su concentración en el baño.

Los primeros sistemas químicos contenían una sal de ácido glicólico, ácido cítrico o acético, usualmente en glicolato de sodio.

En 1953 fue patentado el uso de ácido dicarboxílico así como también los ácidos succínico, malónico y glutámico. Se encontró que la velocidad de deposición alcanzó un valor máximo a una concentración dada de dichos ácidos, un hecho confirmado por muchos trabajos posteriores. La Fig. 2.8 muestra la relación entre la concentración de ácido succínico y la velocidad de deposición a un pH fijo de 5.8. Se puede ver claramente el punto máximo al cual nos referimos.

Así como el ácido glicólico, el más simple de los ácidos hidroxycarboxílicos, el ácido láctico también ha encontrado mucho favor. En el caso de este compuesto fácil de usar, la máxima velocidad de deposición ocurre a una concentración de 0.24 mol/l aunque concentraciones de hasta 0.4 mol/l pueden ser alcanzados. Bajo estas condiciones, concentraciones de fosfitos hasta 2 mol/l pueden ser tolerables sin defectos supresivos visibles sobre la calidad del depósito. El ácido láctico es un raro ejemplo de un aditivo que actúa no sólo como complejante sino también como un agente defensivo el cual, en su concentración óptima, también actúa como un acelerador.

La Fig. 2.9 muestra la ocurrencia del punto máximo en la velocidad de deposición para varios ácidos orgánicos. Puede verse, por ejemplo, que el ácido tartárico, un ácido hidroxycarboxílico típico no es apropiado para usarse en baños con hipofosfito.

Tiene una acción complejante pronunciada y une todos los iones libres de níquel como complejos estables como se ve por la reducción de la velocidad de deposición. También se sugiere que ciertos efectos especiales, independientes de la acción defensiva, también entran en el proceso. El ácido fitálico es una defensa excelente pero no muestra elevadas velocidades de deposición. Los miembros más bajos de las series homólogas de los ácidos carboxílicos saturados ( $\text{H.COOH}$  y  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) son agentes complejantes pobres y cuando se usan solos, debe tenerse el cuidado de usar otros agentes estabilizadores. Es práctica común el usar combinaciones de ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos como los ácidos propiónico y láctico. Los ácidos carboxílicos no saturados se usan muy raramente como agentes complejantes. Hay información disponible para la toma de hidrógeno atómico durante la saturación de compuestos no saturados y éstos pueden usarse para explicar la disminuida eficiencia de cedencia de los agentes reductores.

Se ha estudiado la acción complejante de los siguientes aminoácidos: ácido aminoacético (glicocol), ácido  $\alpha$ -aminopropiónico ( $\alpha$ -alanino), ácido aminopropiónico ( $\beta$ -alanino), ácido  $\alpha$ -aminobutírico, ácido aminosuccínico (aminoaspártico), ácidos iminodio y triacético y EDTA. Estos ácidos obstruyen la deposición no deseada de fosfitos mientras que simultáneamente proporcionan un efecto beneficioso en la velocidad de deposición. Se ha propuesto que la deposición debería ser llevada a cabo sobre valores de pH más altos, cercanos al punto de neutralización de dichos ácidos y estas soluciones son muy estables aún a temperaturas tan altas como 98 ó 99°C. El autor sugiere que, en hipofosfito ácido, las condiciones óptimas

son aquéllas en que la relación entre el ion de níquel y el ácido aminocarboxílico se mantiene entre 0.5 y 0.6. Respecto al contrastante comportamiento de los aminoácidos  $\alpha$  y  $\beta$ , se ha propuesto que el último tiene una acción más poderosa de aceleración sobre la velocidad de deposición y son más efectivos en un medio ligeramente ácido (pH 6.5 a 7.0). En este rango de pH, el etilenodiamina también puede ser usado como un complejante.

El efecto de estabilizadores, aceleradores, agentes de humectación, abrillantadores, agentes reductores de esfuerzos y otros aditivos en la velocidad de deposición varía para cada caso. Dichos efectos ya han sido estudiados.

Para aplicaciones prácticas del níquelado químico, debe notarse lo siguiente. Los estabilizadores sirven para estabilizar el baño. El níquel debe ser depositado sólo sobre las superficies a ser recubiertas y no en las paredes del tanque, tuberías o los calentadores de acero inoxidable, tampoco debe haber ninguna deposición espontánea de níquel. Los estabilizadores más conocidos son iones de metal pesado, azufre orgánico e inorgánico, compuestos de selenio y telurio, oxocompuestos así como compuestos orgánicos alifáticos y no saturados. La concentración del estabilizador en el baño es usualmente muy baja y a mayor concentración de éste, menor será la velocidad de deposición.

Si se deposita mucho níquel en las paredes del tanque, esto indica que la concentración del estabilizador deberá ser incrementada. Si, por otra parte, se forman depósitos con color en los filos

o esquinas de la pieza y muy poco níquel es depositado ahí, entonces la concentración de estabilizador deberá ser reducida. Bajo condiciones de operación constante (pH, temperatura, etc.), la velocidad de deposición puede confiablemente ser usada como indicador de la concentración del estabilizador.

Un ejemplo de esto se ve en la Fig. 2.10 que muestra la velocidad de deposición de un baño con succinato y con pH 4.6 y 95°C, en función del contenido de plomo. Con menos de 0.1 mg/l de plomo, el baño es inapropiado. Por esto es esencial, para este baño en particular, que se mantenga una concentración constante de plomo entre 1 y 10 mg/l.

#### 2.4.4 EFECTO DE CONTAMINANTES

En la práctica, bien podría suceder que se introduzcan contaminantes en el baño que pueden actuar como estabilizadores.

La mayoría de éstos, especialmente metales como el plomo, cadmio, cobre, zinc, hierro y aluminio se encuentran como constituyentes de aleaciones que han sido químicamente recubiertas. Los iones de zinc son introducidos con frecuencia en piezas de aluminio que han sido tratadas con el "baño de ataque" de zincato (ver capítulo 4), mientras que los iones de cromo (III) o (VI) pueden ser introducidos como resultado del prealeado de plásticos o de un baño de cromo-platino. Ácido nítrico es usado con frecuencia para limpiar el tanque, mientras que el ortofosfito y otros agentes reductores forman compuestos en la solución química.

El límite aceptable de concentraciones de dichos contaminantes depende en gran medida del tipo de baño químico en cuestión y por esta razón, no se pueden dar valores específicos de concentración. Para un baño ácido de hipofosfito con 67-7 g/l de níquel. 16-37 g/l hipofosfito de sodio con pH 4.2 a 5.0 y temperatura 85° a 91°C, fueron estudiados los niveles tolerables de impurezas y se muestran en la tabla 2.1. Esta tabla también resume los efectos de contaminantes en la calidad del depósito y métodos para el tratamiento de baños contaminados. En muchos casos, la única solución es desechar completamente el baño y comenzar de nuevo con solución fresca.

A partir de la tabla 2.1 y de estudios recientes se puede ver que los metales contaminantes se pueden clasificar bajo dos áreas. El primer grupo incluye plomo y cadmio y afecta el proceso de deposición aún en las concentraciones más bajas. Estos metales son incorporados en el depósito en una extensión desproporcionada, en términos de su concentración en la solución y esto permite un medio para removerlos selectivamente, con deposición sobre la superficie de una pieza sin valor o importancia.

El segundo grupo incluye los metales, tales como zinc, hierro y aluminio. Estos metales no son co-depositados en el rango de pH 4.6 a 4.8 y su concentración en la solución por lo tanto continuará creciendo. Sin embargo, debido a que sus niveles tolerables de concentración son mucho más altos que los del primer grupo, tienden a interferir menos que el plomo, cadmio o cromo (VI) y azufre.

Al estudiar el efecto de contaminantes en los sistemas de niquelado químico con compuestos de boro, parece que el sistema Ni-B es mucho menos sensible a contaminantes que el sistema Ni-P ácido.

#### 2.4.5 EFECTO DE LA CARGA DEL BAÑO.

La carga del baño define la relación del área superficial de la pieza sumergida y el volumen de solución en el tanque. En el caso de sistemas ácidos de hipofosfito de primera y segunda generación, así como aquéllos basados en químicos de níquel-boro, tanto la velocidad de deposición, como el contenido de fósforo o boro de recubrimiento se basa en la relación o área superficial al volumen del baño.

La Fig. 2.11 muestra un ejemplo de la dependencia de la velocidad de deposición para un baño niquelad 722 y la carga del baño. A una temperatura de 190°F (86°C), por ejemplo, la velocidad de deposición es alrededor de 0.8 mil/h (20  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) para una carga 0.25 pie<sup>3</sup>/galón, pero sólo 0.6 mil/h (15  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) para una carga de 0.56 pie<sup>3</sup>/galón.

Una relación similar se encontró entre la velocidad de deposición y la carga del baño. La Fig. 2.12 muestra la fuerte dependencia entre la velocidad de deposición y la carga del baño para este electrolito en particular. Después de una inmersión de dos horas en una carga de 4dm<sup>3</sup>/l, se consiguió un espesor de depósito de 15  $\mu\text{m}$ . Para una carga de baño de 0.5 dm<sup>3</sup>/l la cifra correspondiente fue 40  $\mu\text{m}$ . También puede verse que la tendencia no es rectilínea. Por

ende, la velocidad de deposición disminuye al incrementar el tiempo de inmersión, una situación que no es aceptable en la práctica.

En la Fig. 2.13 se representa esta relación por medio de un nomograma. El nomograma es para un sistema de Ni-S-18, la carga del baño o relación superficial de volumen está en  $\text{dm}^3/\text{l}$ , el tiempo de inmersión en minutos y el espesor de depósito en  $\mu\text{m}$ .

La carga del baño también afectará el contenido de fósforo del depósito. A menor carga del baño, menor será el contenido de fósforo en el depósito.

#### 2.4.6 EFECTO DE AGITACION.

Aunque la agitación del baño o movimiento de la pieza no es absolutamente necesaria para la deposición del niquelado químico, es usualmente aconsejable. La base para esto es presuntamente la más elevada velocidad de difusión (temperaturas más elevadas) y la mayor convección, los reactantes son transportados a la superficie más eficientemente y los productos de reacción gastados son mejor removidos. Esto es verdad, especialmente para secciones de perfiles difíciles o aquellos con grandes depresiones u orificios ocultos, también para recubrir las paredes interiores de tuberías.

La agitación de la solución se efectúa más frecuentemente por medio de inyección de aire, circulación bombeada o "batido". El movimiento de la pieza que es sin duda alguna mucho más difícil con

piezas grandes o pesadas, puede lograrse fácilmente con terminado masivo en barriles, si las piezas son pequeñas.

De acuerdo a algunos estudios la velocidad de deposición en baños ácidos se incrementa con el movimiento de la pieza manteniendo las otras condiciones constantes. Esto puede explicarse en términos de elevar el pH alrededor la capa de difusión.

Se ha reportado con algún detalle, el efecto de la velocidad de flujo de la solución sobre la deposición en baños de hipofosfito de sodio o borohidruro de sodio. Usando una celda especialmente diseñada se asentaron depósitos bajo condiciones definidas a partir de baños "Kanigen" y "Nibodur". En el caso de deposición ácida de Ni-P, se mostró que una velocidad de flujo incrementada condujo a una disminución en la velocidad de deposición, y se formó un depósito más suave. Con el depósito Ni-B, en contraste, el incremento en la velocidad de flujo resultó en una deposición más rápida con creciente tendencia a suavizar la formación.

Algunos experimentos muestran que para producir un depósito uniforme es conveniente aplicar una agitación intensiva cercana a la superficie de la muestra, éste es un descubrimiento que debe ser considerado para el diseño de los tanques de niquelado químico, agitadores múltiples de bajo poder producirán mejores resultados que una unidad singular de alto poder. En la misma forma, la solución alimentada con circulación de bombeo a través de filtros debería utilizar orificios múltiples. Estos conceptos fueron tomados para

construir una unidad piloto de laboratorio de 20 litros y probaron ser válidos.

El uso de ultrasonido ofrece un tipo especial de amplificada agitación de la solución. Ha sido reconocido por largo tiempo que la radiación de ultrasonido con frecuencia de unos cuantos KHz hasta alrededor de 2 MHz sirve para acelerar la electrodeposición así como también la deposición química. En el caso de baños de hipofosfitos alcalinos, se han reportado aceleraciones hasta 15 veces mayores. En el caso de baños ácidos de hipofosfito, el efecto no es tan marcado, entre dos y cuatro veces con magnitudes similares se han observado para baños de hidrazina y borhidruro.

En un estudio más reciente estos efectos fueron cualitativamente observados. En ambos, hipofosfito ácido y alcalino, usando nitrato de talio como estabilizador, las velocidades de deposición incrementaron en un promedio de un factor de 2 dependiendo de las condiciones de la deposición.

Otros autores encontraron que el ultrasonido produce un depósito más poroso mientras la estabilidad del baño disminuyó también, de tal manera que deposición espontánea ocurrió algunas veces. Estos descubrimientos, junto con el alto costo del equipo de ultrasonido, han restringido la propagación de este tipo de baños.

#### 2.4.7 EFECTO DE LA EDAD DEL BAÑO.

Los baños de níquelado químico tienen una vida finita. La edad del baño también se determina en términos del número de veces que el contenido total de iones de níquel (g/l) es consumido y restituido. Cada restitución se conoce como "reciclado". Típicamente, un baño químico contiene 6 g/l de níquel (como metal) y al tiempo que se han añadido 30 a 80 g/l de níquel para reemplazo (dependiendo del tipo de baño), el baño debe ser desechado completamente, debido a que la resistencia a la corrosión y otras propiedades funcionales importantes del depósito se deterioran severamente. Además de esto, la velocidad de deposición de un baño tan "viejo" caerá rápidamente. Esto se relaciona con un año "Novotect" de tercera generación operando bajo condiciones de deposición constantes 6.7 g/l Ni, 35 g/l hipofosfito, temperatura  $88 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH  $4.8 \pm 0.1$ , y muestra la velocidad de deposición contra la masa del níquel perdida del baño y reemplazada.

Se observa un comportamiento similar para otros tipos de baños de níquelado químico. Podría parecer que a pesar del agente reductor y el valor de pH, los productos de la oxidación y descomposición interfieren con la deposición del metal.

Desafortunadamente, no hay literatura confiable para determinar la concentración máxima permisible de ortofosfito o para los productos de oxidación correspondientes de los agentes reductores de base en boro. Dicha información varía en un rango de 1 a 3 mol/l, en 100 a 250 g/l. Supuestamente no hay un criterio infalible para determi-

nar como este valor máximo pueda ser reconocido, es decir que no hay un punto único o específico en el cual se puede decir que el baño ya no sirve. Si es esencial, el níquel puede ser depositado en un baño que ha tenido 20 reciclados. El papel de los agentes complejantes es sin duda alguna importante en todo esto.

Si se añaden 90 a 180 g/l de ortofosfito a un baño fresco de hipofosfito, la velocidad de deposición cae de 12 a 6 ó 7  $\mu\text{m/h}$ . En el mismo estudio, la concentración de ortofosfito es tabulada en función de la vida del baño.

Hay un incremento en la concentración de iones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pero como se muestra en la Fig. 2.14 hay una discrepancia entre los valores medidos y los predichos.

La solubilidad del ortofosfito en los baños de níquelado químico depende grandemente del pH y el tipo de complejantes usado. El ácido glicólico incrementa seriamente la solubilidad del ortofosfito. La solución usada se basa en 30 g/l de níquel y 10 g/l sodio hipofosfito.

El contenido de fósforo del depósito también varía con la edad del baño bajo condiciones constantes. El contenido de fósforo del depósito se incrementa al incrementar la concentración de ortofosfito en el baño, aunque todavía no se sabe cómo aprovechar esta observación para aplicaciones generales.

La regeneración de un baño de niquelado químico "viejo", usando intercambio de iones por ejemplo, es extramadamente difícil. De acuerdo a estudios muy recientes debe ser posible operar baños de niquelado químico aún hasta 25 o 30 veces de reciclado. En dichos casos, se usa electrodiálisis para remover las sales gastadas, etc. del electrolito.

## 2.5 PROBLEMAS DE OPERACION.

Estos pueden ser definidos como el reconocimiento, impedimento y rectificación de fallas en el proceso de deposición química. Sólo se podrán obtener depósitos de calidad aceptable a partir de baños con un mantenimiento cuidadoso, después de un pretratamiento correcto y un sustrato apropiado. El cuidado del baño comienza con su instalación y durante la deposición se requiere de aún más cuidados como se indica en otras secciones de este trabajo. En el caso de baños disponibles comercialmente se requiere que las instrucciones del proveedor sean seguidas con mucha atención.

Se han publicado detalles de los problemas de operación en baños ácidos de hipofosfito y en la Tabla 2.2 se enlistan las fallas más comunes, sus causas y medios para evitarlas o rectificarlas. obviamente estas sugerencias sólo pueden ser muy generalizadas y muy probablemente necesitarán ser modificadas para casos particulares. Además, los baños químicos que usan estabilizadores de metales pesados se comportan de manera distinta a los de tercera generación.

TABLA 2.1

PROBLEMAS DE LOS CONTAMINANTES EN LA DEPOSICION QUIMICA

CONTAMINANTE	LIMITE DE CONCENTRACION (ppm.mg/l)	SINTOMA	ACCION A TOMAR
Pb,Cd	>5	No hay deposición o deposición defectuosa	Efectuar deposición sobre una pieza sin valor
Zn	>300	Baja velocidad de deposición	Desechar y reemplazar el baño
Cu	>15	Depósito oscurecido	Efectuar deposición sobre una pieza sin valor
Fe	>150	Baja velocidad de deposición	Desechar y reemplazar el baño
Al	>300	Depósito oscurecido, y baja velocidad de deposición	Desechar y reemplazar el baño
Pb	<3	Descomposición	Desechar y reemplazar el baño
Cr(III)	>15	Deposición defectuosa y baja velocidad de deposición	Desechar y reemplazar el baño
Cr(IV)	>3	Deposición defectuosa	Desechar y reemplazar el baño
S <sup>2-</sup>	<10	No hay deposición o los depósitos son oscurecidos	Efectuar deposición sobre una pieza sin valor
NO <sup>3</sup>	>50	No hay deposición	Mantener pH=4 y 85°C por 2 horas
HPO <sub>4</sub>	80-150 g/l	Baja velocidad de deposición	Desechar y reemplazar el baño (Elevar el pH y temp.)

TABLA 2.2

PROBLEMAS DE OPERACION

PROBLEMA/ FALLA	CAUSA	ACCION A TOMAR
I. VELOCIDADES DE DEPOSICION BAJAS	a) Concentración de Ni muy baja.	1. Analice el Ni y ajuste (Ni <sup>++</sup> ) al valor correcto. 2. Titulación con EDTA para checar la concentración.
	b) Concentración de hipofosfito muy baja.	1. Añadir más hipofosfito.
	c) Concentración de estabilizador muy alta.	1. Remover si es posible (con una pieza pra depositado sin valor).
	d) pH muy bajo.	1. Ajustar pH (NH <sub>4</sub> OH ó NaOH). 2. Evitar arrastre de ácido. 3. Relación equivocada de soluciones químicas.
	e) Temperatura del baño muy baja.	1. Checar con termómetro calibrado ¿Falló el termostato? 2. Para calentamiento a vapor checar presión, etc. 3. Para calentamiento eléctrico checar los elementos.
	f) Impurezas en solución.	1. Asegurarse de su naturaleza y actuar para evitarlas: a) Charolas, rejillas o barriles que fueron usados para otro proceso (arrastrado). b) Baños de enjuague o pre-tratamiento contaminados. c) Evitar charolas recubiertas con Cd, Pb, Zn ó Sn. d) No trate de recubrir piezas ya recubiertas con Cd, Pb ó Zn. e) Evite el uso de cubiertas que contengan Pb. f) Checar la limpieza de los suministros de aire y agua.  2. Intente absorberlas mediante deposición sobre una pieza sin valor.
	g) Baño muy viejo.	1. Deseche y reemplace.
	h) Carga de baño muy baja.	1. Inserte pieza sin valor para obtener 1 dm <sup>3</sup> /l de carga en el baño. 2. Incremente la carga.

PROBLEMA/ FALLA	CAUSA	ACCION A TOMAR
II. EL BAÑO SE VUELVE TRU- BIO.	a) pH muy alto.	1. Baje el pH con ácido sulfúrico diluido.
	b) Mezclado pobre del baño después de añadir soluciones.	1. Añadir más lentamente dando tiempo a mezclarse.
	c) Excesivo hipofosfito añadido.	1. Checar la relación de Ni/hipofosfito.
	d) Baño muy viejo.	1. Deseche y reemplace.
	e) Concentración de complejante muy baja.	1. Incremente la concentración del complejante.
	f) Impurezas en la agitación por aire.	1. Limpiar el filtro de aire.
	g) Impurezas causadas por alimentación de agua pobre.	1. Usar agua destilada.
	h) Impurezas por arrastrado del desengrasado.	1. Mejorar el enjuague
	i) Impurezas de Fe, Al ó Zn.	1. El baño debe ser descontaminado y reajustado.
III. DEPO- SICION NO UNIFORME.	a) Baño operando fuera de los límites establecidos.	1. Checar temp., pH, relación níquel/hipofosfito en las concentraciones correspondientes.
	b) Impurezas metálicas (especialmente Al y Zn)	1. Analice la solución y trabaje el baño con la superficie más grande posible para depositado sin valor.
	c) Limpieza o activación defectuosas.	1. Cheque las etapas de pre-tratamiento y cámbielas.
	d) Interferencia por corrientes parásitos.	1. Cheque la planta y elimine dichas corrientes parásitos.
	e) Contaminantes orgánicos.	1. Enfríe por debajo de 60°C y filtre con carbón activado.

PROBLEMA/ FALLA	CAUSA	ACCION A TOMAR
IV. DEPOSITOS ASPEROS	a) Filtración pobre.	1. El baño debe ser filtrado 10 veces por h con filtro de 1-5 $\mu$ m.
	b) Insuficiente agitación.	1. Incrementar el flujo de aire o usar movimiento de la pieza.
	c) Asperezas en las superficies superiores.	1. Reacomodar la pieza para que las superficies afectadas no queden hacia arriba. 2. Cuando 1 no sea posible, instalar líneas de aire adicionales.
	d) Contaminación del baño por partículas en el aire.	1. Buscar la fuente de polvo y eliminarlo. 2. Cubrir el tanque.
	e) Baño sobreactivado.	1. Disminuya la velocidad de deposición.
	f) Magnetismo residual en las piezas.	1. La pieza debe ser desmagnetizada antes de la deposición.
	g) Efecto de corrientes parásitas.	1. Como en III (d).
	h) Solución adicional añadida muy rápidamente.	1. Modificar el procedimiento para que la adición sea más lenta.
	i) Solución adicional afecta directamente la pieza o los calentadores.	1. Las soluciones deben ser dosificadas uniformemente sobre la superficie del baño.
	j) Orificios en las bobinas de calentamiento.	1. Checar los intercambiadores de calor.
	k) Pretratamiento pobre de la pieza.	1. Checar pretratamiento, mantener los tanques de enjuague limpios.
	l) Materiales del tanque incorrectos.	1. Checar plástico y acero inoxidable por impurezas y reemplazar si es necesario.
	m) Contenido de estabilizador muy bajo.	1. Elevar la concentración del estabilizador.

PROBLEMA/ FALLA	CAUSA	ACCION A TOMAR
V. DEPOSICION EN EL TANQUE	n) Goteras de los tanques que estén sobre el baño. Polvo de charolas no cubiertas.	1. Localizar la causa y eliminarla.
	a) Tanque de acero inoxidable no pasivado o protegido anódicamente.	1. Acido nítrico usando para pasivar debe ser >2.5% 2. Incrementar tiempo de pasivación. 3. Ajustar potencial a 0.8V
	b) Tanque de plástico no completamente limpio.	1. Ver (a) 1 y 2
	c) Filtración inadecuada.	1. Ver IV (a)
	d) Insuficiente movimiento de la pieza.	1. Ver IV (b)
	e) Incorporación de partículas suspendidas.	1. Ver IV (k)
	f) Materiales del tanque dañados.	1. Reemplazar las líneas del tanque. 2. Para tanques de acero inoxidable electropulir o reemplazar.
VI. ADHESION POBRE	g) Muy poco estabilizados.	1. Añadir estabilizador.
	a) Pretratamiento incorrecto.	1. Usar método correcto de pretratamiento.
	b) Baños de desengrasado contaminados.	1. Desecharlos y reemplazar.
c) Baño muy viejo (y muy contaminado).	1. Tratamiento de pieza sin valor.	

PROBLEMA/ FALLA	CAUSA	ACCION A TOMAR
VII. DEPOSITOS POROSOS	<p>a) Impurezas orgánicas.</p> <p>b) Agitación de aire insuficiente o mal distribuida.</p> <p>c) Materia suspendida en la solución.</p>	<p>1. Rastrear la fuente y eliminarla:</p> <p>a) Usar aire más limpio.</p> <p>b) Evitar goteras de tanques encima del baño.</p> <p>c) Usar métodos de pretratamiento más limpios.</p> <p>d) Usar cubiertas de materiales apropiados.</p> <p>1. Incrementar el flujo de aire.</p> <p>1. Checar filtración.</p> <p>2. Proceda como en IV.</p>

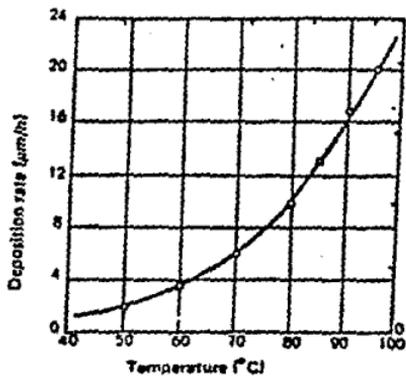


FIG.2.1 Dependencia de la vel. de deposición  $\mu\text{m/h}$  contra la temp. (°C)

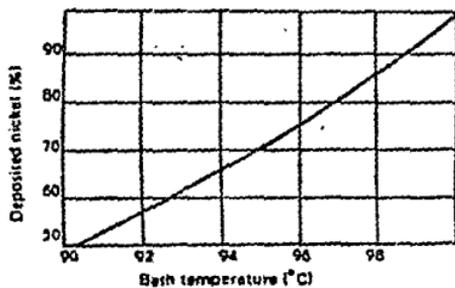


FIG.2.2 Vel. de deposición relativa en función de la temp. del baño

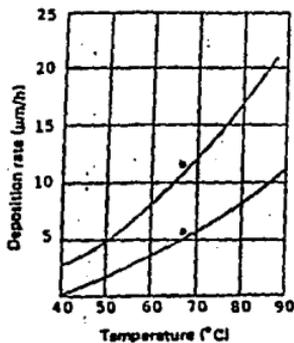


FIG.2.3 Dependencia de la vel. de deposición contra temp. en un baño hipofosfito alcalino

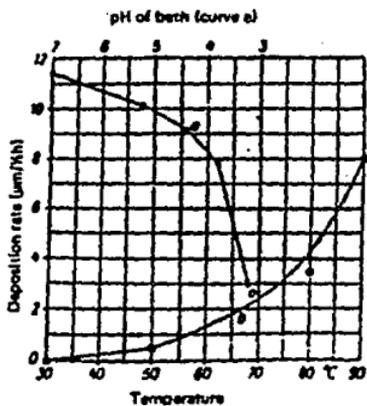


FIG.2.4 Dependencia de la vel. de deposición en función del pH y la temp. de la solución

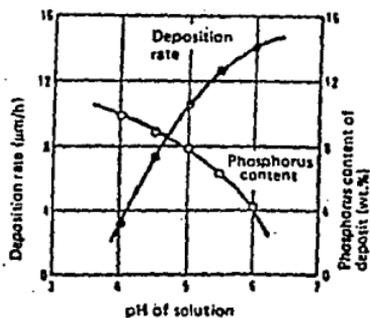


FIG.2.5 Dependencia de la vel. de deposición y el contenido de fósforo del depósito en función del pH

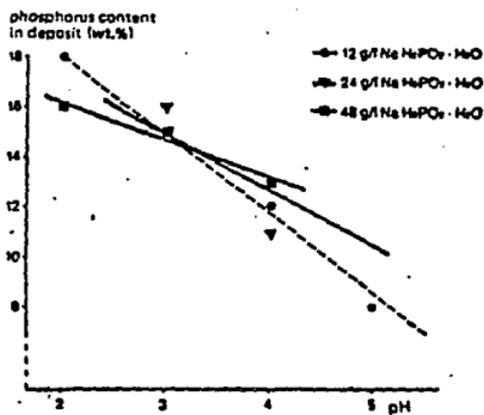


FIG.2.6 Contenido de fósforo en el depósito como función del pH en varias concentraciones de hipofosfito

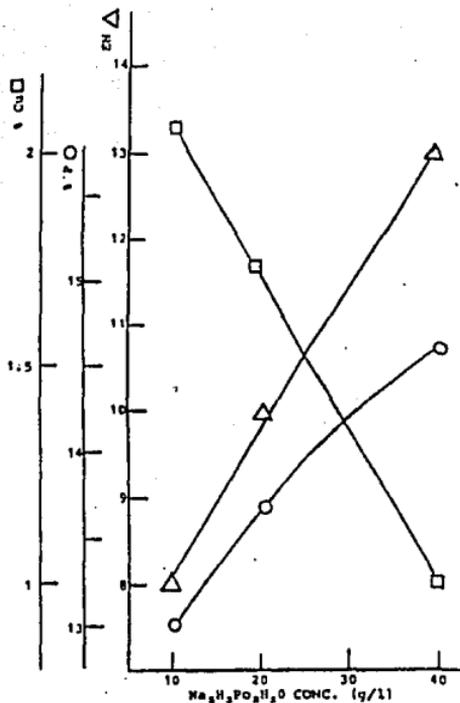


FIG.2.7 Contenido de cobre y fósforo en depósitos de Ni-Cu-P en función de la concentración del hipofosfito

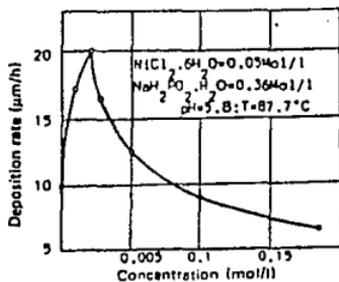


FIG.2.8 Vel. de deposición en función de la concentración de ácido succínico

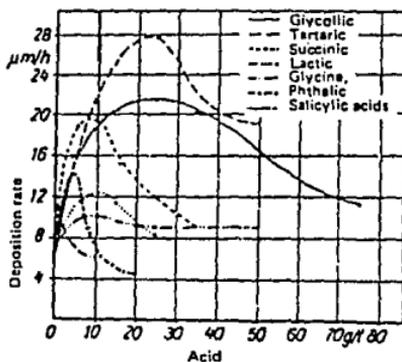


FIG.2.9 Dependencia de la vel. de deposición contra la concentración para varios ácidos orgánicos

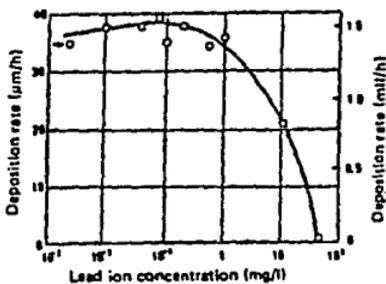


FIG.2.10 Vel. de deposición en función de la concentración de plomo en la solución

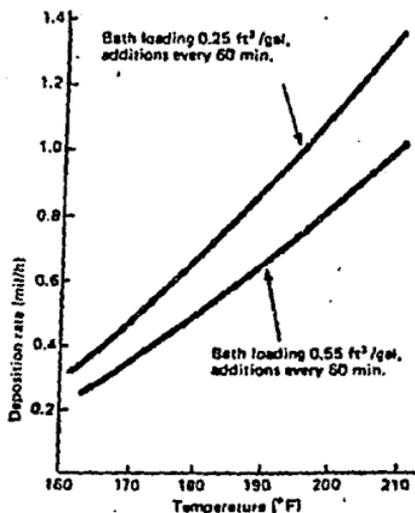


FIG. 2.11 Efecto de la carga del baño y la temp. en la vel. de deposición

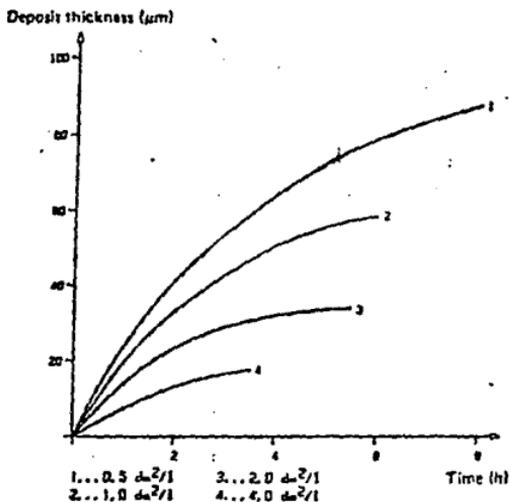


FIG. 2.12 Dependencia del espesor del depósito sobre el tiempo de inserción para 4 valores de carga del baño

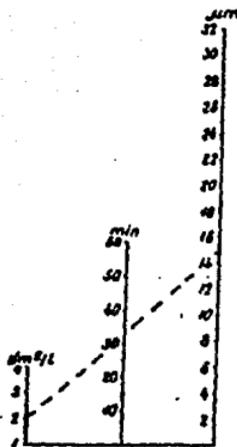


FIG. 2.13 Relación entre el espesor del depósito, la carga del baño y el tiempo de inmersión

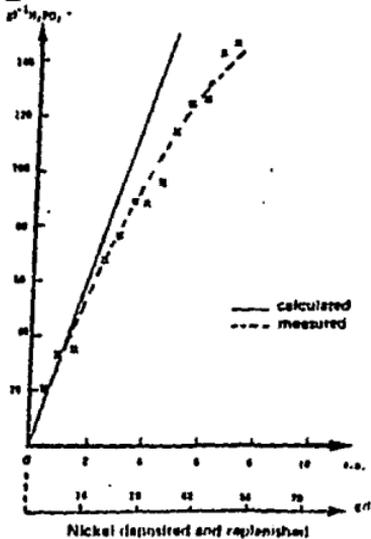


FIG. 2.14 Concentración del ortofosfato en función de la edad del baño

## CAPITULO III

### 3. METODOS DE MEDICION Y CONTROL DE CALIDAD.

#### 3.1 GENERAL.

El control de calidad y los métodos usados para evaluación de calidad son inseparables. En la práctica es también esencial que estos métodos sean simples y el equipo necesario para efectuarlos no sea muy costoso. Los métodos de medición no deben tomar mucho tiempo ni requerir de una gran especialización para implementarlos.

Muchos de los métodos usados para evaluar las propiedades de los recubrimientos se describen en otros trabajos y aquí únicamente vamos a tratar con métodos analíticos utilizados para controlar la composición del baño y con algunos de los métodos más simples de pruebas para control de calidad de las capas depositadas.

De acuerdo a la Norma DIN 55350 parte 11, la calidad es la suma de propiedades y características de un producto que se necesitan para llenar los requisitos especificados. Sin embargo, el control de calidad no se puede limitar simplemente a mediciones físicas. Para describir el control de calidad de un producto se necesita satisfacer una multiplicidad de criterios, algunos de éstos pueden ser determinados cuantitativamente pero otros dependen más de evaluaciones subjetivas.

El juicio referente a la calidad de un producto descansa en el consumidor, en términos del servicio requerido del producto. El producto debe ser fabricado y terminado pensando en su uso y debe

ser atractivo al comprador en el precio, tiempo de entrega y calidad. La calidad frecuentemente cambia con el costo y tiempo de entrega, por ejemplo un corto tiempo de entrega puede en ocasiones afectar la calidad del producto.

Finalmente, cuando se toma en consideración el alto costo de reparación (por ejemplo en la industria automotriz), ahora se reconoce que evitar defectos lo más temprano posible es la póliza más efectiva para optimizar costos. Siendo así, se hace claro que asegurar la calidad en todas las fases del proceso de manufactura forma parte de toda empresa con éxito.

Para discutir la calidad del niquelado químico, el objetivo es encontrar como medir las propiedades que son importantes de acuerdo a la aplicación. Dependiendo de la aplicación, la evaluación de las diferentes propiedades será diferente. Por lo tanto, la calidad no es un concepto inmutable y varía de acuerdo a cada caso, por lo que a veces necesita ser redefinida.

El concepto de calidad podría definirse usando dos ejemplos. La compañía A recubre válvulas para la compañía B usando niquelado químico. El recubrimiento de Ni-P (12%) es depositado en un acero sometido al golpeo con arenas presión "sand blast" con espesor de 50 a 60  $\mu$ m. La compañía B incorpora estas válvulas en sus sistemas de tubería de petróleo crudo. En términos de tiempo de envío especificados y la calidad definida se estableció la siguiente lista de prioridades.

1. Adhesión.
2. Libre de porosidad.
3. Resistencia química (Resistencia a la corrosión).
4. Aspereza de la superficie.
5. Resistencia a la abrasión (dureza).
6. Ductilidad.
7. Espesor de recubrimiento  $55 \pm 5 \mu\text{m}$  (para tolerancia).

La compañía C recubre hojas de transmisión para fluidos viscosos (o acoplamientos "Ferguson"). Esto implica un recubrimiento de espesor  $6 \pm 1 \mu\text{m}$  de Ni-P sobre una hoja de acero de baja resistencia seguido por un tratamiento térmico. Las hojas funcionan en un ambiente de aceite viscoso. La forma de la hoja debe permanecer fiel después del recubrimiento, se necesitan conseguir altos valores de dureza y resistencia a la abrasión, por lo que se establecieron las siguientes prioridades:

1. Uniformidad de espesor, principalmente en los bordes.
2. Dureza.
3. Adhesión.
4. Acabado superficial.

Se puede ver como el criterio de "Calidad" difiere para las dos aplicaciones aquí mencionadas.

En general la calidad no puede ser probada. La calidad se consigue usualmente cuando la deposición se hace en un buen baño, después de una preparación óptima de la pieza y cuando los depósitos

Son chequeados con regularidad. El material sustraído debe sujetarse también a la rutina de control de calidad y debe satisfacer las especificaciones relevantes.

El aseguramiento y control de calidad se han hecho enormemente importantes en años recientes. En las operaciones de acabados de metales es absolutamente necesario, a través del monitoreo del baño, que se asegure una buena calidad del trabajo y por lo tanto un mínimo de piezas rechazadas.

De acuerdo a varios estudios, los siguientes factores afectan la calidad del niquelado químico:

1. El material que funciona como sustrato (base).
2. La preparación y limpieza.
3. Selección del proceso de niquelado químico.
4. Control del proceso durante la deposición.
5. Tratamiento térmico.
6. Aseguramiento de calidad.

Recubrimientos de niquelado químico satisfactorios demandan un buen material de base, es decir que el depósito de niquelado químico no será mejor que el sustrato en el que se forme. La preparación tiene un fuerte efecto en la porosidad, resistencia a la corrosión, adhesión, esfuerzos internos y otras propiedades mecánicas. El tratamiento de preparación para el niquelado químico demanda de muchos más cuidados que la electrodeposición.

El tipo de proceso de niquelado químico utilizado será determinado en parte por el material de sustrato usado, también en parte por los factores asociados a la velocidad de deposición, pero sobre todo por los requerimientos del recubrimiento.

### 3.2 MONITOREO DEL BAÑO.

A fin de poder asegurar calidad óptima de un depósito de niquelado químico, se deben monitorear los siguientes parámetros del proceso de deposición y cuando sea posible, optimizarlo:

1. Temperatura del baño.
2. pH.
3. Contenido de níquel.
4. Concentración del agente reductor.
5. Concentración del estabilizador.
6. Impurezas metálicas.
7. Densidad del baño.
8. Velocidad de depósito.
9. Reabastecimiento de los químicos que faltan.

Se ha encontrado muy útil llevar un registro en una hoja de chequeo, marcando cada medición efectuada en el baño así como cada adición de químicos mezclados o no mezclados (por ejemplo amonía). Esta hoja de chequeo es muy útil para el obrero capacitado cuando el baño falla o cuando éste necesita ser regenerado. Estas hojas de chequeo son útiles tanto en baños de operación manual como en baños de proceso automatizado. Uno de los puntos de información más importantes deducidos de las hojas de chequeo es la cantidad de níquel consumido y reabastecido determinando la edad del baño en términos numéricos.

### 3.2.1 TEMPERATURA DEL BAÑO.

El efecto de la temperatura en la velocidad de deposición y sus propiedades lo discutimos en el capítulo anterior. En la mayoría de los casos la temperatura se fija y se mantiene usando un termómetro de contacto. No es conveniente confiar en ésta sola medición. En primer lugar, aún en el baño más agitado, utilizando un agitador o agitación de aire, se tienen gradientes de temperatura, además los termómetros pueden ser imprecisos y arrojar errores inaceptables. Por esta razón, se recomienda que las mediciones de Temperatura se hagan usando termómetros de mercurio de vidrio posicionados cerca de las piezas que están siendo recubiertas, si se detecta alguna variación con el termómetro de contacto.

### 3.2.2 pH.

El pH obtenido depende no solamente del sistema usado para el baño químico, sino también del tipo de medidor o papel de pH utilizado.

La tabla 3.1 muestra algunos estudios comparativos. De acuerdo a estos estudios, los valores del pH dependen del papel pH o sistema de medición usados, de tal manera que es virtualmente imposible hacer una Norma estándar.

De esto deducimos que todos los operadores del baño de niquelado químico deben seleccionar dos métodos de medición de pH de todos

los disponibles y calibrar uno en términos del otro usando ambos métodos lo más posible.

### 3.2.3 CONCENTRACION DE NIQUEL.

La concentración de níquel en un baño químico debe determinarse ya sea complejométricamente o fotométricamente.

Para la determinación de níquel complejométricamente en baños químicos ácidos o alcalinos, se requiere de una solución concentrada de amoníaco (densidad 0.91), un indicador mezclado (muréxido con cloruro de sodio seco) en el rango de 1:100, en polvo fino pero no pulverizado) y 0.05 de solución EDTA. EDTA es la sal bisodio de etilendiamina en ácido tetra-acético.

5.0 ml. de la muestra para análisis se vierten en un frasco de 500 ml. con 200 ml. de agua destilada, 5 ml. de amoníaco concentrado, añadiendo dos puntos de indicador. La mezcla es tratada inmediatamente con 0.05 M de solución EDTA hasta que cambie de color amarillo al violeta oscuro. Casi al final del tratamiento el EDTA debe añadirse cuidadosamente ya que hay un retraso en el cambio de color. El número de ml. de solución EDTA multiplicado por 0.58 nos dará el contenido de níquel en el baño en unidades de g/l.

El método fotométrico para determinar el contenido de níquel, usando el color intrínseco de los iones del níquel fue descrito por algunos autores. El coeficiente molar de extinción (E) del  $Ni^{2+}$  en el rango de concentración en cuestión, tiene un valor de E=5 a una

centración en cuestión, tiene un valor de  $E=5$  a una longitud de onda de 400 nm. Esto implica que valores de extinción entre 0.5 y 1.0 se obtendrán usando una celda con un patrón de 1cm. para poder utilizar un fotómetro relativamente simple y económico que pueda ser utilizado para determinar la concentración de níquel.

#### 3.2.4 CONCENTRACION DEL AGENTE REDUCTOR.

Ya han sido publicadas discusiones exhaustivas referentes a todos los métodos de análisis.

La determinación del hipofosfito de sodio se efectúa frecuentemente usando una preparación iodométrica. Los agentes reactivos necesarios son ácido clorhídrico 6N, 0.1N de solución volumétrica de yodo, 0.1 de solución tiosulfato de sodio, y un 1% de una solución de almidón.

Muestras de 5 ml. de solución son vertidas en un frasco de probeta, y se añaden 2.5 ml. de ácido 6N HCl y 50 ml. de solución de yodo 0.1 N. El contenido se deja en la obscuridad por 30 minutos. Después de añadir 1 ml. de la solución de almidón, el compuesto se prepara con una solución de 0.1 N tiosulfato de sodio hasta que el color azul oscuro desaparezca completamente.

Entonces el cálculo será:

$(5 - (0.1 \times \text{vol. de la solución de tiosulfato})) \times 0.5 = \text{hipofosfato de sodio g/l.}$

# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Un método iodométrico alterno es descrito a continuación: 5 ml. de la muestra son vertidos en una probeta (250 ml) y diluido con 20 ml. de agua destilada, 0.25 ml. de ácido HCl (con densidad de 1.19 g/l) y 0.5 a 1.0 gramos de cloruro cuprico. La solución se mezcla y se añaden 1 o 2 gotas de 0.25% ortofenantrolina. Después de 2 o 3 minutos de agitar continuamente, la solución se prepara con 0.1N de Vanadato de amonio lentamente suministrado hasta obtener un color verde. Entonces se utiliza la siguiente relación:

Vol. de 0.1 N de Vanadato de amonio usado  $\times 1.058$  = hipofosfito de sodio ( $\text{NH}_4\text{PO}_3$  -HP) g/l.

Un método por estimación de borohidruros se efectúa como sigue: Una cantidad determinada (más de 1 ml.) de solución de yodo 0.1 N se diluye en agua destilada, cuidando la alcalinidad, después de añadir la muestra de borohidruro deberá estar entre 0.1 y 0.2 N. La solución de sodio o borohidrido de potasio se añade agitando continuamente, la mezcla se acidifica con ácido sulfúrico entre 3 y 5N y el exceso de yodo que se separa es preparado con tiosulfato de sodio 0.1 N usando un indicador de almidón. Se emplean las expresiones:

1 ml. 0.1N de solución iodina es equivalente a 0.4729 mg  $\text{NaBH}_4$

1 ml. 0.1N de solución iodina es equivalente a 0.6743 mg  $\text{KBH}_4$

### 3.2.5 CONCENTRACION DEL AGENTE REDUCTOR UTILIZADO.

Para la determinación del contenido de ortofosfito en un baño de níquelado químico con hipofosfito se requiere una solución de yodo

0.1N, una solución volumétrica de 0.1N tiosulfato de sodio, una solución de 5% bicarbonato de sodio, 10% de ácido acético y 1% de solución de almidón.

Muestras de 2 ml. son vertidas en frascos de 300 ml. y se añaden 20 ml. de agua, 20 ml. de solución de bicarbonato y 50 ml. de solución volumétrica de yodo 0.1N. Se deja reposar la mezcla en la obscuridad por 30 minutos. Se añaden 20 ml. de ácido acético y 1 ml. de indicador de almidón, luego se prepara la solución con 0.1N tiosulfato hasta que el color azul desaparezca completamente. Entonces la concentración será calculada como sigue:

Vol. de solución de yodo 0.1N - Vol. de tiosulfato = Vol. de solución de yodo usada.

Vol. de solución de yodo 0.1 usada x 2 =  $\text{HPO}_4$  g/l (ortofosfito).

La determinación de metaborohidruro se hace de forma semejante.

### 3.2.6 CONCENTRACION DE ACIDOS ORGANICOS, CONTAMINANTES METALICOS Y ESTABILIZADORES.

La determinación de la concentración de ácidos orgánicos se efectúa mejor usando cromatografía líquida. Las impurezas metálicas o estabilizadores mecánicos se determinan usando un espectroscopio de absorción atómica o un espectroscopio de emisión de plasma. En muchos casos la concentración descansa en el límite más bajo de detección, en consecuencia, la determinación de ciertos estabiliza-

dores o sus mezclas puede ser solamente determinado indirecta y cualitativamente.

### 3.3 MONITOREO DEL BANO AUTOMATICO.

Como se ha enfatizado anteriormente, la composición del baño de níquelado químico así como las condiciones durante la deposición, afecta críticamente la estructura y microestructura atómica así como las propiedades del depósito. Cualquier cambio en alguno de los principales parámetros será casi seguramente reflejado en el depósito. Esto es verdad para todo tipo de níquelado químico aunque algunos son más sensibles que otros en un parámetro determinado. Por esta razón es esencial monitorear los baños de níquelado químico y mucho más importante que en los baños de electrodeposición, es mantener las concentraciones correctas de iones metálicos.

Hay numerosos procesos de control automatizados disponibles para baños de níquelado químico. Todos ellos registran y controlan temperatura, pH y contenido de níquel, este último con un dosificador automático. Controles más sofisticados también regulan el contenido hipofosfito y varios otros parámetros también.

La fig. 3.1 muestra el "Donimat" en diagrama esquemático. Este controlador responde en 3 minutos aproximadamente y opera en análisis comparativo. Usando el equipo automático, las concentraciones níquel se mantienen constantes entre  $\pm 5\%$ .

La instalación de un sistema "Controlomat" para análisis automático de análisis y dosificación resulta en un incremento significativo en la calidad y consistencia de los recubrimientos depositados. En el controlomat Ni, el níquel se determina fotométricamente y el pH se registra por mediciones electrónicas. En línea con las dos lecturas, se añaden más químicos.

El sistema que será probablemente usado en el futuro es el sistema controlado por computadora. Este sistema mostrado esquemáticamente en la fig. 3.2, puede monitorear y controlar la temperatura, pH, concentración de iones de níquel, concentración de iones fosfóricos en todos los estados de oxidación, agentes adicionales, rastrear metales y aniones. Los métodos analíticos no se detallan.

Finalmente podemos notar que en muchas plantas de níquelado químico, la masa de níquel depositado es estimada entre  $\pm 10\%$ . Para lograr esto, se debe conocer lo siguiente:

- El área superficial de trabajo en el tanque.
- La velocidad de deposición de níquel.

Usando una bomba dosificadora o una planta similar, se pueden reabastecer los químicos consumidos basándose en la cantidad aproximada, continua. Esta aproximación es muy efectiva en costo y con frecuencia más realista que usar un controlador automático que debido a su compleja naturaleza, es muy probable que falle.

### 3.4 MONITOREO DE CALIDAD DE DEPOSITO.

#### 3.4.1 GENERAL.

En la práctica cuando veamos níquelado químico por sus propiedades contra corrosión y resistencia abrasiva, encontramos que es absolutamente necesario el monitoreo de las siguientes propiedades:

- Espesor del recubrimiento, velocidad de deposición.
- Adhesión.
- Apariencia, heterogeneidad.

Cuando es posible, se deben monitorear también los siguientes parámetros.

- Contenido de fósforo en el depósito.
- Porosidad.
- Ductilidad.
- Resistencia a la corrosión.
- Esfuerzos en el depósito.

Por ejemplo, es de provecho nulo usar mediciones de microdureza (vickers) como un indicador de la calidad del depósito. Debido a la falta de exactitud de medición, es posible que existan variaciones en la estructura atómica o microestructura del depósito. Un conjunto de valores constantes de dureza pueden obtenerse de un valor determinado pero sería como pasar por alto un parámetro importante para determinar las propiedades del depósito.

### 3.4.2. ESPESOR DE RECUBRIMIENTO, VELOCIDAD DE DEPOSICION.

El monitoreo de la velocidad de deposición se puede efectuar sencillamente en la práctica usando métodos basados en el peso o el micrómetro.

De este modo, por ejemplo, una hoja de acero de 2 dm<sup>2</sup> (ambos lados) de área superficial es pesado antes y después de la deposición química. Si el tiempo de deposición es una hora y el depósito es una aleación N.-P (8%) con densidad de 8 g/cm<sup>3</sup>, entonces la velocidad de deposición se calcula usando una ecuación establecida. Asimismo si la diferencia en peso es de 2.4g. en el caso mencionado, entonces la velocidad de deposición está en un rango de 15  $\mu$ m/h.

Es también muy útil el uso del micrómetro para medir el espesor. En este método el níquelado químico se deposita en una tira de muestra de acero inoxidable que se ha hecho pasiva mediante ácido crómico. Después de una hora la tira se remueve, la capa de depósito de níquel se separa del sustrato y se mide su espesor. La lectura del micrómetro nos da la velocidad de deposición en  $\mu$ m/h.

Además de estos procedimientos, es obvio que el espesor puede ser medido directamente en la pieza trabajada también.

### 3.4.3 APARIENCIA.

Inspección visual, ya sea a simple vista o usando un lente magnificador hasta x 30 es muy valiosa, no sólo para la muestra

recubierta sino también para el sustrato antes de la deposición. Los depósitos que están muy porosos o ásperos deberán ser desechados.

#### 3.4.4. ADHESION.

En el contexto de control de calidad tres métodos de medición deben ser considerados: la prueba de doblado, el método "NietHammer", y el método de impacto térmico.

En la prueba de doblado, una tira de prueba es utilizada, ésta debe estar hecha hasta donde sea posible siempre del mismo material o por lo menos con materiales similares. Debe ser preparada siempre de la misma manera y recubierta en niquelado químico. Posteriormente se dobla hasta que el recubrimiento de níquel se fractura. El depósito no deberá en ningún momento separarse. La falla observada no tiene relación con la adhesión del depósito.

Las pruebas hechas por el método Nieth hammer pueden efectuarse en alguna área sin importancia de la pieza recubierta. El dispositivo desarrollado originalmente para probar recubrimientos galvanizados por inmersión o alta temperatura, sirve igualmente para evaluar depósitos de niquelado químico de acuerdo a las normas ASTM A 123-59 ó DIN 5599. Un cincel de metal templado choca contra la muestra con una fuerza determinada produciendo un corte. No debe haber levantamiento del depósito en la región adyacente a esta fisura.

En el método de impacto térmico, la muestra del niquelado químico se calienta entre 150 a 200°C manteniendo esta temperatura entre 30 minutos hasta 1 hora. Después es templada en agua fría. Si la muestra exhibe ampollas o burbujas, la adhesión es inadecuada. Este método es especialmente apropiado para piezas de aluminio o sus aleaciones.

#### 3.4.5 CONTENIDO DE FOSFORO.

La determinación del depósito contenido en aleaciones de Ni-P ha sido descrito en gran detalle en las normas ISO-4527.

El mejor procedimiento es formar una capa de níquel químico o depositario en polvo de aluminio el cual puede ser disuelto con sosa cáustica. El contenido de fósforo puede entonces ser medido volumétrica o colorimétricamente.

Reactivos para disolución y oxidación.

2 partes en volumen de ácido nítrico concentrado ( $P=1.42 \text{ g/cm}^3$  40% de concentración) y 3 partes en volumen de solución acuosa 2% de nitrito de sodio y solución recién preparada de permanganato de potasio, 0.1 mol/l  $\text{KMnO}_4$  en solución.

Reactivos para análisis de fósforo colorimétrico.

Solución Molibdato-Vanadato

20g. de molibdato de amonio y 1 g. de vanadato de amonio se disuelven separadamente en agua caliente. Después de enfriar a temperatu-

ra ambiente se añaden 200 ml. de ácido nítrico concentrado ( $\rho=1.42$  g/cm<sup>3</sup>) hasta formar 1 litro en un frasco graduado.

Reactivos por análisis volumétrico de fósforo.

Solución de molibdato de amonio:

Solución A.

15g. de molibdato de amonio se disuelven en 80ml. de agua y 6 ml. de amonio 0.880 se añaden para sumar 100 ml. con agua en un frasco graduado.

Solución B.

Se disuelven 24 g. de nitrato de amonio en 10 ml. de agua al cual se le añaden 33 ml. de ácido nítrico ( $\rho=1.42$  g/cm<sup>3</sup>) y se agrega agua hasta obtener 100 ml. en un frasco graduado. Las dos soluciones (A y B) se mezclan agitando continuamente y se deja reposar aproximadamente 12 horas. Esta mezcla tiene un tiempo de vida limitado.

concentración de sosa cáustica  $c=0.1$  M

fenoltaleína alcohólica como indicador colorimétrico

concentración de ácido nítrico  $c=0.1$  M

solución de nitrato de potasio al 1% (10 g/l)

solución fenoltaleína (10 g/l en 95% v/v)

El análisis se efectúa de la siguiente manera:

Preparación de las soluciones de muestra ya sea para análisis colorimétrico o volumétrico de fósforo:

- a) Disolución de aproximadamente 200 mg. (debe conocerse el peso exacto) de Ni-PO depositado en 50 ml. de ácido nítrico concentrado ( $\rho=1.42 \text{ g/cm}^3$ )
- b) Caliente la solución lentamente hasta que la aleación se disuelva, y después hierva hasta que deje de emitir los humos cafes, tenga un extractor de aire o ventilador.
- c) Disuelva cerca de 100 ml. con agua, hierva y añada 25 ml. de la solución de permanganato de sodio.
- d) Hierva por 5 minutos.
- e) Añada por goteo el 2% de nitrito de sodio en solución hasta que el precipitado de dióxido de manganeso se vuelva a disolver.
- f) Hierva por 5 minutos y deje enfriar a temperatura ambiente.
- g) Vierta la solución en un frasco graduado de 250 ml. supla la diferencia con agua y mezcle bien.

A partir de esta solución el contenido de fósforo se puede determinar por métodos volumétrico o fotométrico.

#### Análisis Colorimétrico.

10 ml. de la solución anterior son vertidos en un frasco graduado de 100 ml. añadiendo 25 ml. de agua y 25 ml. de solución de molibdato-Vanadato. La solución se llena hasta la marca con agua y se mezcla bien. Después de 5 minutos la absorción óptica a 420 nm. puede ser leída.

Preparando la curva de calibración.

Se seca (ortofosfato ácido de potasio) ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) por lo menos durante 1 hora a  $115^\circ\text{C}$ .

0.4392 g. son pesados, disueltos en agua y se añade agua hasta completar 1 litro en un frasco graduado (1ml corresponde a 0.1 mg. de fósforo).

35 ml. de la solución molibdato-Vanadato se añade a 2.4, 6.8 y 10 ml. de esta solución respectivamente hasta completar 100 ml. respectivamente, usando frascos graduados para cada uno y fijando así un grupo de estándares de referencia.

La absorción óptica de estas soluciones debe ser medida a 420nm y una curva de calibración será establecida. La cantidad de fósforo podrá ser establecida de acuerdo a esta curva. Paralelamente, deberá efectuarse una prueba de control usando los mismos reactivos pero sin la solución de prueba.

La fracción en peso dada en % podrá ser calculado usando la siguiente fórmula:

$$\text{WP} = \frac{\text{Mp} - \text{Mcontr.} \cdot 2500}{\text{M prueba}}$$

donde:

Wp = peso % de fósforo.

Mp = peso de fósforo (en mg) de la curva de calibración.

Mcontr = peso de fósforo en la prueba de control.

Mprueba = peso de fósforo en la muestra (en mg).

Análisis volumétrico.

- a) Una muestra de 10 ml. de la solución de prueba deberá vertirse en un frasco de 250 ml. y acompletar con agua hasta 100 ml.
- b) Calentar a más de 40 ó 45°C (No menos) y añadir 50 ml. de solución de molibdato de amonio agitando continuamente.
- c) Sellar el frasco, agitar por 10 minutos y dejar reposar 30 minutos filtrando posteriormente la solución a través de papel filtro.
- d) Lavar el frasco y el precipitado en el filtro usando nitrato de potasio al 1% y libre de ácido hasta que los lavados no colo-reen la solución de prueba de 1 ml. de agua + 1 gota de 0.1M de sosa cáustica + 1 gota de solución fenoltaleína (Esto necesita-rá alrededor de 100 ml. de solución de nitrato de potasio).
- e) Colocar el papel filtro con su precipitado en el primer frasco y añada 50 ml. de agua y agite bien.
- f) Añada exactamente 10 ml. de 0.1 M NaOH y continúe agitando hasta que el precipitado se disuelva.
- g) Después añada solución de fenoltaleína en alcohol (indicador colorimétrico), prepare con solución de ácido nítrico 0.1M hasta que el indicador cambie de violeta a incoloro.

El peso en % de fósforo será determinado por la expresión:

$$Wp = \frac{25(VNaOH - VHCl) \times 13.49}{M \text{ muestra}} = \frac{(10 - VHCl) \times 337.25}{M \text{ muestra}}$$

Wp = peso en % de fósforo

M muestra = peso de la muestra en mg.

VNaOH = Volumen de 0.1 M NaOH usado

VHCl = Volumen de 0.1M HCl usado.

Determinación de la composición de capa por análisis especial.

Consumidor y proveedor estarán de acuerdo en una técnica apropiada, ya sea emisión o espectroscopio de absorción atómica para la determinación de níquel, fósforo y rastreo de elementos menores.

En el caso de espectroscopia, se usan las siguientes longitudes de onda:

Ni = 216.89 nm

P = 214.94 nm

#### 3.4.6 POROSIDAD, RESISTENCIA A LA CORROSION

Una prueba de niquelado químico apropiado es el sistema de prueba Kesternich (DIN 50018) usando 0.2 o 2.0 litros de SO<sub>2</sub>. La prueba de rocío de sal no es muy apropiada ya que los tiempos de prueba son muy largos.

La porosidad se puede determinar de acuerdo al ISO 4527 ó NORM C 2550 para depósitos en metales ferrosos, usando la prueba de ferroxil o hirviendo agua o para los sustratos de base de aluminio usando alizarín. Depósitos en aleaciones de cobre pueden probarse usando potasio hexaciano ferrato.

#### 3.4.7. DUCTILIDAD.

La prueba más sencilla para ductilidad del niquelado químico consiste en doblar una lámina de la aleación depositada. Si la franja se rompe al doblar, la ductilidad es inapropiada.

Esta prueba requiere mucha experiencia y dará buenos resultados aunque el baño sea muy viejo.

#### 3.4.8. ESFUERZOS INTERNOS.

Una forma simple para determinar si los depósitos se formaron en un esfuerzo tensil o de compresión se basa en el método de la franja doble diseñada por Kanani. Dos franjas de cobre suave se cubren de un lado solamente, después se unen con los lados sin recubrimiento hacia afuera (Fig. 3.3). Se deposita el niquelado químico por dos horas lo cual resultará en un doblamiento hacia una u otra dirección de acuerdo a la naturaleza del esfuerzo.

La fig. 3.4 nos muestra ejemplos de ambos casos. El par superior muestra esfuerzo de compresión. Baños de tercera generación están dentro de su vida funcional a tres cambios. El par

inferior muestra un esfuerzo tensil relativamente pronunciado, resultado de un baño con concentración muy alta de ortofosfito y sulfato de sodio, después de 4.6 cambios. Ese baño deberá ser desechado.

TABLA 3.1  
 Comparación del valor de pH para un baño determinado  
 usando diferentes métodos de medición

<i>Electro- metric</i>	<i>Macherey- Nagel</i>	<i>Oxyphen 3.9-5.4</i>	<i>Oxyphen 4.0-5.2</i>	<i>Paul Frank 3.6-5.0</i>	<i>Paul Frank 4.8-6.2</i>	<i>Color pHast 4.0-5.7</i>
4.2	4.1	4.5	4.2	3.8	4.8	4.6
4.5	4.6	4.8	4.4	4.1	4.8	4.6
4.7	4.9	4.9	4.4	4.4	4.8	5.1
4.9	5.2	4.9	4.7	4.6	4.8	5.4
5.1	5.5	5.2	4.9	4.8	5.0	5.4
5.3	5.6	5.4	5.2+	5.0+	5.2	5.5
5.5	5.8	5.4+	5.2+	5.0+	5.4	5.6
5.5	*5.8+	*5.4+	*5.2+	*5.0+	*5.4	*5.7

\*Temperature: 88°C, pH-meter - Corning 125

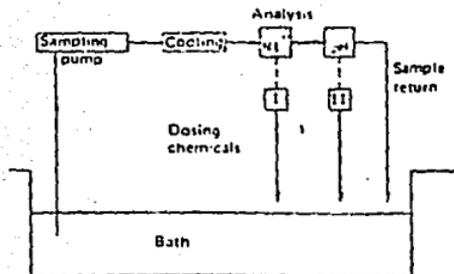


FIG.3.1 Esquema de un controlador de proceso automatizado

Automated analysis of pH, temperature, Ni, hypophosphite, orthophosphite, chloride, sulphate, nitrate, Fe, Cr, Cd, Cu, Pb, etc. in 20 minutes

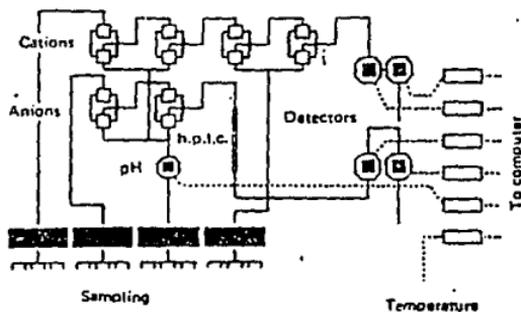


FIG.3.2 Controlador de baño de niquelado químico

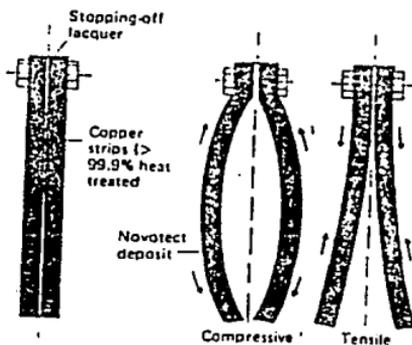


FIG.3.3 Representación esquemática para el método de la franja doble

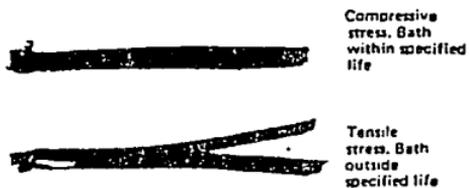


FIG.3.4 Ensamble de franja doble mostrando esfuerzos de tensión y compresión

## CAPITULO IV

### 4. PRE-TRATAMIENTO DE VARIOS MATERIALES

#### 4.1 GENERAL

Las condiciones preparatorias para un acabado metálico eficaz y económicamente efectivo depende grandemente del manejo de los componentes individuales y del uso de los materiales correctos. La extensión a la cual el acabado metálico depende de la calidad de los materiales enviados al taller no se ha tomado en consideración suficientemente. Aunque todos los acabados superficiales tienen un cierto costo, sólo unos pocos son más costosos que el niquelado químico. Antes de decidir en el material para el sustrato, debemos cuestionarnos si al escoger un sustrato más apropiado, podremos ahorrar en las fases de acabado.

Conforme la tecnología de niquelado químico se ha desarrollado especialmente en los últimos años, los usuarios se han vuelto más exigentes, no sólo respecto a la apariencia de los depósitos y su acción protectora contra corrosión sino también las propiedades particulares que se obtienen en piezas con necesidades magnéticas o eléctricas por ejemplo. Cuánto más se demanda de los recubrimientos químicos, también se incrementan los requerimientos de los compuestos químicos y el equipo usado para la deposición.

Todos los procesos de recubrimientos superficiales demandan un alto grado de limpieza superficial, especialmente el niquelado químico y esto se refleja en los requisitos especiales para este proceso.

Dichos requerimientos especiales con frecuencia incluyen varios pasos tediosos pero muy importantes. Ejemplos de algunas secuencias básicas y típicas de limpieza son descritos y mencionados a continuación.

Todos los materiales recibidos por el responsable del tratamiento deben ser considerados como sucios. La manufactura de piezas individuales puede involucrar el uso de aceites o grasas en la fabricación. Operaciones mecánicas pueden resultar en la adherencia de partículas además del polvo y por ejemplo partículas magnéticas pueden adherirse al acero. Además de esta contaminación siempre hay cierto grado de óxido en componentes de hierro o acero, la extensión de éste depende en parte de su historial de proceso y almacenamiento.

Con frecuencia los siguientes tipos de impurezas pueden encontrarse en las superficies:

- Hidrocarburos carbonizados
- Aceites, lubricantes y detergentes
- Agentes separantes (Para moldeados por inyección y piezas vaciadas)
- Oxidos
- Capas pasivas
- Metales ajenos
- SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Pb, MnS
- Fe<sub>3</sub>C

- AlCu
- Residuos de baños de recubrimiento
- Otras especies absorbidas

A esto debemos añadir los defectos superficiales en el material del sustrato tales como:

Grietas, porosidad, inclusiones de cuerpos extraños y características superficiales tales como aquéllas inducidas en el rolado, varias formas de ataque, soldadura en frío, grietas de encogimiento, corrugaciones e inclusiones en piezas vaciadas. Además, falla cristalina y estructura no homogénea en deformaciones.

Para ser apropiado, el pre-tratamiento debe ser capaz de remover estos defectos superficiales y de remover óxidos y las primeras capas atómicas del metal del sustrato mismo. Sólo con tales medidas drásticas puede asegurarse una adhesión buena del depósito y los efectos de contaminación y defectos podrán minimizarse.

La preparación, pre-tratamiento (por ejemplo limpiando, tratando en ácidos, etc) y la activación de metales y no metales para ser cubiertos sin electricidad, emplea métodos muy semejantes a los usados en la electrodeposición de níquel o la deposición química de cobre en no-conductores.

Cada clase de material de sustrato requiere su propia secuencia de pre-tratamiento. Para no causar daño, la selección de los

materiales de sustrato debe ir acompañada con la selección de la secuencia de pre-tratamiento. El éxito de los depósitos de niquelado químico depende de una exitosa secuencia de pre-tratamiento, si ésta es deficiente también el depósito lo será.

Los métodos de pre-tratamiento y los procesos individuales son recomendaciones. Sin embargo en muchos casos, sólo se obtendrán resultados óptimos si se cambian las concentraciones, tiempos de inmersión o temperaturas. Esto requiere de una buena comunicación entre el proveedor de los químicos para el pre-tratamiento y la persona responsable del mismo.

#### 4.2 PRE-TRATAMIENTO DE METALES Y ALEACIONES

##### 4.2.1. ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACION

Aunque existen un amplio rango de opciones de pretratamiento para aceros al carbono, es posible establecer algunas reglas generales. El primer paso es usualmente un pre-lavado con percloroetileno o alguna emulsión limpiadora. En el caso de materiales oxidados, se sigue con una etapa de tratamiento en ácido y un enjuague exhaustivo y secado. Hierros y aceros al carbono usualmente se tratan en ácido clorhídrico o sulfúrico, el primero se usa preferentemente por su rápida acción y su fácil uso a temperatura ambiente. Las temperaturas de tratamiento no deberán exceder los 35°C para restringir los vapores de HCl. Los tiempos varían entre 5 y 15 minutos, dependiendo de la cantidad de óxido presente. Aceros con más de 0.35% de carbono, por ejemplo aceros templados, requieren de atención especial si se desea evitar fragilización por hidrógeno. Para evitar

esta fragilización, los tiempos de tratamiento en ácido se minimizan y después de desengrasar estos aceros, se remueve el óxido con granallado con arena a presión "sand blasting", cepillos de alambre o tratamientos alcalinos. El desengrasado caliente no debe tener una duración muy prolongada o corta, en el caso anterior la adhesión de los recubrimientos químicos sufrirá las consecuencias.

Las siguientes etapas de pre-tratamiento son propuestas después del desengrasado, por ejemplo en el vapor tricloroetileno:

1. Limpieza alcalina (60 a 90°C, 5 a 30 min.)
2. Enjuague (Temperatura ambiente)
3. Limpieza electrolítica (ambiente a 60°C, 2 a 5 min., polaridad invertida, 5 a 10A-dm<sup>2</sup>, 2/3 catódico)
4. Enjuague (temperatura ambiente)
5. Tratamiento en 1:1 HCl o más diluido (30 seg. a 1 min.)
6. Enjuague (temperatura ambiente)
7. Limpieza electrolítica (ambiente a 60°C, 2 a 4 min., 5 a 10 A/dm<sup>2</sup>, anódico).
8. Enjuague ambiente a 80°C
9. Niquelado químico
10. Enjuague (ambiente)
11. Enjuague caliente (80°C)
12. Secado

En caso de aceros muy oxidados, se insertará un tratamiento adicional en HCl a temperatura ambiente, entre los pasos 1 y 2.

El concenso muestra que el desengrasado electrolítico, aún en casos de componentes con una forma complicada es muy importante para la secuencia de limpieza y lleva a depósitos de mejor calidad. Las soluciones de limpieza son alcalinas y basadas en algún hidróxido de sodio, frecuentemente se les añade cianuro.

Como regla, durante dichos pre-tratamientos, no deberán usarse inhibidores, aditivos o agentes humectantes, ya que éstos, si permanecen durante la etapa de niquelado químico, puede resultar en efectos adversos.

Sin embargo, en muchos casos es posible efectuar el pre-tratamiento usando métodos puramente químicos. La siguiente secuencia es adecuada para aceros al carbón:

1. Desengrasado al vapor en tricloroetileno
2. Limpieza alcalina
3. Enjuague caliente
4. Tratamiento en ácido
5. Enjuague frío
6. Repetir del 2 al 5
7. Enjuague caliente
8. Niquelado químico

Debe notarse también que inclusiones de sulfuro de manganeso en ciertos aceros puede conducir a recubrimientos defectuosos.

#### 4.2.2. HIERRO COLADO Y HIERRO GRIS.

El recubrimiento químico de hierro colado está lleno de dificultades y puede dar un alto rango de defectos. Estos se manifiestan en una adhesión pobre de los depósitos o en "excrecencias", algunas de las cuales aparecen solamente después de un tiempo de almacenamiento. El material usado más comunmente en ingeniería es el "hierro colado gris" con un contenido de carbono entre 2 y 4%, principalmente en forma de grafito.

La secuencia de pre-tratamiento para hierro gris comunmente usado es:

1. Limpieza alcalina (80°C, 5 min)
2. Enjuague
3. Limpieza electrolítica anódica (2 a 2 min.)
4. Enjuague
5. Tratamiento (Acido diluido, 10 a 15 seg.)
6. Enjuague
7. Repetir 3 y 4
8. Enjuague
9. Tratamiento en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluido (5 a 10 volumen %, 5 a 10 seg.)
10. Enjuague (Temperatura ambiente o hasta 80°C).
11. Niquelado químico

Cuando la calidad del colado es muy buena, los pasos 7 al 9 pueden ser omitidos.

El trabajo mecánico del hierro gris es de gran importancia antes del tratamiento químico. Además, no deberá ser pulido mecánicamente aunque granallado con arena a presión y tratamientos semejantes son usualmente benéficos.

Como regla, la duración del tratamiento en ácido del hierro gris no debe ser muy prolongado, ya que esto puede conducir a la formación de una capa rica en carbono en la superficie, lo cual reduce la adhesión del recubrimiento.

#### 4.2.3 ACEROS DE ALEACION ALTA, ALEACIONES DE BASE DE NIQUEL.

A la cabeza de estas aleaciones se encuentran los aceros inoxidable como el acero 18/8 cromo-niquel, al 12% cromo, así como otras aleaciones base níquel como el Nicromel, Nimónic, y otros similares.

Los límites inferiores de concentración para aleaciones de elementos tales como níquel, cromo, molibdeno, etc. en aceros a ser tratados como se describe a continuación, no pueden ser determinados específicamente. En caso de tener duda, la aleación debe activarse siempre con una carga de níquel.

Después de desengrasar por ejemplo en vapor de tricloroetileno, la siguiente secuencia es sugerida:

1. Limpieza alcalina (60 a 80°C, 5 a 10 min.)
2. Enjuague (temperatura ambiente)

3. Limpieza electrolítica catódica (temperatura ambiente, 2 a 3 minutos)
4. Enjuague (temperatura ambiente)
5. Activación con carga de níquel (temperatura ambiente, 2 a 6 minutos)
6. Enjuague (entre temperatura ambiente hasta 80°C)
7. Niquelado químico

La composición de la carga de níquel formulada es: 200 a 400 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 75 a 200 ml/l HCl (Densidad 1.16). La densidad de corriente catódica deberá estar entre 2 y 3 A/dm<sup>2</sup>. En casos excepcionales, la pieza puede ser polarizada anódicamente (2 min.) o dejarse a circuito abierto (hasta 10 min) antes de ser polarizada catódicamente por 6 minutos.

Una carga de hierro puede ser igualmente útil a la carga de níquel. Ambas variantes tienen un rango de operación más limitado que va contra un depósito con buena adherencia donde un rango amplio de sustratos son usados, especialmente aquéllos de super aleaciones de base níquel.

El recubrimiento químico de aleaciones cromo-níquel con contenido de molibdeno requieren de un procedimiento de activación para tener una buena adherencia.

#### 4.2.4. COBRE Y ALEACIONES DE COBRE

Como se discutió en la sección 2.2 el cobre se clasifica como un metal no catalítico para deposición química en baños de hipofosfito y la iniciación de la deposición química es por lo tanto usualmente por contacto con un metal más electronegativo, por ejemplo alambre de acero. También se usan mucho en la práctica los siguientes dos métodos:

- a) Catálisis de la superficie de trabajo con cloruro de paladio (0.01 hasta 0.1g/l paladio).
- b) Carga electrolítica de níquel.

El primer método es específicamente útil para activación de trabajos con formas complejas. En este caso, deben cuidarse especialmente los pasos de enjuague frío para prevenir el arrastre de núcleos de paladio al baño químico. Soluciones amoniacales son frecuentemente preferibles para los recubrimientos químicos de piezas activadas, ya que los iones amonio absorben los iones de paladio que se encuentran en la solución.

El método de carga de níquel es especialmente útil para varios tipos de bronce. El método es menos riesgoso desde el punto de vista de impurezas, aunque, debido a las dificultades de distribución metálica surgen problemas con piezas de formas complejas.

Una composición usada con frecuencia es:

Cloruro de níquel  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  24 g/l

Ácido clorhídrico ( $d=1.18$  g/ml) 110 ml/l

Cátodo c.d. 3.5 a 7.5  $\text{A/dm}^2$  por 2 a 4 min.

Otra posibilidad de activación de cobre o sus aleaciones se basa en un tratamiento anódico basado en una solución alcalina de 200 g/l NaOH y 6 g/l  $\text{NaCN}^*$  usando 5 a 11  $\text{A/dm}^2$  por 10 a 30 minutos. Después de un buen enjuague la pieza es tratada en 10% ácido sulfúrico o HCl y después de enjuagar se transfiere inmediatamente al baño de níquelado químico. En general se usa el siguiente tipo de secuencia para el cobre o bronce:

1. Enjuague alcalino (Temperatura ambiente hasta 60°C. 2 a 10 min.)
2. Enjuague (Temperatura ambiente)
3. Limpieza electrolítica catódica (temperatura ambiente hasta 50°C, 2 o 4 min. 2 a 5  $\text{A/dm}^2$ ).
4. Enjuague
5. Tratamiento en ácido sulfúrico al 5% (temperatura ambiente, 60 seg.)
6. Enjuague (temperatura ambiente)
7. Activación con carga de níquel (temperatura ambiente, 1 a 4 min., 2 a 3  $\text{A/dm}^2$ ).
8. Enjuague (temperatura ambiente hasta 80°C)
9. Níquelado químico

Otros procedimientos especiales de activación se han mencionado para el depósito de niquelado químico, como el pre-tratamiento en freón, con solución desengrasadora acuosa y activación ácida.

#### 4.2.5 ALUMINIO Y ALEACIONES DE ALUMINIO

La importancia del aluminio y sus aleaciones como materiales de sustrato para el niquelado químico continúa creciendo, no sólo en términos de publicaciones técnicas o científicas sino también en términos prácticos. Ciertamente, tanto la electrodeposición como el depósito químico de metales sobre aluminio en general ha tomado una creciente importancia ya que ofrece una opción para componentes de peso ligero, buena conductividad térmica y con excelentes propiedades funcionales, tales como:

- Buena resistencia a la corrosión.
- Buena resistencia a la abrasión
- Buena soldabilidad
- Alta dureza
- Buena resistencia al desgaste deslizante, etc.

El aluminio como sustrato provee buena maquinabilidad, y adecuada ductilidad y resistencia. Todas estas propiedades pueden ser modificadas sobre un amplio rango de aleaciones, ya sea por tratamientos térmicos o endurecimiento por trabajo.

Por supuesto hay limitaciones técnicas para el uso del aluminio y sus aleaciones, no todas las aleaciones permiten el depósito de

suficiente adherencia o resistencia a la corrosión cuando usamos el niquelado químico.

Los recubrimientos por niquelado químico de aluminio y sus aleaciones requieren de una secuencia de pre-tratamientos específicas para estos metales, que son muy diferentes de los tipos de pre-tratamientos generales usados para aceros o aleaciones de cobre.

Al centro de las dificultades en la deposición acuosa de metales sobre aluminio o sus aleaciones, se encuentra la elevada afinidad con el oxígeno. El metal frescamente expuesto se cubre rápidamente con una capa de óxido la cual impide la formación de una adhesión de metal con metal en los depósitos.

Debido a esto, virtualmente todas las secuencias de pre-tratamiento para aluminio presentan una característica común, que es la provisión de una capa intermedia con una afinidad al oxígeno menor que el metal mismo. Esta secuencia se describe (Aunque de manera muy simplificada) a continuación:

1. Pre-desengrasado (como sea requerido)
2. Desengrasado a alta temperatura
3. Tratamiento (ácido, alcalino, químico o electrolítico)
4. Formación de una capa de conversión (Oxidación anódica o algún otro proceso)
5. Deposición eléctrica o química de una o más capas.

El desengrasado sirve primeramente para remover contaminantes orgánicos y grasas; el tratamiento (paso 3) es para remover óxidos en el más amplio sentido de la palabra.

El método más popular para formar una capa de conversión es el de grabado de zinc con agua a alta presión, más recientemente conocido como "baño de tratamiento aleante".

El pre-limpiado y limpiado alcalino para remover contaminantes es similar al usado para aceros y aleaciones de cobre. La cuestión si los baños ácidos o alcalinos de "tratamiento aleante" deberán ser usados para remover el óxido puede inclinarse en favor del baño ácido, por dos razones.

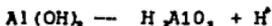
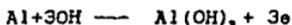
En primer lugar, los "baños" ácidos trabajan mucho más uniformemente en aluminio y sus aleaciones conteniendo metales pesados o con silicio o compuestos fosfóricos mientras que, en segundo lugar, los rangos intrínsecos de desprendimiento de metal son de 3 a 10 veces más bajos y menos dependientes en la concentración de aluminio. La figura 4.1 nos muestra las velocidades de desprendimiento para aleaciones de aluminio en un baño alcalino de Na OH y en un baño ácido (Ni-G 26) que contiene ácido ortofosfórico, ácido nítrico y fluoruros así como otros ácidos orgánicos e inorgánicos. El desprendimiento metálico se muestra en función de las concentraciones de aluminio en la solución. Se pueden apreciar claramente las diferencias a las que nos acabamos de referir.

En el ya bien establecido "baño de tratamiento aleante", usando NaOH, ZnO, FeCl<sub>2</sub>, sal de Rochella y nitrato de sodio, un mecanismo de intercambio conduce a la reacción (muy simplificado):



Para formar un depósito de espesor 500 Å en la superficie de aluminio. Esta capa impermeable de zinc es suficiente para inhibir la formación de óxido en el aluminio que será química o eléctricamente depositado con níquel o cobre, por ejemplo.

Este proceso de intercambio ha sido estudiado con detalle, toma lugar una disolución del aluminio:



Mientras que la deposición catódica de zinc es como sigue:



La reacción global puede escribirse:



Donde los iones de zinc con aluminio forman zinc metálico y iones de aluminio.

En este proceso, la pieza se sumerge en una solución de zincato de sodio donde el aluminio y se disuelve se forma zinc como una película discontinua. Debido a que el zinc es un catalizador para la mayoría de los baños químicos, tiene un efecto benéfico en la deposición de níquel resultando en capas con una mejor adhesión. Al mismo tiempo, el proceso induce un ligero incremento en la aspereza superficial lo cual también mejora la adhesión.

Se han propuesto varios compuestos para las soluciones usadas en el proceso de zinc. Una que es compatible con varias aleaciones de aluminio es:

Hidróxido de sodio	250 a 420 g/l
Oxido de zinc	55 a 70 g/l
Temperatura	20 a 25°C

Tiempos de tratamiento:

Aluminio puro	10 seg.
Aleaciones Al-Si	5 a 10 seg.
Aleaciones Al.-Cu	1 a 5 seg.

Para ciertas aleaciones de alta ductilidad y vaciado, se ha propuesto:

Hidróxido de sodio	252 g/l
Oxido zinc	100 g/l
Cloruro férrico	1 g/l (hexahidratado)

Tartrato de sodio potasio 10 g/l  
Temperatura 25°C  
Tiempo de tratamiento 30 a 60 seg.

También se han recomendado soluciones de zinc más diluidas, para reducir pérdidas por desprendimiento:

Hidróxido de sodio 10 g/l  
Oxido de zinc 5 g/l  
Tartrato de sodio y potasio 500 g/l  
Temperatura 25°C  
Tiempo de tratamiento 2 mins.

Se sugiere que la siguiente formulación da una buena adhesión del depósito:

Sulfato de zinc (heptahidrato) 720 g/l  
Acido Fluorhídrico 35 ml/l  
Temperatura 20 a 25°C  
Tiempo de tratamiento 2 mins.

Una versión ligeramente modificada del baño tipo zelley será:

NaOH 500 g/l  
ZnO 100 g/l  
FeCl<sub>3</sub> 1 g/l  
Sal de Rochelle 10 g/l  
Temperatura 15 a 20°C dependiendo de la aleación de Al

Tiempos de tratamiento 0 a 120 seg. dependiendo de la aleación

En años recientes, se ha mejorado el proceso de zinc en dos direcciones. En la primera, en vez de depositar una capa de zinc puro, se forma una aleación en base a zinc. Esto provee una mejor resistencia contra oxidación química y electromecánica de esta capa que es extremadamente delgada y también resulta en una reducida contaminación de zinc en el baño químico.

En segundo lugar, dichos depósitos extienden el rango de aleaciones de aluminio que pueden ser tratados en el baño de níquel químico y hacen el proceso menos susceptible a fallas, dichos recubrimientos pueden ser más delgados y más uniformes teniendo además una mejor adhesión.

El segundo componente para el baño de "aleación de zinc" puede ser cobre, níquel o hierro, mientras que la proporción de zinc en la capa extremadamente delgada (0.5  $\mu$ m) es alrededor de 70% (peso) en otros trabajos se mencionan aleaciones de Cu - Ni con un contenido de solamente 50% (peso) de zinc.

Estos baños de "aleación de zinc" son sumamente alcalinos. Como las soluciones de zinc antiguas, y usualmente contienen cianuro.

Los procesos basados en la formación de una capa intermedia deníquel no se han encontrado de utilidad excepto en algunas situa-

ciones limitadas. Procesos para el recubrimiento directo de aluminio y sus aleaciones en soluciones neutras o ligeramente alcalinas han sido descritas por varios autores, aunque su desarrollo está aún en una etapa temprana.

En términos de desarrollos técnicos actuales una secuencia típica de pre-tratamiento para Al 99.5 AlMg 3, GAl Mg3, AlMg Si1, AlMg 5 Si, Al Mg 4.5 Mn 0.8, Al Mg Si Pb y otras aleaciones:

1. Desengrasado caliente (60°C, 5 a 10 mins.)
2. Enjuague (Temperatura ambiente)
3. Baño ácido (50°C, 1 min.)
4. Enjuague
5. Enjuague de flujo.
6. "Baño de tratamiento aleante" (Temperatura ambiente, 1 min)
7. Enjuague
8. Enjuague de flujo o desprendimiento del depósito aleante en HNO
9. Repetir del 3 al 8
10. Niquelado químico.

Por alguna razón se usan diferentes temperaturas para AlCuMgPb ó AlCuBiPb, mientras que para aleaciones de alto silicio como G Al Si 12, GAl Si 7 Cu3, GAl Si 6 Cu4 y GAl Si 5Mg., el baño de pre-tratamiento en ácido debe modificarse. Con frecuencia enjuagues intermedios de ácido nítrico son útiles para remover la capa inicial de zinc.

#### 4.2.6 METALES Y ALEACIONES DE USO MENOS COMUN

Metales y aleaciones que no se usan comunmente como sustratos para el niquelado químico incluyen al titanio y sus aleaciones, piezas de zinc, molibdeno, tungsteno, plomo y sus aleaciones, latón y plata. Para deposición en magnesio se a propuesto:

1. Desengrasado (80°C, 30 mins.)
2. Enjuague (Temperatura ambiente)
3. Baño de tratamiento (190 g/l  $\text{CrO}_3$  + 25g/l  $\text{FeCl}_3$  + 5g/lFK (agente humectante por 3 mins.)
4. Enjuague (temperatura ambiente)
5. Activación
6. Enjuague (Temperatura ambiente)
7. Baño de tratamiento de zinc
8. Enjuague (Frio)
9. Recubrimiento con Cianuro de cobre
10. Enjuague (Frio)
11. Carga activadora de niquel
12. Enjuague (Frio)
13. Niquelado químico.

La formulación propuesta para el recubrimiento de la aleación MnAl3Zn1 es:

Acido Fluorhídrico HF 50%	7 ml/l
Hidroxicarbonato de niquel $\text{NiCO}_3\cdot 3\text{Ni(OH)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10g/l
Hipofosfito de sodio	20g/l

Citrato de sodio	10g/l
Fluoruro de potasio	10g/l
pH	6.5
Temperatura	79°C

La velocidad de deposición de níquel fue 15  $\mu\text{m/h}$  dando un depósito de níquel de dureza uniforme con un acabado semibrillante obteniendo una buena adhesión sobre la superficie de magnesio. No hubo evidencia de ataque en el metal de sustrato.

Dos formulaciones más se han publicado:

sulfato heptahidratado de níquel	30 g/l
hipofosfito de sodio	25 g/l
Hidrógeno fluoruro de amonio	15 g/l
pH (usando NaOH)	8
Temperatura	60° a 70°C
Velocidad de deposición	104 $\mu\text{m/h}$

No se dieron detalles respecto al uso práctico de estos baños.

Más recientemente se ha descrito un recubrimiento con buena adherencia para MgZnAl 6 a 9. También se llenó una patente para el proceso de protección de magnesio y sus aleaciones con níquelado químico. Esta recomienda un ácido nítrico y "baño aleante" HF así como la adición de HF en la solución del níquelado químico. Sin especificarse el proceso de pre-tratamiento para aleaciones de

magnesio, el uso de niquelado químico y sus ventajas, han sido descritas en algunas publicaciones científicas.

También se han publicado algunos detalles acerca de la deposición química sobre berilio.

El titanio es un metal de densidad cercana a la del aluminio, mientras que su resistencia y resistencia a la corrosión es similar a la del acero inoxidable y en alguna forma superior. Estas propiedades han conducido a su amplia propagación en ciertas áreas tecnológicas. El metal es recubierto con niquelado químico para mejorar algunas de sus propiedades superficiales como la resistencia a la abrasión, provisión de un superficie soldable y mejoramiento de su apariencia, etc...

La superficie del titanio está permanentemente cubierta de una película de óxido con un espesor entre 50 a 200 Å, como en el aluminio esta capa impide la adhesión de los recubrimientos metálicos depositados. Si se remueve, esta película vuelve a crecer rápidamente, con la implicación de que un recubrimiento intermedio se hace necesario (de metal, hidruro o fluoruro) si deseamos un recubrimiento con buena adhesión.

El siguiente procedimiento se ha sugerido para sustratos de titanio:

1. Desengrasado a vapor en tricloroetileno
2. Granallado (aluminia malla 220 a 4 bar)

3. Enjuague (temperatura ambiente)
4. "Baño Caliente" (400 g/l  $\text{HNO}_3$ +5g/lHF, 5 min)
5. Enjuague (temperatura ambiente)
6. Activación
7. Enjuague
8. Niquelado químico

Una proposición alternativa es aplicar un "baño aleante" sobre el titanio con una mezcla de ácido de HF+HNO<sub>3</sub>, después del desengrasado, para activarlo en un ácido mezclado, y electrodepositar cromo, "baño aleante", activar con una carga de níquel antes del niquelado químico. Un buen número de otros procesos y soluciones para recubrir titanio se han publicado.

El zinc es resistente a la corrosión en el rango de pH neutral o ligeramente alcalino como un resultado de las densas y adherentes películas de óxidos, óxidos hidratados y carbonatos básicos que se forman en la superficie. Estas capas imparten a las piezas vaciadas de zinc una pasivación potencial de -0.3 a -0.1 V.

En esta escala el electrodo potencial para una pieza de zinc recién colado podría ser -0.76V, bajo condiciones más severas, especialmente en ácidos, se hacen necesarios recubrimientos protectores, ya sea metálicos o no metálicos. Una posibilidad que se ha desarrollado en años recientes es el uso de niquelado químico.

Como es bien sabido, zinc es uno de los metales que impiden su deposición química, pero a pesar de ello, se han encontrado medios

que permiten que el proceso se lleve a cabo en este metal y sus aleaciones. Después de tratamiento mecánico (esmerilado, pulido, etc) se ha propuesto la siguiente secuencia:

1. Limpiado
2. Enjuague
3. Desengrasado
4. Enjuague
5. Activación
6. Enjuague
7. Niquelado químico

Una formulación para desengrasado de colado (Z410 en DIN 1743) tiene la siguiente composición:

fosfato trisódico	8 g/l
tetraborato de sodio	15 g/l
Carbonato de sodio (calcinado)	10 g/l
Agente humectante (Sandozin NI)	0.8 a 1.0 g/l
Temperatura	40° a 80°C
pH	alrededor de 10

Se ha sugerido que el niquelado químico se efectúe en un baño alcalino el cual es relativamente insensible a los iones de zinc y una capa anterior de cianuro de cobre se aplica con frecuencia en estos casos.

En cuanto al niquelado químico sobre molibdeno, tungsteno, plata, latón y aleaciones de plomo se han publicado, también se ha publicado información concerniente al molibdeno, tungsteno, uranio, vanadio y zirconio pero no se detallarán en el presente trabajo.

#### 4.3 PRE-TRATAMIENTO DE NO CONDUCTORES

##### 4.3.1 PLÁSTICOS

Los plásticos han sido recubiertos por un cuarto de siglo al menos. Plásticos altamente polimerizados no conductores requieren un tratamiento especial involucrando ataque químico, activación y recubrimiento químico para poder hacer sus superficies eléctricamente conductoras.

Sobre los primeros 10 años del período en cuestión, alrededor de 1,000 patentes fueron registradas, cerca de 400 de éstas son relacionadas con niquelado químico y toda esta literatura provee el apoyo para este tema. Se han publicado numerosos libros relacionados con el niquelado químico, estos consideran con cierto detalle el pre-tratamiento de plásticos anterior a la deposición química de níquel o cobre. Publicaciones más recientes discuten lo último en tecnología y los desarrollos más recientes así como el recubrimiento en materiales nuevos.

Los plásticos más apropiados para el metalizado incluyen ABS, ABS/PC, PPO, PP modificado resinas epóxicas, poliimidos, poliámidas, polisulfonas, poliésteros, y otros. Aunque las secuencias de pre-

tratamiento son específicas al polímero en cuestión, la siguiente es típica:

1. Limpiado
2. Preparado
3. Ataque químico
4. Neutralizado acondicionado
5. Activación
6. Reducción
7. Metalizado químico

Un enjuague (no indicado) es necesario después de cada fase mencionada. Para los metalizados más importantes de plásticos como ABS se han desarrollado procesos continuos y automatizados.

Las fases más importantes en el pre-tratamiento son el limpieza, preparación de la pieza y liberación de esfuerzos de los polímeros. La acción del ataque químico es usualmente una mezcla de ácido crónico-sulfúrico.

En adición a la adhesión por anclado mecánico, se ha mostrado que un enlace químico VanderWalls existe también así como una interacción basada en energías de superficie.

Una composición típica del ataque químico con ácido cromo-sulfúrico podría ser:

Tipo 1: 5 a 16 g/l  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Tipo 2: La misma que 1 con ácido fosfórico añadido

El ataque químico es la clave para la formación de depósitos adherentes. Ya que los plásticos son aislantes eléctricos y no tratables directamente en níquelado o cobrizado químico, su superficie debe ser activada. Por esto se entiende la generación de núcleos (principalmente de un metal noble) a través del cual el proceso de metalización química será iniciado.

Detalles de esta activación han sido ya publicadas. Para el procesado en gran cantidad, se usa con frecuencia una activación de cloruro y nitrato de plata, paladio o cloruro de oro como se muestra en la secuencia de reacción simplificada:



Todos los procesos modernos de activación son diseñados para uso continuo y se basan en activación con paladio coloidal o ionogénico. Entre los mejores de éstos, está la activación alcalina, usada ampliamente en las placas de circuitos impresos donde ofrece muchas ventajas. Una de estas se muestra en la fig. 4.2. La cubierta de paladio está indicada en función del tiempo, de activación. A es la activación Sn-Pd (proceso en gran cantidad), B es una fuerte activación de ácido sulfúrico + Pd, C es una activación alcalina de Pd, D es activación y ataque químico combinados y E es una activación con un complejo de Pd o un coloide de Pd, a un pH menor a 1. Se puede ver que la cubierta superficial es mayor con Pd

en el caso de la activación alcalina (c) lo cual, traducido a la práctica, implica una mayor confiabilidad del proceso.

El niquelado químico de plásticos activados se efectúa usualmente empleando baños de hipofosfito neutrales o alcalinos. En ciertos casos se usan también baños de borohidruro alcalino o también a veces soluciones de hipofosfito ácido entre los 60° y 70°C.

#### 4.3.2 CERAMICOS, VIDRIO, CUARZO

En vista de las grandes diferencias entre los tres tipos de material, y entre cada una de estas clasificaciones, sólo se harán algunos comentarios generales referentes al pre-tratamiento de estos materiales para el niquelado químico.

El pre-tratamiento es muy similar al metalizado de plásticos:

1. Limpiado
2. Ataque químico
3. Activación
4. Aceleración
5. Niquelado químico

Para el niquelado químico del cerámico AlN (Nitruro de Aluminio), un material basado en alúmina, se recomienda:

1. Limpiado ultrasónico en etanol (10 min)
2. Ataque químico en NaOH (hasta 80 min)

3. Activación en HS-101B
4. Aceleración en ADP-101 (ambos son productos Hitachi)
5. Niquelado químico en un baño:
  - 0.1 M Sulfato de níquel
  - 0.15 mol hipofosfito de sodio
  - 0.2 M  $C_2H_3(OH)(COONa)_2 \cdot 2H_2O$
  - 0.5 M Sulfato de amonio

Un pre-tratamiento similar se ha descrito para el cuarzo. Vidrio y ciertos tipos de cerámicos y se basa en una mezcla de 120 ml/l  $H_2SO_4$ , 120ml. de HF y 60 g/l de trióxido de cromo o 40 ml/l HF y 18 g/l de fluoruro de amonio.

Para el niquelado químico en vidrio es recomendable una mezcla en base de acetato de níquel hipofosfito e hidrazina.

El recubrimiento para el sustrato de cerámicos "porta-chip" usa un proceso de Tungsteno. Este es normalmente exitoso en una mezcla de molibdeno/manganeso o usando tungsteno en impresión de pantalla. La pasta de tungsteno debe calentarse a 1600°C. Después de esto se aplica el niquelado químico, preferentemente Ni-B.

Cerámicos basados en alúmina pueden también ser metalizados directamente con cobrizado químico.

También se han descrito una serie de pasos para recubrir varios cermets basados en Mo-Mn-Si ó W-Mn-Si.

Para vidrio es recomendable la activación con ácido clorhídrico y cloruro de paladio, también así para cerámicos y varios materiales semiconductores. Antes de usar un baño ácido de hipofosfito de níquel, un sumergido previo en hipofosfito de sodio (30 g/l a 23°C) se ha encontrado que es muy bueno.

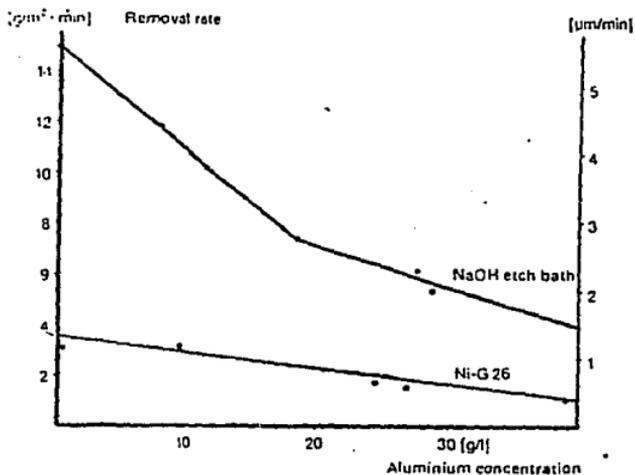


FIG.4.1 Vel. de removimiento de metal en dos baños de tratamiento químico. Baño ácido (Ni-G26), baño alcalino (NaOH)

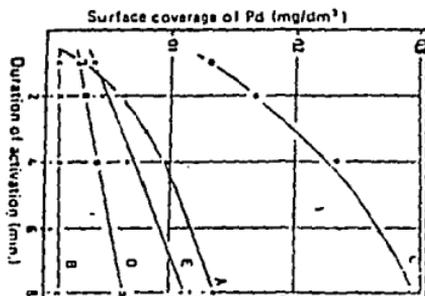


FIG.4.2 Dependencia del recubrimiento superficial con paladio contra el tiempo de activación para varios sistemas

## CAPITULO V

### 5. POST-TRATAMIENTO DE DEPOSITOS DE NIQUELADO QUIMICO

#### 5.1 GENERAL

En la mayoría de los casos, los depósitos obtenidos por niquelado químico no están sujetos a ningún tratamiento posterior aparte de las etapas acostumbradas de enjuague y secado.

En este capítulo se consideran algunos post-tratamientos térmicos, por ejemplo, cromado, procesos de sellado en soluciones conteniendo aceites u otras sustancias orgánicas o, finalmente recubrimientos de algún otro material.

Las razones principales para efectuar un post-tratamiento son:

- Eliminar cualquier fragilización por hidrógeno en el metal base
- Incrementar la dureza o resistencia abrasiva del depósito
- Incrementar la adhesión del depósito en el caso de ciertos sustratos:

Otras razones serán:

- Incrementar resistencia a la corrosión temporal o "deslustrado"
- Mejorar las propiedades de ciertos recubrimientos duplex, tales como niquelado químico y cromo duro que tienen ciertas propiedades deseables.

Se estima que, actualmente, sólo un 10% de los depósitos de níquelado químico están sujetos a post-tratamientos. Esta cifra es muy probable que se vea incrementada, especialmente cuando aparezcan nuevas aplicaciones, por ejemplo en la industria automotriz.

## 5.2 TRATAMIENTO TERMICO POSTERIOR

Deben distinguirse dos tipos diferentes de tratamiento térmico para depósitos de níquelado químico. En el primero, el tratamiento se efectúa a temperaturas más bajas que aquéllas donde se observan transformaciones dependientes del tiempo.

De acuerdo a investigaciones estas temperaturas están entre el rango de 250° a 290°C para tiempos de tratamiento desde unas cuantas horas hasta 24 horas. Las temperaturas de tratamiento debajo de estos valores se conocen como "recocido" de baja temperatura.

Si, por otra parte, el níquelado químico recibe tratamiento a temperaturas superiores, se presentan cambios estructurales. Los depósitos cristalizan y se forman varios compuestos intermetálicos a partir de los sistemas Ni-P y Ni-B. Hay también, en algunos casos un incremento en el tamaño de grano. Las temperaturas más usadas comúnmente están entre 320° a 500°, con tiempos de tratamiento entre 1 y 8 horas.

### 5.2.1 TRATAMIENTOS TERMICOS A TEMPERATURAS ALREDEDOR DE 200°C

Hay muy poca evidencia concreta que pueda probar que los tratamientos térmicos alrededor de 200°C mejoren la adherencia del depósito. Aunque este tipo de tratamiento es específicamente mencionado en el DIN 50966, la evidencia para la mejoría en la adherencia está restringida para sustratos de aluminio y cobre. Varios trabajos mostraron que el tratamiento térmico de 1.5 horas en el rango de 190° a 210°C incrementó la adherencia del niquelado químico sobre aluminio. En el caso del niquelado químico sobre acero, los coeficientes de difusión son tan pequeños que no pueden obtenerse ningún incremento en la adherencia.

El tratamiento térmico alrededor de 200°C no trae consigo cambios significativos en las propiedades del depósito. Especialmente respecto a la dureza y resistencia a la corrosión de depósitos altos en fósforo. Adelante mencionamos ciertas excepciones respecto a esta generalización.

Se puede observar en la Fig. 5.1 que a 180°C no hay cambio en la dureza para Ni-P o Ni-B en los depósitos, (con un  $\pm 7\%$  de certeza en la medición). A 250° se puede ver un incremento importante en la dureza para depósitos de Ni-B.

Investigaciones mostradas en la Fig. 5.2 nos dicen que para temperaturas de 190°C, no hay cambio en la dureza de depósitos "Kanigen" y lo mismo fue reportado para depósitos tratados a 200°C.

Cuando el contenido de fósforo del depósito se toma en cuenta, la situación cambia. Con depósitos bajos en fósforo, éstos incrementaron su dureza después de ser tratados a 200°C. Como se muestra en la Fig. 5.3, el tratamiento de depósitos de Ni-P (2.8%) por más de 2 días incrementan su dureza en 200 unidades Vickers o en 100 unidades en el caso de Ni-P(6 .8 a 7.1%). Depósitos altos en fósforo no mostraron cambio en su dureza.

Existe acuerdo en lo concerniente a la minimización de la fragilización por hidrógeno del sustrato mediante tratamiento térmico cuando las superficies no tienen un depósito de gran espesor. Para evitar el agrietamiento en depósitos de niquelado químico sobre aceros, causada por fragilización por hidrógeno se recomienda un tratamiento térmico a  $190 \pm 15^\circ\text{C}$  por 3 a 23h; cuando se trata de aceros de alta resistencia y baja aleación teniendo un valor  $R_m$  entre 1250 a 1450N/mm<sup>2</sup>.

#### 5.2.2 TRATAMIENTOS TERMICOS A TEMPERATURAS SUPERIORES A 280°C

Los tratamientos térmicos de depósitos de niquelado químico entre 280° a 600°C son un medio excelente para mejorar la resistencia a la abrasión y otras características de los depósitos de Ni-P y Ni-B.

Uno de los hechos más conocidos es que al tratar dichos depósitos alrededor de 400°C por 1 h., su dureza se incrementará de entre 500 o 600 hasta 1000 o 1100 HV.

Se han hecho infinidad de estudios en relación al incremento de la dureza en relación al tiempo y temperatura del tratamiento térmico, y podemos decir con certeza que la dureza es la propiedad que se ha estudiado más para depósitos de niquelado químico.

Los incrementos de dureza en depósitos de Ni-P o Ni-B que siguen al tratamiento térmico van en contraste con el comportamiento de los electrodepósitos de níquel. Los electrodepósitos mate y brillante de níquel normalmente se vuelven más suaves en unos 100 HV, después de ser tratados térmicamente de 300 a 400°C de 1 hasta 10 h.

Sin embargo el Ni-P electrodepositado, se comporta como su análogo depositado químicamente.

Los depósitos tratados en el rango entre 350° y 450°C muestran la misma dependencia de la dureza con la temperatura, sin importar el contenido de fósforo. La Fig. 5.4 muestra la dependencia de la microdureza "knoop" contra la temperatura para tratamientos térmicos de una hora (entre los límites de exactitud, puede tomarse como igual a la microdureza "Vickers"). La línea gruesa es trazada a partir de valores de depósitos "Kanigen" (baño de segunda generación con 7 a 9% peso de fósforo en el depósito) mientras que los puntos se relacionan a dos diferentes depósitos de sistemas de tercera generación con 11 a 12% peso de fósforo en el depósito. Los valores de dureza más altos son los resultantes a 400°C de tratamiento térmico por 1 h.

Si por ejemplo, el tratamiento dura sólo 15 min. o si dura 24 hrs., entonces el máximo se encontrará a temperaturas diferentes. Para 15 min. será 450°C, mientras que para 24 hrs. es 350°C. Estos resultados se obtuvieron en un baño de segunda generación con 7 a 9% de P en los depósitos pero son similares a aquéllos encontrados para depósitos con % de fósforo más elevados.

Una vez que se usan temperaturas de tratamiento superiores a 450°C, el efecto de la concentración de fósforo en el depósito se vuelve pronunciado nuevamente. Los depósitos con un alto contenido de fósforo parecen alcanzar sus valores máximos de dureza justo después de 15 min (alrededor de 850 HK 0.1). Los depósitos con un contenido medio de fósforo muestran un máximo menos pronunciado después de 1 hora, para obtener 760 HK 0.1, mientras que los depósitos bajos en fósforo a esta temperatura se vuelven más blandos en lugar de endurecerse conforme se incrementa el tiempo. Supuestamente en este último caso, dominan el crecimiento de grano y los efectos de recuperación. Esto conduce a tamaños de grano más grandes y un esfuerzo interno reducido, mientras que el efecto de dureza en el componente intermetálico es muy pequeño para influenciar el valor global de dureza.

Los depósitos de níquel-boro se comportan similarmente a los del tipo níquel-fósforo, ya que los primeros son normalmente depositados con una dureza alrededor de 600 a 700 HV 0.1, son por lo tanto más duros que sus análogos de Ni-P, y el incremento en dureza como resultado del tratamiento térmico es de cierta forma menor que el de Ni-P.

La Fig. 5.5 muestra la dependencia de la microdureza Vickers para Ni-B respecto a la temperatura del tratamiento térmico para 15 min. La dureza máxima se encuentra a 400°C. Para tratamientos térmicos a otras temperaturas, los depósitos de Ni-B muestran el siguiente comportamiento:

- |              |   |
|--------------|---|
| hasta 200°C  | No hay incremento importante en la dureza   |
| 300° a 400°C | Se pueden alcanzar valores de hasta 1200 HV 0.1 después de 1 o 2 hrs.   |
| 500°C        | Disminución de la dureza con tiempos de tratamiento mayores a 15 min. Dureza máxima alrededor de 10 min = 1200 HV 0.1 |

Cuando los depósitos de Ni-B son tratados térmicamente por períodos largos a bajas temperaturas (200° a 300°C), se pueden obtener valores de dureza muy elevados. Para temperaturas de tratamiento hasta 150°C, los efectos de dureza oscilan desde un incremento inicial muy rápido de 800 HV 0.1 hasta un valor de 1000 HV 0.1. Entre 200° a 300°C, la dureza crece de forma oscilatoria de un valor inicial obtenido rápidamente  $1100 \pm 100$  HV 0.1 hasta 1800 a 2000 HV 0.1. Aparte de ciertos compuestos electrodepositados, éstos son los valores de dureza más altos que puedan encontrarse en cualquier proceso de deposición metálica acuosa. Entre 350° a 600°C da un incremento inicial de dureza de  $850 \pm 100$  HV 0.1, la cual cae hasta alrededor de 150 a 200 HV 0.1 conforme se incrementa la temperatura del tratamiento.

Así como los valores de dureza dependen grandemente del tratamiento térmico usado, también la resistencia al desgaste y abrasión del niquelado químico dependen del mismo. Algunos antiguos estudios contribuyen al entendimiento de la resistencia al desgaste del niquelado químico.

Mediciones de las razones de desgaste para los recubrimientos de niquelado químico se basan principalmente en la pérdida de peso con un abrasivo usando discos CS-10, o con discos H-10, ya sea usando rodamientos, el probador Falex, un aparejo de placa y rodillo, o el aparato de perno en disco clásico o modificado.

Todos estos estudios nos conducen a concluir que los depósitos de Ni-P o Ni-B tratados térmicamente tienen una mejor resistencia al desgaste que los mismos depósitos sin tratamiento.

En la Fig. 5.6 se muestra un montaje típico para el desgaste abrasivo, la razón de desgaste está dada en pérdida de peso (mg) por 1000 revoluciones contra la temperatura de tratamiento. El tiempo de tratamiento fue de 1 hora y los recubrimientos usados fueron del tipo "Novotect" Ni-P (11%). Se nota que la razón de desgaste para los recubrimientos depositados de aquellos tratados térmicamente hasta 200°C es alrededor de 20 mg/1000 revoluciones, este valor cae a mayores temperaturas de tratamiento térmico, hasta 8 mg/1000 revoluciones. Los recubrimientos más duros (1h a 400°C) tienen un rango de desgaste de 12 mg/1000 revoluciones.

Resultados similares fueron reportados por algunos otros autores y éstos se muestran en la Fig. 5.7. Debe reconocerse que los rangos de desgaste reportados están en cierta extensión dados en función del número total de revoluciones. En este trabajo también se encontró que los recubrimientos sin tratamientos térmicos y los tratados hasta 200°C mostraron razones de desgaste alrededor de 25 a 30 mg/1000 revoluciones, mientras que los tratados entre 300° a 400°C redujeron su valor a 17 mg/1000 revoluciones.

En otras pruebas, se reportaron valores más pequeños, alrededor de un factor 2, aunque el radio de razones de desgaste de muestras sin tratamiento térmico y las muestras tratadas fue básicamente el mismo que se encontró en otros trabajos. Las muestras tratadas térmicamente mostraron cerca de la mitad de la razón de desgaste que las muestras sin tratamiento. Esto se ve en la Fig. 5.8, todas las piezas sin tratamiento o aquellas con un tratamiento térmico mínimo (HV de 550 a 780) caen dentro de la franja, mientras que las muestras tratadas térmicamente, con dureza en el rango HV = 620 a 1000 caen dentro de una categoría completamente distinta, con una razón de desgaste de 5 mg/1000 revoluciones, más o menos independiente de su dureza. Como se notó anteriormente, la dureza y la razón de desgaste son dos propiedades separadas que, aunque frecuentemente se relacionan entre sí, no tiene que ser así necesariamente.

Un entendimiento mucho mejor se obtendrá cuando las razones de desgaste se vinculan con los mecanismos de desgaste, por ejemplo al usar el tribómetro universal.

La Fig. 5.9 muestra un tribómetro de perno en disco como el usado en el Instituto de Investigaciones de Materiales en Berlín, para simulación de desgaste adhesivo y desgaste corrosivo. Este equipo permite la medición de los coeficientes de fricción, así como también las razones de desgaste (razones de desgaste lineales, volúmenes de desgaste, masas, valores K o valores Z) ya sea en aire, en vacío (para simular condiciones de desgaste adhesivo) o atmósferas ligeramente agresivas de gas para simular desgaste corrosivo.

Las razones de desgaste medidas en este tipo de aparato difieren entre el perno y disco, aún cuando los dos son del mismo material o recubiertos de igual manera. Las razones de desgaste son más altas en el perno, ya que éste está sujeto a una carga mayor. El equipo permite toda clase de combinaciones de materiales (o tratamientos de estos) que pueden ser probados con conclusiones válidas para aplicaciones prácticas. A continuación discutimos los resultados para depósitos ricos en fósforo.

La Fig. 5.10 muestra resultados de pruebas en desgaste adhesivo de muestras de niquelado químico sin tratamiento térmico; la misma muestra con tratamiento térmico de 1 hora a 400°C y a 600°C. La distancia total recorrido fue 1000m, con caras de contacto iguales a la superficie del disco. El desgaste se hizo logarítmico.

Dos conclusiones emergen claramente:

- El desgaste del perno es alrededor de 10 veces mayor al del disco.

- A mayor temperatura de tratamiento térmico, mayor resistencia al desgaste.

No se encontró desgaste en los discos tratados térmicamente a 600°C.

Los resultados bajo condiciones de desgaste corrosivo son muy similares a los de desgaste adhesivo mostrados en la Fig. 5.10. De hecho, en este caso los discos tratados a 400°C no mostraron pérdidas por desgaste.

Resultados similares fueron obtenidos al usar un probador de desgaste Falex. Se encontró también que la geometría del aparato de prueba afectó fuertemente los resultados. Todos los pares de superficies de contacto en los que la superficie del perno estaba sin tratamiento (designado con la clave AD) mostraron grandes razones de desgaste. El uso de un perno tratado térmicamente con bloques sin o con tratamiento dió resultados más atractivos. Los mejores resultados (es decir razones de desgaste más bajas) se encontraron cuando tanto el perno como el bloque fueron tratados térmicamente a 600°C.

Otros autores reportan una tendencia de los recubrimientos de níquelado químico sin tratamiento a sufrir desgaste adhesivo mientras que un tratamiento térmico de 1 hora a 400°C virtualmente elimina este problema.

En adición a los estudios hechos usando el ensayo abrasivo Taber, algunos reportes recientes relacionan al desgaste usando

aparatos como el mostrado en la Fig. 5.11. El comportamiento de desgaste puede ser estudiado usando papel abrasivo basado en pedernal, una forma mineral del óxido de aluminio corundum o carburo de silicio contra el niquelado químico. En contraste con la Fig. 5.10 la razón de desgaste se hace lineal. Los resultados muestran que respecto a la pérdida por desgaste abrasivo contra aún el más suave de los abrasivos (pedernal), el tratamiento térmico resulta en una mejorada resistencia.

Como se confirmó posteriormente aún los depósitos más duros de Ni-P fueron muy pobres en este tipo de prueba, en comparación con el cromado que resiste bien.

Respecto a la ductilidad del niquelado químico tratado térmicamente vemos que las piezas tratadas son menos dúctiles que las piezas sin tratamiento térmico. Los recubrimientos más duros son aquéllos con la más baja deformabilidad plástica o elástica. De cualquier modo, los tratamientos térmicos entre 500° y 600°C causan menor pérdida en ductilidad que si usáramos tratamientos térmicos a 400°C.

Tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 280°C conducen a una reducción en la resistencia química o a la corrosión, lo cual es muy marcado en algunos casos. Aunque casi todos están de acuerdo en esto, sin embargo existe muy poca información técnica que pueda respaldarlo, y hay algunas personas que sostienen el argumento contrario, es decir, que el tratamiento térmico mejora la resistencia a la corrosión. Esto último, es probablemente correcto para

ciertos líquidos corrosivos, especialmente ácidos. Pero no sería muy sabio dar cualquier definición general.

De acuerdo a algunas investigaciones la resistencia a la corrosión de recubrimientos a partir de baños de citrato, ya sea antes o después de tratamiento térmico, depende de la calidad de dichos depósitos y la extensión de la pasivación de la superficie. En estos, la resistencia a la corrosión está grandemente determinada por la extensión de defectos en la estructura del depósito.

Cuando sea posible, es deseable un tratamiento térmico a la temperatura más alta posible, 600°C si puede hacerse. Entre mayor sea la resistencia a la corrosión del depósito sin tratar, mayor es la posibilidad de tener un efecto adverso con el tratamiento térmico. Además, mientras que los depósitos de niquelado químico bajos en contenido de fósforo o boro son menos sensibles a este respecto, el tratamiento térmico de un depósito Ni-P a 400°C con alto contenido de fósforo, conduce a una reducción significativa de su resistencia a la corrosión. La Fig. 5.12 muestra la resistencia a la corrosión de un depósito Ni-P (12%) con espesor de 30µm sobre acero en una prueba Kesternich (DIN50018) con 0.2 a 2.0 litros de  $S_0$  en función de la temperatura del tratamiento térmico durante un período de 1 hora. Se ve que el tratamiento térmico superior a 320°C conduce a una menor resistencia a la corrosión. Muestras tratadas entre 350° a 400°C poseen la resistencia a la corrosión más pobre aunque esto es todavía mejor que aquéllos de baño de niquelado químico de segunda generación. Para tratamientos térmicos superiores a 500°C, hay muy pequeña o nula degradación de la resistencia a

la corrosión en comparación a la misma muestra sin tratar térmicamente.

De acuerdo a algunos autores la resistencia a la corrosión de depósitos de niquelado químico altos en fósforo es incrementada significativamente con tratamiento térmico alrededor de 650°C entre 10 a 100 horas. Esto se explica en términos de la formación de Ni<sub>3</sub> con islas de níquel que están completamente rodeadas por el NiP que es mucho más resistente, y también por la formación de una zona de difusión de Fe-Ni.

El tratamiento térmico del niquelado químico se efectúa en un horno. A temperaturas menores a 250°C, se encontrará poco "deslustre". Entre 250° a 700°C se requiere una atmósfera reductora. Mezclas de Nitrógeno-Hidrógeno o gas inerte son satisfactorias para esto. Por encima de estas temperaturas hay un severo peligro de "deslustre" y se requiere de una purga rigurosa con gas inerte o un tratamiento en vacío.

Las películas "deslustradas", en los recubrimientos de niquelado químico son algo desagradables, aunque de ninguna manera son detractoras de las propiedades funcionales del depósito. Hasta esta fecha, no se han encontrado medios satisfactorios para removerlas completamente a través de métodos químicos.

### 5.3 POST-TRATAMIENTO QUIMICO

En general los depósitos de niquelado químico no necesitan post-tratamiento químico en términos de pasivación, cromado o sellado.

Algunas veces, el niquelado químico es tratado después del enjuague, en ácido crómico fuertemente diluido o en una solución conteniendo alguna pintura soluble en agua o algún material similar. Ejemplos de esto pueden ser aceites "Parkerol", productos basados en aceites minerales con adición de inhibidores de corrosión orgánicos, retardantes de deslustre, aditivos hidrofóbicos o ceras tipo "Cerax". Las "Cerax" son dispersiones de cera líquida en solventes orgánicos alifáticos con inhibidores de corrosión y otros químicos. Estos pueden ser aplicados ya sea por inmersión o rocío. Hay diferentes opiniones en cuanto a la validez de dichos post-tratamientos. Probablemente, sirven para proveer protección adicional, aunque temporal, contra el deslustre para las calidades de depósito aleado más pobres.

De una importancia posiblemente mayor podría ser la formación de recubrimientos de conversión por inmersión en ácido nítrico diluido. Dadas las condiciones correctas, se formará una capa negra con buena adhesión y con buena absorción óptica y características emisivas. Dichos recubrimientos poseen una relación de alrededor de 6 y son por ello muy apropiados para absorción solar selectiva.

#### 5.4 RECUBRIMIENTO DE ORO Y CROMO Y ESTANADO DE DEPOSITOS DE NIQUELADO QUIMICO.

Ya que los depósitos de níquelado químico son eléctricamente conductivos, no hay problema con la electrodeposición de cromo, oro, estaño u otro recubrimiento metálico. Trabajando en base a esto, normalmente no hay necesidad de ningún tratamiento intermedio con excepción de un enjuague. En el caso de superficies níqueladas secas, el proceso implica desengrasarlas y aplicar una carga de níquel "Watts". Normalmente las piezas a ser recubiertas son puestas en circuito abierto por unos minutos en el baño de carga de níquel y después se le pasa corriente durante 2 a 10 minutos.

Para evitar "parches" de cromo, se ha encontrado útil la activación anódica en una solución fluor-boro (20 seg., 1 A/dm<sup>2</sup>). Las densidades de corriente y tiempos de inmersión deben mantenerse bajos para evitar "sobre-aleación" que puede conducir a superficies "nublosas". Se recomienda un desengrasado alcalino caliente, "ataque" anódico en ácido sulfúrico (5 seg., 3.5 v), seguido por un tratamiento catódico por 30 seg. a 4.0V con activación subsecuente en una carga activadora de níquel caliente.

El recubrimiento de cromo duro para níquelado químico es una tecnología muy prometedora. Aparte del debate que existe entre níquelado químico y cromo duro, están surgiendo desarrollos interesantes de níquelado químico + cromo. Las primeras indicaciones son que dichos sistemas duplex ofrecen al mismo tiempo excelente resis-

tencia a la corrosión y también un amplio rango de protección contra el desgaste.

La activación del níquelado químico con fósforo para su electrodeposición con estaño, estaño-plomo u oro debe efectuarse a temperatura ambiente con tratamiento de ácido sulfúrico al 2%, o con la misma solución a 55°C, o en una solución conteniendo fluoruro a temperatura ambiente. Los mejores resultados se encontraron con un tratamiento catódico en ácido sulfúrico a 55°C o con un tratamiento catódico a esta misma temperatura en una solución conteniendo iones de fluoruro.

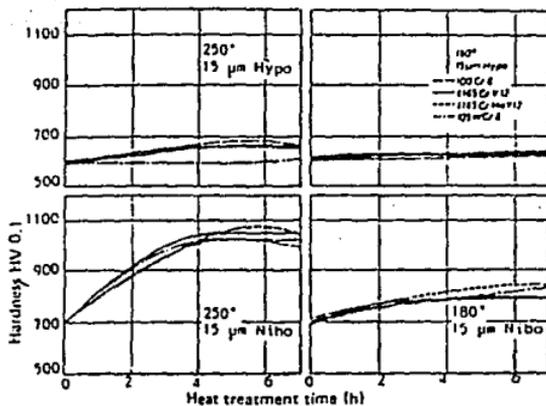


FIG.5.1 Dependencia de la dureza contra tiempos de tratamiento térmico a baja temperatura

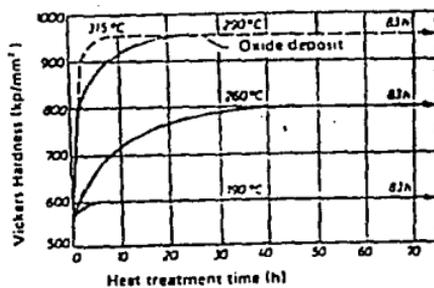


FIG.5.2 Dependencia de la dureza Vickers sobre la temp. y duración del tratamiento térmico

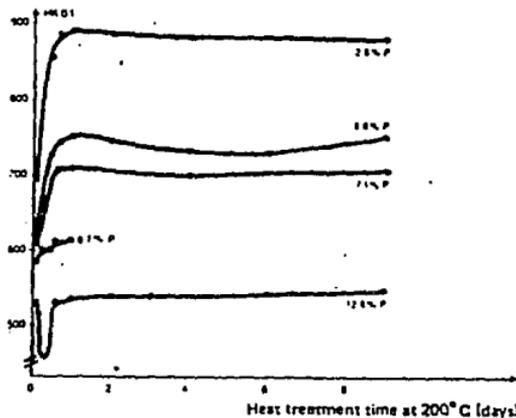


FIG.5.3 Dependencia de la dureza en función del contenido de fósforo y el tiempo de tratamiento a 200°C

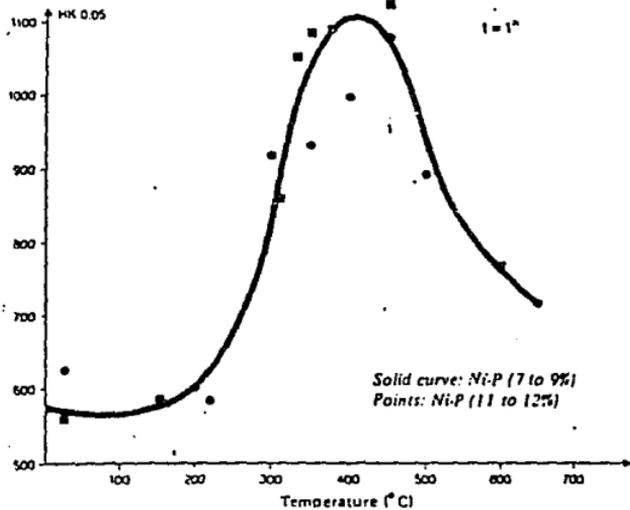


FIG.5.4 Dureza Micro-Knoop para depósitos de Ni-P con tratamiento térmico

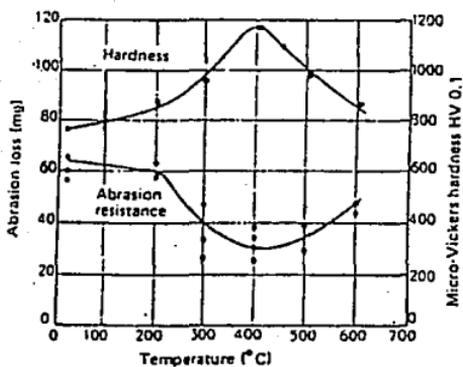


FIG.5.5 Dureza y resistencia a la abrasión para un depósito de Ni-B(5%) en función del tratamiento térmico

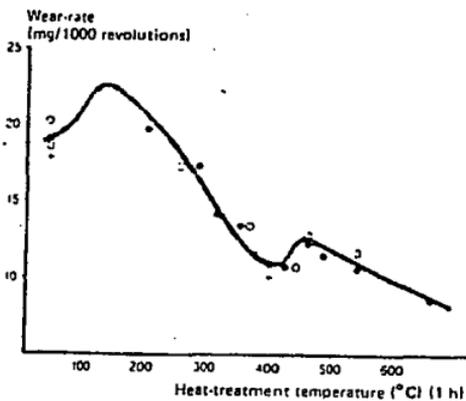


FIG.5.6 Desgaste para un Ni-P(11%) en función de la temperatura del tratamiento térmico

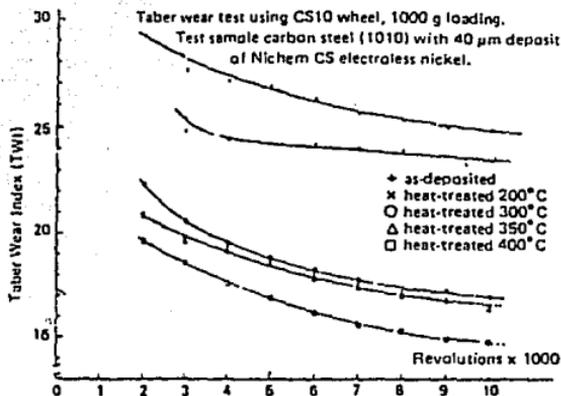


FIG.5.7 Desgaste para depósitos de Ni-P(10%) con tratamiento térmico en función del número de revoluciones

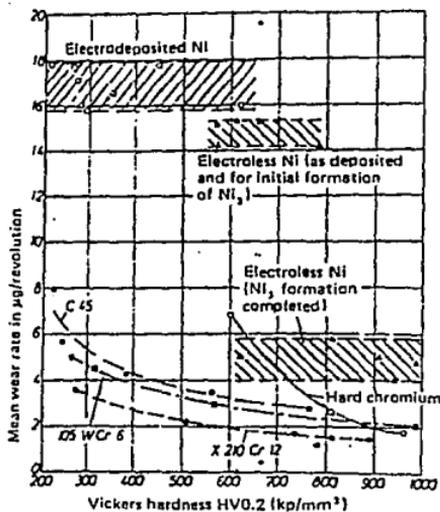


FIG.5.8 Desgaste de depósitos de Ni-P con y sin tratamiento térmico en función de la micro dureza Vickers

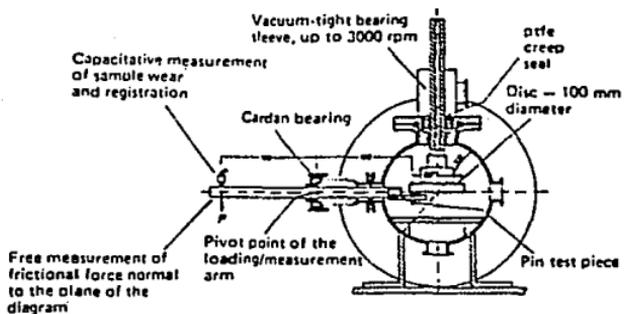


FIG.5.9 Tribómetro universal para simulación de desgaste adhesivo y desgaste corrosivo

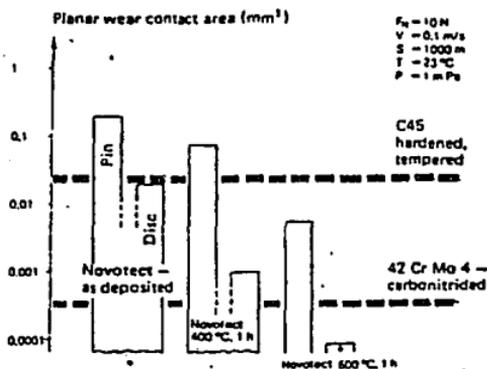


FIG.5.10 Resultados del desgaste adhesivo para depósitos de Ni-P(12%) con y sin tratamiento térmico

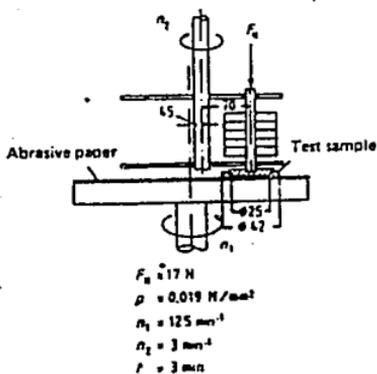


FIG.5.11 Tribómetro para pruebas de desgaste por penetración

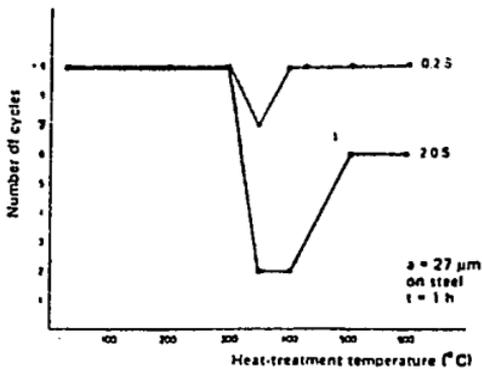


FIG.5.12 Resistencia a la corrosión para Ni-P(12%) con tratamiento térmico

## CAPITULO VI

### 6. TRATAMIENTO Y DESECHO DE LOS BAÑOS DENIQUELADO QUIMICO

#### 6.1 GENERAL

La deposición química sobre sustratos metálicos o no metálicos requiere un gran número de procesos en baños diversos, en los cuales la pieza se somete a varias soluciones. Casi en todos los casos, la pieza debe ser enjuagada meticulosamente antes de pasarse a la siguiente solución. En algunos casos, las soluciones de los diferentes procesos ya no pueden ser usados ni regeneradas. en dichos casos éstas deben ser desechadas.

Debido a todas las diferentes soluciones involucradas desde el limpiado inicial hasta las etapas finales de post-tratamiento, no es posible tratar individualmente con el desecho de cada una de estas soluciones.

Las soluciones más simples son aquéllas usadas para desengrasas normales, limpiado y tratamiento, excepto en los casos donde contienen aditivos especiales (por ejemplo complejantes). Para ácidos simples o alcalinos sin un contenido metálico elevado una neutralización será suficiente en la mayoría de los casos. Dicha neutralización con frecuencia se puede hacer al menos parcialmente mezclando varias corrientes de fluidos, y en este caso sólo pequeños volúmenes de ácido o bases serán necesarios para la neutralización.

Raras veces se puede efectuar un tratamiento tan sencillo. La mayoría de las corrientes de flujo, así como los concentrados a

desechar, contienen no sólo ácidos o alcalis sino también metales pesados y con frecuencia otros químicos también. Se puede concluir que no es permitido en ninguna parte el simple desecho de estas soluciones en ríos o sistemas de drenaje. Los ácidos o alcalis deben ser neutralizados hasta un punto donde el pH se encuentre dentro de los límites especificados, normalmente es entre 7.0 y 8.5.

La neutralización en sí misma no es suficiente para asegurar un desecho sin contaminación. Soluciones activadores y sensibilizantes, y sobre todo los baños químicos que contienen metales pesados (frecuentemente en altas concentraciones), deben ser tratados hasta que estén casi libres de metales no excediendo los niveles del orden mg/litro. Esto se logra principalmente instalando un sistema de filtración.

Desafortunadamente, los métodos simples y directos para precipitación de metales raramente son apropiados para los baños de niquelado químico ya que las soluciones contienen complejantes para impedir la precipitación de los metales.

La cuestión de los complejantes es uno de los problemas más difíciles para las tecnologías de tratamientos para desecho actualmente. Los complejantes se usan en electrodeposición (baños sin cianuro), baños de desengrasado y en la regeneración de baños químicos en donde casi sin excepción contienen cantidades substanciales de dichos compuestos. La desintegración de dichos compuestos es casi imposible. No se pueden hacer reglas de aplicación universal sino que debe tomarse cada caso individualmente. Lo que si es

de vital importancia para planear tecnologías de tratamiento, es el mantener contacto con las compañías proveedoras de las diferentes soluciones.

Este contacto es importante no sólo debido a que los complejantes presentes en los baños de recubrimiento enlazan los metales pesados presentes en la formulación del baño, sino que además, una vez que pasan la planta de tratamiento, pueden complejar otros metales pesados presentes en fluidos provenientes de los baños de tratamiento o baños de electrodepositado no tóxicos.

Cuando en la planta manufacturera, se juntan afluentes de otros procesos con las corrientes del baño de niquelado químico y sus procesos, se recomienda fuertemente que estos últimos reciban un tratamiento inicial, y como regla general se puede decir que sólo después de esto se pueden mezclar las dos corrientes, una vez que los metales pesados han sido removidos del fluido proveniente del baño de niquelado químico y ya no se encuentran en forma disuelta ni suspendida.

En ciertos casos (cada vez menos) donde el fluido del proceso de niquelado químico constituye solamente una pequeña fracción del volumen total del fluido de desecho, puede añadirse a la corriente mayor después que ésta ha sido completamente tratada, para que el efecto de dilución resultante logre el mínimo requerido de concentración de metales pesados. Cada vez más, las leyes y reglamentos reducen el límite permisible de los líquidos de descarga en cuanto a las concentraciones de especies marcadas pero también tomando en

cuenta la masa de especies tóxicas en la misma descarga. Respecto a este último, se puede ver que la disolución ya no puede ser una opción válida de tratamiento.

En otros casos no hay otra alternativa para los tratamientos especiales y esto puede involucrar dificultades considerables y costos añadidos. El diálogo con las compañías proveedoras y las autoridades del sistema de drenaje se hace esencial en estos casos. Podemos decir que el desecho de fluidos es uno de los puntos más débiles del níquelado químico. Al instalar una planta de proceso químico, el tratamiento de los fluidos de desecho debe ser parte integral de la planeación previa y no debe relegarse como un problema a ser resuelto posteriormente pues podrían presentarse sorpresas desagradables.

Estudios recientes tratan ampliamente el tema de los fluidos en la industria de acabados metálicos y la cuestión del reciclado, resumiendo los requisitos legales para los países más industrializados. Los tipos de fluidos son clasificados y se discuten los problemas relacionados con los complejantes considerando también los efectos dañinos de los diferentes tipos de fluidos.

## 6.2 DESECHO DE BAÑOS DE NIQUELADO QUIMICO

Como se describe en el capítulo 2, la vida de todo baño de níquelado químico está limitada a un número relativamente bajo de regeneraciones. En consecuencia, el desecho de dichos baños ocurra a

intervalos regulares y frecuentes, ya que un baño muy viejo dará como resultado una deposición lenta y calidad de depósito muy pobre.

Un baño de niquelado químico con hipofosfito gastado contiene entre 2 y 6 g/l de níquel, 10 a 30 g/l de hipofosfito, hasta 200 g/l de ortofosfito, 5 a 40 g/l de ácidos orgánicos, cantidades de sulfato de sodio y amonía, así como un número de productos de descomposición, compuestos que han sido arrastrados, así como adiciones de metales pesados hasta 100 ppm.

En que manera pueden desecharse mejor estas soluciones, dependerá de su composición en algunos baños, ya sea ácidos o alcalinos, el níquel puede ser precipitado como el hidróxido. En general los métodos líquidos para el desecho del baño gastado consisten de dos etapas. En la primera el níquel es precipitado y en la segunda, los ácidos orgánicos son oxidados.

De acuerdo a algunas investigaciones el níquel y fósforo pueden ser removidos con un proceso de 3 etapas. Inicialmente se precipita la mayor parte del níquel añadiendo una solución caliza rebajada. Después se añade permanganato de potasio para oxidar el hipofosfito y ortofosfito con el ortofosfato. Al menos algunos de los ácidos orgánicos presentes son oxidados de igual manera con este tratamiento y son destruidos. La etapa final es adición de cal nuevamente con lo cual se precipita el fósforo y el níquel residual.

Al igual que en los procesos de electrodeposición, la regla general respecto al tratamiento de los fluidos del sistema de

niquelado químico es primeramente evitar o minimizar los problemas intrínsecos, y después considerar los medios para su tratamiento. En línea con esta filosofía, el primer objetivo es prolongar lo más posible la vida de las soluciones en el proceso por medio de controles automáticos del mismo, o usando métodos de regeneración físico-química. De la misma manera, usando métodos de enjuague apropiados (reciclado del agua).

También se usan ampliamente métodos de desecho de baños de niquelado químico por combustión, como se mencionó en la sección 6.1, éste es un tópico que debe ser discutido con el proveedor.

### 6.3 FLUIDOS DE LOS TANQUES DE ENJUAGUE

Ya que las concentraciones de níquel en los baños químicos son relativamente bajas, el uso de un enjuague apropiado, por ejemplo usando sistemas de inmersión y rociado, pueden conducir a una concentración muy baja de níquel en las etapas finales de enjuague ( $[Ni^{2+}]$  menor de 1 mg/l). Además el uso de tanques de enjuague de poco volumen ha probado ser de gran utilidad y pueden ser utilizados para reponer las pérdidas de agua causadas por evaporación ocurrida en los procesos de niquelado químico operando a altas temperaturas. Hace falta resaltar que dichos tanques de enjuague deben usar solamente agua destilada.

## CAPITULO VII

### 7. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA PLANTA

#### 7.1 GENERAL

Las plantas y equipo requerido para la deposición química de níquel son muy diversas. Las hay desde un tanque de vidrio refractario sentado sobre una plancha eléctrica para calentar el baño, pasando por el sistema de línea de tanques operados manualmente, hasta las plantas completamente automáticas controladas por un microprocesador y con todos los implementos necesarios.

Los métodos de operación también pueden diferir grandemente, pero es posible hacer una clasificación primaria de acuerdo a los medios usados para recargar las soluciones y el uso de métodos continuo o intermitente.

Los procesos pueden clasificarse de otra forma, de acuerdo a las plantas que usan rejillas, barriles u otros métodos para el recubrimiento de grandes cantidades de piezas.

En procesos operando por método discontinuo, la adición de níquel, agentes reductores, y estabilizadores se efectúa periódicamente durante la deposición, hasta mantener las concentraciones en los niveles prescritos. El resultado es que hay una pérdida lenta de dichos elementos seguido por un incremento muy rápido después de que son añadidos. La consecuencia es que las velocidades de deposición crecen y decrecen con cierta regularidad y, esto puede conducir a cambios en la estructura depositada de níquel que es laminar por

naturaleza. Dichas capas alternativas poseen diferentes propiedades físicas y químicas.

Donde se usa la regeneración por método continuo de los químicos, las concentraciones de todos los elementos importantes y del pH se mantienen a un nivel constante.

La constancia en la regeneración por dosificación continua se refleja en velocidades de deposición constantes con sus propiedades también constantes además de permitir un uso más eficiente de los químicos añadidos. Este tipo de operación es de especial ventaja para gran cantidad de piezas a ser tratadas y para deposición pesada. Los procesos continuos son más económicos que los discontinuos, aunque sus costos de capital son más elevados. De cualquier forma, ambos métodos pueden ser usados para obtener recubrimientos de buena calidad.

Los procesos totalmente automáticos son aquellos con un control de proceso completamente ininterrumpido incluyendo control de la circulación de electrolito, control y ajuste de los parámetros de deposición con procesos automáticos para reabastecer las soluciones de la composición y remover los desperdicios sólidos.

Dicha planta se instaló por primera vez en 1952, en una planta de Chicago, para traer a la producción el sistema "Kanigen" (Katalytic Nickel Generation) desarrollado en los laboratorios de la misma compañía.

De acuerdo a estándares generales la mayoría de las plantas "Kanigen" operan en volúmenes alrededor de 0.8 a 35 m<sup>3</sup>/h que corresponden a una velocidad de deposición de níquel entre 0.3 a 13 Kg/h, o la deposición de una capa con espesor de 2.5  $\mu$ m sobre un área superficial entre 1.6 a 60 m<sup>2</sup>/h.

En el sistema "kanigen", la solución química se enfría fuera del tanque de níquelado a 70° ó 75°C, se regenera, filtra y se regresa al tanque de níquelado. La ventaja de esta temperatura relativamente baja es que raramente se presenta la descomposición espontánea del hipofosfito al tiempo de su reabastecimiento. El proceso también requiere de una agitación vigorosa para evitar sobrecalentamiento localizado, el cual también puede causar la descomposición instantánea del hipofosfito.

La Fig. 7.1 muestra esquemáticamente una planta "Kanigen" operada continuamente. Los elementos principales además de las etapas de pre y post-tratamiento son el tanque de deposición, bombas para circulación e intercambiadores de calor, y controlador de proceso de operación continua lo cual permite que la solución sea reabastecida sin interrupción.

Otra planta de operación continua muy conocida es la unidad "DurniCost". No se conoce mucho de los detalles del proceso excepto que dicho baño opera en base a un pH de valor neutral para formar depósitos con un 8 a 10.5% en peso de contenido de fósforo. De acuerdo a la información de los fabricantes, la temperatura óptima del baño es 85°C alcanzando una velocidad de deposición

35µm/h. Otra ventaja de este diseño es que no se necesitan intercambiadores de calor ya que los reabastecimientos se pueden hacer a la temperatura del baño. Esto indica que el baño necesita ser especialmente estabilizado para prevenir la descomposición espontánea del hipofosfito. El control del proceso se basa en sensores para temperatura, pH, concentraciones de níquel e hipofosfito, concentración del estabilizador, etc., todos estos enlazados al controlador del proceso el cual a su vez se enlaza a los calentadores del baño y las unidades regeneradoras.

La unidad aceptará componentes de hasta 2,500 mm de longitud, 1200mm de ancho y 700mm de altura, y con el uso de accesorios especiales se pueden recubrir piezas aún más grandes.

El proceso "Nibodur" también se efectúa en plantas construidas especialmente para dicho sistema. En Alemania ya no existen plantas grandes de proceso "Nibodur" por ello no se conoce ahora mucho sobre ellas.

## 7.2 PLANTAS DE NIQUELADO QUIMICO

Como se indicó en la sección 7.1. las plantas de níquelado químico varían mucho en tamaño. Una gran parte de la mayoría de las plantas está dedicada al pre-tratamiento y esto puede incluir más de 20 etapas individuales.

Las plantas de niquelado químico para el recubrimiento de componentes no-conductores de aluminio o cobre pueden también ser muy pequeñas o extremadamente grandes.

Como se ha indicado en varias secciones de este trabajo, las plantas de niquelado químico deben caracterizarse por su extremada limpieza. La calidad del trabajo producido en estas plantas está relacionado en gran medida con la limpieza mantenida en los tanques y que éstos sean libres de impurezas, varios contaminantes así como partículas en suspensión. Esto se cumple especialmente para sistemas de niquelado químico de tercera generación.

A través de muchos años de operación a gran escala, el uso del sistema de doble tanque ha comprobado su gran utilidad. El método de trabajo es como sigue:

Se tienen dos tanques igualmente equipados, los cuales pueden ser usados alternativamente. Por decir algo, mientras la deposición química se efectúa en el tanque 1, en el tanque 2 puede haber una substancia removedora con alrededor de 30% de ácido nítrico con el fin de remover los residuos de níquel de las paredes del tanque. La misma solución también sirve para pasivar las unidades de calefacción de acero inoxidable lo cual previene la deposición de níquel sobre los mismos. Para disolver los núcleos de níquel atrapados en tuberías, bombas o filtros, se circula esta solución continuamente. La forma más simple de remover las impurezas de níquel de las bolsas de los filtros es dejando dichas bolsas a remojar en esta solución removedora.

La recomendación común es rotar el uso de estos tanques todos los días. Se debe tener cuidado de que se mantenga un volumen superior a 25% de ácido nítrico, de no ser así, hay riesgo de que las superficies de acero inoxidable no estén suficientemente pasivadas. Ya que el tanque del removedor es colocado por encima de los tanques de trabajo, la solución puede ser alimentada por gravedad al tanque que se necesite. El tiempo de vida para estas soluciones removedoras en una planta bien usada deberá ser alrededor de 4 semanas.

Cada tanque debe ser exhaustivamente enjuagado con agua antes de usarse, ya sea para recubrimientos o para la solución removedora. Se acostumbre con frecuencia añadir un poco de amonía al último enjuague después de haber usado removedor en el tanque.

Trabajando sobre estas observaciones, es muy probable que se mantenga una operación limpia. Los residuos de níquel que puedan causar problemas al incrustarse en el recubrimiento pueden ser removidos de manera que no causen inconvenientes. Dichos sistemas darán muchos años de operación satisfactoria.

Al usar ácido nítrico, una substancia dañina para la salud, debe tenerse cuidado de no exceder las concentraciones máximas permisibles para el lugar de trabajo. Esto es especialmente importante respecto al dióxido de nitrógeno. Por esta razón, cada tanque de níquelado químico debe contar con un extractor de aire.

Los materiales para la construcción del tanque son comunmente de acero inoxidable o polipropileno. La selección de los materiales para la fabricación de los tanques no se puede hacer a la ligera. Los baños químicos son operados con frecuencia cerca del punto de ebullición y son muy sensibles a los contaminantes. Se deduce que el material para la construcción del tanque debe ser capaz de alcanzar estos objetivos sobre períodos extensos. Tales materiales también deben ser capaces de resistir el ataque de ácido nítrico, el uso del cual se discutió en esta sección. Otros materiales usados en la construcción de tanques y planta en general incluyen, vidrio, cerámicas pulidas (porcelana) y algunos plásticos. Los revestimientos se pueden hacer con esmalte porcelanizado, plásticos o, en algunos casos con pinturas poliméricas. La selección de los materiales es en gran medida una función del tamaño de la planta, los parámetros de operación y factores de construcción e ingeniería.

Vidrio es el material preferido para contenedores de alrededor de hasta 50 litros. Cuando se usan tipos especiales de vidrio no hay riesgo de que exista deposición de níquel en las paredes para baños de borohidruro, aún sin tomar medidas preventivas especiales. Una desventaja del vidrio es, que en algunos casos, pequeños orificios o grietas en la superficie pueden actuar como centros de nucleación con deposición química de níquel en estos puntos. Es lo mismo para tanques de cerámicos o aquellos con revestimiento de esmalte porcelanizado. Para baños con alta contenido de fluoruro, de mayoría de los materiales de base sílica son inapropiados.

Para tanques de capacidades pequeñas hasta moderadas, puede usarse plástico como material de construcción (contrariamente a usarse para revestimientos). Dichos plásticos, sin embargo, no deben contener plastificadores, rellenos u otros materiales ya que todos éstos serán parcialmente afectados por las soluciones usadas. Por la misma razón es prudente exponer las superficies de plástico nuevas a una solución de sosa diluída a unos 50° o 60°C. De la multitud de plásticos usados en la actualidad, sólo algunos de los más resistentes al calor han probado ser apropiados. Estos incluyen PVC, polipropileno, fluorcarbonos, y resinas fenol-formaldeidas. En algunos casos se usan pinturas (esmaltes) con base de resinas epóxicas, acrilatos y aún hule. Estas se aplican en 5 o 6 capas aplicadas con brocha sobre acero cuidadosamente limpiado. Para limpiado de tanques de plástico, debe evitarse el uso de agentes limpiadores "abrasivos" ya que los rayones causados por éstos aumentan el riesgo de deposición metálica sobre las paredes del tanque.

Una desventaja del plástico es su pobre conductividad térmica (cuando se usa calentamiento indirecto) mientras que la desventaja de pinturas y similares es su pobre adhesión sobre el acero inoxidable.

En grandes plantas de operación continua, los tanques y reservas son casi invariablemente de acero inoxidable. Con el fin de evitar la deposición de níquelado químico sobre las superficies, toda la planta (tanques, reservas, bombas, tubería) es pasivada químicamente antes de ser usada y se efectúa a través de la circula-

ción de un ácido oxidante apropiado, y durante la operación subsecuente, es protegida anódicamente para mantener su estado pasivo. Se han encontrado grados específicos de acero inoxidable (Cr-Ni) que son apropiados para dichas construcciones.

Se han publicado artículos que describen en detalle la protección anódica del acero inoxidable y hay unidades disponibles comercialmente como el "protektostat" que sirven para este fin específicamente. Dichas unidades pueden proteger no solamente el tanque sino también las tuberías de acero inoxidable.

### 7.3 EQUIPO E INSTRUMENTACION

Para mantener la temperatura de operación correcta en el baño de niquelado químico, puede usarse calentamiento directo o indirecto. Aunque el calentamiento eléctrico es el más usado comúnmente, también es de uso popular el calentamiento por vapor o gas. La forma más común de calentamiento eléctrico es el de bayonetas sumergidas las cuales tienen una capa protectora de silicón, acero inoxidable o esmalte porcelanizado. La desventaja de éstos es que inducen sobrecalentamiento local. Esto se puede evitar con una agitación eficiente.

Para obtener un equilibrio de temperatura rápidamente, se hace necesario contar con una agitación eficiente con propela o usando aire inyectado. Las superficies sumergidas de dichas propelas deben ser recubiertas con plástico, y las resinas fenólicas son apropiadas

para este fin. El aire inyectado debe estar completamente libre de aceites.

Las bombas, incluidas las de filtrado, usadas para la circulación de la solución de recubrimiento, son hechas generalmente de acero inoxidable o plástico. Se pueden obtener bombas diseñadas especialmente para estos fines en las casas proveedoras para acabados metálicos.

La filtración es una parte vital de la operación de níquelado químico ya sea de sistema continuo o discontinuo. Los volúmenes pequeños se pueden filtrar eficazmente usando filtros de papel, tela de polipropileno o vidrio poroso. Para cantidades grandes, se acostumbra usar filtros de acero inoxidable poroso, vidrio, cerámica o plástico.

Una solución muy favorecida es usar bolsas filtradoras de plástico con un entretejido de 1 a 5  $\mu$ m las cuales pueden cambiarse rápidamente usando conectores de soldado rápido.

Con frecuencia se hace necesario recubrir piezas pequeñas y éstas se pueden colocar en rejillas perforadas, o contenedores similares hechos de plásticos resistentes a altas temperaturas y a veces reforzados con fibra de vidrio. Sin embargo, el acero inoxidable es el material más recomendable. En este caso, se requiere de una pasivación química. En la práctica, las piezas pequeñas requieren de movimiento ya sea con sacudido o agitación.

Para el recubrimiento químico de las piezas más pequeñas como aquéllas usadas en la industria electrónica el recubrimiento vibratorio es muy recomendable, se han reportado excelentes resultados obtenidos al usar canastas redondas de diseño especial.

Para estas piezas muy pequeñas el uso de barriles giratorios es quizás mejor. Aparte de las ventajas económicas, también se elimina el riesgo de tener áreas no recubiertas donde dos partes son adyacentes. A continuación se describe el recubrimiento de piezas pequeñas en un barril convencional hecho de material "Lucite". El baño se calienta con tubos de vapor o usando unidades eléctricas de grafito. El tiempo de giro del barril es alrededor de 30 min. en el cual se forma un recubrimiento con espesor de 5  $\mu$ m. El autor hace notar que los barriles proveen un medio eficaz para forzar la solución de recubrimiento a través de pasajes reducidos que se forman en la masa de piezas a ser recubiertas, resultando en depósitos más ligeros y brillantes. Se recomienda un secado detallado de dichas piezas.

Dos documentos más recientes examinan en detalle el recubrimiento en grandes cantidades de piezas pequeñas. Una planta descrita en estos documentos tiene una capacidad de recubrimiento con niquelado químico de un área superficial de 11,200 m<sup>2</sup> por turno.

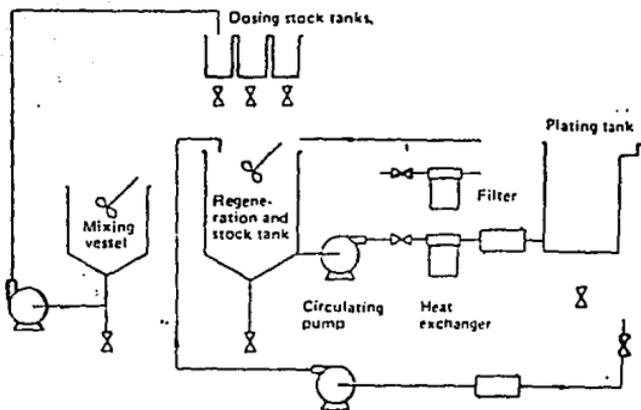


FIG.7.1 Esquema de una planta completamente automatizada

## CAPITULO VIII

### 8. COSTOS DE DEPOSICION CON NIQUELADO QUIMICO

#### 8.1 GENERAL

No es posible, en un trabajo como éste, proveer gran detalle del costo total involucrado para cada planta. En este capítulo simplemente identificaremos algunos elementos del costo del proceso.

Los costos de niquelado químico varían mucho, dependiendo si se analizan desde el punto de vista de la casa proveedora (manufacturador y/o distribuidor de soluciones, plantas, etc.), el depositante (planta recubridora) o el consumidor del producto terminado.

Lo que entenderemos aquí por costo es el dinero requerido para producir la pieza en cuestión. Esto podrá ser un litro de solución para niquelado químico en un caso, mientras que en otro caso, puede ser el costo de un recubrimiento de 50  $\mu\text{m}$  de espesor al Ni-P(12%) sobre un componente de aluminio. Es importante reconcer que en realidad no tenemos simplemente los costos de proceso sino también hay otros factores, inclusive un valor pre-determinado de utilidades.

Fijar el precio resulta bastante complicado y depende en parte de la situación general del mercado. Los costos de producción podrán obtenerse después de un proceso completo de evaluación, tomando en cuenta a la competencia y lo que el mercado puede absorber, también en términos del valor agregado del producto.

Para los depósitos de níquelado químico, los costos son, casi sin excepción, determinados por el total de los costos considerados o usando algún proceso de estimación de costos.

Al igual que en muchos aspectos de la vida cotidiana, los recubrimientos más baratos no necesariamente nos darán el mejor valor. La calidad implica ciertos costos añadidos y esto se reflejará en el precio del producto.

En las siguientes tres secciones, ofrecemos algunos comentarios respecto a los baños de níquelado químico, los depósitos y los costos totales. Ya que los costos dependen en gran manera de la compañía en cuestión, su localización y la rama de la industria a la cual pertenece, además de los niveles de salarios y costos de materia prima, todos los valores mencionados aquí deben tomarse como un ejemplo y nada más.

## 8.2 COSTO DE LAS SOLUCIONES

Los factores sobre los cuales debe basarse el costo para las soluciones de níquelado químico incluyen el costo de materia prima, el costo de mezclar las formulaciones, control de entrada y salida de materiales, empaque y transportación, inclusive transportación del personal y costos fijos, capital disponible, desarrollo e investigación, así como también la ganancia.

Las soluciones para níquelado químico disponibles comercialmente se manejan en base a un costo inicial y un costo de reabasteci-

miento subsecuente, usado de acuerdo a las recomendaciones del proveedor. Por ejemplo, en Alemania cuesta entre \$1 a 2.50 marcos alemanes por litro de solución conteniendo 3 a 8 g/l de níquel.

Un kilogramo de Ni-P o Ni-B costará entonces alrededor de \$180 a 320 marcos alemanes (en términos de los químicos usados). En los lugares donde el níquelado químico se deposita a partir de mezclas hechas en la misma planta, sin considerar las diferencias en calidad del depósito, costos de mezclado, personal, etc. los costos son considerablemente inferiores \$110 a 160 marcos alemanes por Kilogramo.

Se puede observar que los costos de níquelado químico, desde cualquier perspectiva, son substancialmente más elevados que los de electrodeposición de metales.

### 8.3 COSTO DE LOS DEPOSITOS

Entre los varios factores que contribuyen al níquelado químico deben incluirse:

- Geometría y dimensiones de las piezas a recubrir
- Espesor del depósito
- Material base y su condición superficial
- Posible necesidad de recubrimiento parcial
- Posible necesidad de tratamiento térmico
- Número de piezas a recubrir
- Factor de carga de planta

Cualquier cálculo de costo debe considerar los costos fijos y variables. Una expresión para el costo, K, es:

$$K = \sum_{i=1}^n F_i + \sum_{j=1}^m \sigma_j V_j$$

Donde el costo fijo "F" incluye costo de planta, construcción, salarios y personal asociado y costo de operación (compras, publicidad), rejillas, barriles y costos de pruebas. Los costos variables "V" incluyen químicos, pre-tratamientos, niquelado químico, costos de manejo, energía, desecho del baño, y costos de flujo.

Un análisis superficial de los costos fijos nos sugiere que para plantas con tanques de tamaño entre 300 a 2000 litros, cerca del 50% de costos fijos puede atribuirse al personal, 25% a la planta y localización de ésta y 10% de costos generales.

Un cálculo de costos "consumibles" muestra una gran dependencia de los costos en la eficiencia de la planta. Por ejemplo, con factores bajos de carga del baño (menos de 0.1 dm<sup>3</sup>/l) o para tanques más pequeños los costos de energía se vuelven más importantes, mientras que para cargas de baño o tanques más grandes, estos costos son virtualmente insignificantes. Los costos de desecho del baño, son relativamente altos cuando representan un 10 a 20% de los "consumibles", mientras que los costos de pre-tratamiento y manejo pueden ser casi ignorados.

En un trabajo de prueba se trató de estimar el costo total como la suma de los costos fijos y consumibles (o variables) para un recubrimiento de espesor  $10\mu\text{m}$  Ni-P (12%) sobre un área determinada. El sustrato usado es de acero y se tomaron tres baños de diferentes tamaños (200, 1000 y 3000 litros de capacidad). El modelo se basó en un turno de 8 horas en el cual se tomaron dos horas para la preparación de la pieza y las seis horas restantes para efectuar la deposición.

En la segunda columna de la tabla, se muestran varios factores de carga del tanque y también se muestra el área superficial tratada que resultó por cada turno. Las columnas 3 a 5 muestran los costos fijos, consumibles, y totales para  $1\text{ dm}^2$  recubierto con un espesor de  $10\mu\text{m}$ , con una masa correspondiente de Ni-P alrededor de 0.8 g.

Puede verse claramente en la tabla que los costos totales del recubrimiento son en algunos casos casi independientes del costo de los consumibles. Es más importante un factor de carga de baño elevado y un tamaño de tanque apropiado al volumen de trabajo. Las plantas pequeñas tienen un costo fijo más alto, y sólo pueden manejar trabajos más caros. En contraste, en una planta grande, se manejan grandes volúmenes de piezas y factores elevados de carga de baño por lo que el costo global está dominado en términos del costo de los consumibles.

En el caso de otros sustratos, los costos globales pueden ser influenciados por una vida del baño más corta. En estos casos se puede elevar el costo total hasta en un 50%.

Los costos son proporcionales al espesor del recubrimiento con excepción de los depósitos más delgados (menos de 5  $\mu$ m). Si usamos la información dada en los párrafos anteriores, el precio por Kg de níquel depositado se calcularía con un valor aproximado de \$500 a 600 marcos alemanes. Bajo ciertas condiciones desfavorables, este valor vendría a ser mucho más elevado.

#### 8.4 COSTOS PARA EL CONSUMIDOR

Ya que el depositador debe incluir la ganancia en sus cálculos, y también debe sobrellevar una variedad de factores de riesgo, además tiene que asignar un capital de reinversión, el costo para el consumidor debe ser mayor, por un factor aproximado a X 1.3 de los valores mencionados en la sección anterior.

Una cifra aproximada para la producción en Alemania en los años 1984-87 para níquelado químico sobre acero fue entre \$600 a 1000 marcos alemanes por Kg. Expresado de otra forma, 10  $\mu$ m de Ni-P de tercera generación costó entre \$0.6 a 0.8 marcos alemanes por decímetro cuadrado. Los requerimientos especiales (trabajos urgentes, cantidad reducida, recubrimientos delgados, geometría complicada, sustratos diferentes del acero, recubrimiento parcial, tratamiento térmico, etc.) resultarán en costos añadidos. Además, los precios en el rango entre \$1 a 2 marcos alemanes por decímetro cuadrado para un recubrimiento de 10  $\mu$ m son muy comunes y resultan en una producción de recubrimientos de alto valor, los cuales elevan la calidad del producto en cuestión.

Parece que en términos del valor añadido, el cual es en muchos casos el resultado del recubrimiento químico de níquel sobre una pieza, el proceso aunque no es muy económico, es una buena inversión debido a lo que puede hacer para mejorar el producto.

TABLA 8.1

Total cost estimation for a 10  $\mu\text{m}$  deposit of Ni-P (12%) on steel

Bath volume (l)	Tank loading (dm <sup>3</sup> /l)	Fixed costs	Consumables costs DM per dm <sup>3</sup> / 10 $\mu\text{m}$	Total costs
200	0.1 = 20 dm <sup>3</sup>	8.10	0.50	8.60
	0.5 = 100 dm <sup>3</sup>	1.62	0.34	1.96
	1.0 = 200 dm <sup>3</sup>	0.81	0.33	1.14
1000	0.1 = 100 dm <sup>3</sup>	1.92	0.38	2.30
	0.5 = 500 dm <sup>3</sup>	0.38	0.32	0.70
	1.0 = 1000 dm <sup>3</sup>	0.19	0.31	0.40
3000	0.1 = 300 dm <sup>3</sup>	0.77	0.34	1.01
	0.5 = 1500 dm <sup>3</sup>	0.15	0.31	0.46
	1.0 = 3000 dm <sup>3</sup>	0.08	0.31	0.39

## CONCLUSIONES

Podemos afirmar sin lugar a dudas que la mayor ventaja del proceso de niquelado químico son sus características, mencionando por ejemplo su resistencia al desgaste o la uniformidad del depósito que además puede ser controlado en cuanto al espesor que deseamos obtener, de manera relativamente sencilla.

Algunas consideraciones importantes en cuanto al proceso de niquelado químico es que siempre debe mantenerse un control cuidadoso de los parámetros que afectan las condiciones de operación (temperatura, pH, etc.) para lograr un buen recubrimiento. Además es vital tener en mente el propósito para el cual será destinada la pieza a recubrir ya que esto determinará las características específicas del proceso y selección del tipo de baño más apropiado, así como tiempo de deposición, etc.

Si se desea obtener un depósito de níquel de buena calidad es imperativo aplicar a la pieza un pre-tratamiento adecuado o de lo contrario la adhesión del recubrimiento no será capaz de cumplir con las expectativas y demandas a que sea sometida la pieza recubierta.

El post-tratamiento constituye una opción para mejorar ciertas propiedades del recubrimiento de niquelado químico, principalmente se puede incrementar su resistencia al desgaste, aunque su resistencia a la corrosión no registra un incremento digno de ser tomado en cuenta. Es por esto que la mayoría de los recubrimientos químicos de

niquel son terminados sin necesidad de post-tratamientos los cuales incrementan el costo.

En términos de control ambiental resulta de la mayor importancia apearse a las regulaciones y procedimientos necesarios para lograr un adecuado manejo de los desechos del baño y evitar así cualquier riesgo de que la planta sea nociva y contaminante del ambiente.

Para el diseño y construcción de la planta de niquelado químico deberá tomarse en cuenta el tipo de trabajo que se efectuará en la misma considerando factores tales como el tamaño de las piezas a recubrir, cantidad de piezas, etc. y entonces seguir las recomendaciones del distribuidor para seleccionar tamaños y materiales más apropiados para las tinas, químicos, etc.

En unión de todo lo anterior resulta imprescindible efectuar consideraciones económicas en cuanto a los diferentes costos involucrados en el proceso de niquelado químico además de la ganancia para que la planta sea rentable. El proceso de niquelado químico puede ser uno de los procesos más costosos hablando monetariamente, pero al apreciar los beneficios obtenidos podemos decir que tiene un gran atractivo y demanda en muchos países, ya que otros recubrimientos aunque puedan ser más económicos al principio, su duración y características de resistencia en general no las hacen competitivas cuando se piensa en términos de reparaciones y reemplazamiento de piezas, ya que su vida útil es generalmente mucho más corta que la del recubrimiento por niquelado químico.

## REFERENCIAS

- 1.- Postolko, Janusz., "Obtención, Propiedades y Aplicaciones Industriales de Recubrimientos No Electrolíticos de Níquel". II Encuentro de Investigación Metalúrgica., p. 612 - 635. Instituto Tecnológico Regional de Saltillo, 1980.
- 2.- Gutzeit, Gregoire., Saubestie, E. B., "Métodos Químico Catalíticos" en Graham A. K., Manual de Ingeniería de los Recubrimientos Electrolíticos., CECSA., p. 520 - 536., 1980.
- 3.- Duncan, R. N., "Corrosion Control With Electroless Nickel Coatings". Memoria de la VII Conferencia Interamericana en Tecnología de Materiales., p. 131 - 138., México, 1981.
- 4.- Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys"., McGraw-Hill., New York, 1958.
- 5.- Marton, J. P., Schlesinger, M., "The Nucleation, Growth and Structure of Thin Ni - P Films"., Journal Electrochemical Society., Vol. 115., No. 1., p. 16 - 20., Enero, 1968.
- 6.- Brenner, A., Ridell, G. E., "Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction"., Proc. Am. Electroplaters Soc., Vol. 34., p. 156.
- 7.- Randin, J. P., Maire, P. A., Saurer, E., Hintermann., "DTA and X-Ray Studies of Electroless Nickel"., Journal Electrochemical Society., Vol. 114., No. 5., p. 442 - 444., Mayo, 1967.
- 8.- Graham, A. H., Lindsay, R. W., Read, H. J., "Structure of Electroless Nickel"., Journal Electrochemical Society., Vol. 109., No. 12., p. 1201 - 1202., Diciembre, 1962.

- 9.- Jovanovic, S., Smith, C. S., Journal Applied Physics., Vol. 32., p. 121., 1961.
- 10.- Spencer, L. F., "Electroless Nickel Plating. A Review", Metal Finishing., Octubre, 1974., p. 35 - 38, 45., Noviembre, 1974., p. 50 - 54., Diciembre, 1974., p. 58 - 64., Enero, 1975., p. 38 - 44.
- 11.- Pal, S. J., Marton, J. P., "Effect of Oxidation on the Resistivity of Ni - P Films", Journal Applied Physics., p. 4972 - 4976., 1973.
- 12.- Tomlinson, W. J., Randall, S. C., "Oxidation Kinetics of Electroless Ni Plating in Air", Corrosion Science., Vol. 18., p. 573 - 574., 1978.
- 13.- Schwarte, M., Mallory, G., "Effect of Heat Treatments on Magnetic Properties of Electroless Nickel Alloys", Journal Electrochemical Society., Vol. 123., No. 5., p. 606 - 614., Mayo, 1976.
- 14.- Graham, A. H., Lindsay, R. W., Read, H. J., "The Structure and Mechanical Properties of Electroless Nickel", Journal Electrochemical Society., Vol. 112., No. 4., p. 401 - 413., Abril, 1965.
- 15.- Rajagopal, I., "Electroless Composites.", Editado por Sudarshan, T. S., "Surface Modification Technologies An Engineer's Guide.", p. 77 - 125, 1989  
Reproducida de la "Chemical Nickel - Plating" por Gawrilov con el permiso de Port Cullis Press Ltd., Surrey. p. 81
- 16.- Dennis, J. K., Sheikh, S. T., Silverstone, E. C., 1981., "Trans. I. M. F.", 59:118.

- 17.- Rajogopal, I., Op. cit. p. 78
- 18.- Kedward, E. C., Addison, C. A., Tennet, A. A. B., 1976., "Trans. I. M. F.", 54:8.
- 19.- Metzger, W., Florian, Th., 1976., "Trans. I. M. F.", 54:174.
- 20.- Brown, L., 1985., "Trans. I. M. F.", 62:139.
- 21.- Parker, K., 1972., Prof. "Interfinish - 72", SGT. Basel, Switzerland., p. 202.
- 22.- Avery, H. S., Editado por Albert G. H. Dietz., "Surface by Welding for Wear Resistance", Composite Engineering Laminates (Cambridge, Mass.: The MIT Press, 1969), p. 3.
- 23.- Feldstein, N., Lancsek, T., Lindsay, D., Salerno, L., "Metal Finish", 1983., Aug:35.
- 24.- Rajogopal, I., Op. cit., p 81  
Reproducido de la "Trans. I. M. F.", 1976., 56:174., Con el permiso del Institute of Metal Finishing., London, U. K.
- 25.- Hubbell, F. N., 1978a., "Plating Surf. Finish", 65 (12):58.
- 26.- Rajogopal, I., Op. cit., p 82  
Reproducido de "Metal Finish", 1983., Aug. 35., Con permiso de Metals and Plastics Publications Inc., U. S. A.
- 27.- Barras, R., Spencer, R., Bailey, N., Feldstein, N., Lancsek, T., 1979., Proc. "Electroless Nickel Conference", Gardner Publications., Ohio., p. 255.
- 28.- Hubbell, F. N., 1978b., "Trans. I. M. F.", 56:65.