

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA**



**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA LA DEPOSICIÓN  
AUTOCATALÍTICA DE RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL-FÓSFORO**

**PRESENTADO POR:**

**RAÚL ANTONIO ARGUETA CRUZ  
CARLOS ORLANDO AZUCENA VÁSQUEZ  
CARLOS ALBERTO PALMA FLORES**

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE:**

**INGENIERO MECÁNICO**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, OCTUBRE DE 2002**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**RECTORA**

**:**

**Dra. María Isabel Rodríguez**

**SECRETARIA GENERAL**

**:**

**Licda. Lidia Margarita Muñoz Vela**

**FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**

**DECANO**

**:**

**Ing. Álvaro Antonio Aguilar Orantes**

**SECRETARIO**

**:**

**Ing. Saúl Alfonso Granados**

**ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**DIRECTOR**

**:**

**Ing. José Francisco Zuleta Morataya**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**Trabajo de Graduación previo a la opción al grado de:  
Ingeniero Mecánico**

**Título :**  
**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA  
LA DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA DE  
RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL-FÓSFORO**

**Presentado por :**  
**RAÚL ANTONIO ARGUETA CRUZ  
CARLOS ORLANDO AZUCENA VÁSQUEZ  
CARLOS ALBERTO PALMA FLORES**

**Trabajo de Grado aprobado por:**

**Docente Director :**  
**Dr. y M.Sc. Jonathan Antonio Berríos Ortiz**

**Docente Director :**  
**Ing. Rigoberto Velásquez Paz**

**San Salvador, octubre de 2002**

**Trabajo de Graduación Aprobado por:**

**Docente Director :**

**Dr. y M.Sc. Jonathan Antonio Berríos Ortiz**

**Docente Director :**

**Ing. Rigoberto Velásquez Paz**

## **AGRADECIMIENTO**

A mí **Señor Jesucristo**, porque **ha iluminado** mi caminar y me ha permitido llegar hasta este momento de mi vida, en el cual he finalizado mis estudios.

A las personas: Dr. Jonathan Antonio Berríos Ortiz por su **valiosa coordinación** y **esfuerzo** en el desarrollo y ejecución de el trabajo, Ing. Rigoberto Velásquez Paz por su **asesoría y empeño** en la realización de este trabajo, a mi familia y Hermanos por su **comprensión y ayuda**, a todas aquellas personas que de una u otra forma **contribuyeron** en la realización del trabajo.

El principio de la sabiduría es el temor de Jehová: Los insensatos desprecian la sabiduría y la enseñanza.

*Proverbios 1: 7*

*Carlos Orlando*

## **AGRADECIMIENTO**

- En primer lugar a DIOS, por haberme dado la vida, mis padres, amigos, compañeros y profesores que guiaron mi camino para lograr culminar mis estudios.
- A mi padre Samuel Isidro Flores Sagastizado por haberme dado todo su apoyo incondicional y consejos para no desistir.
- A mi madre Ana Julia Palma Calderón, por ayudarme con sus consejos y apoyo hasta el final de mi carrera.
- A mis hermanos Ana Otilia, Samuel Isidro, Reynaldo Nicolás, por su motivación y ayuda.
- A mi esposa Ana Gloria por regalarme su apoyo y cariño.
- A mis sobrinas Katia, Joulissa y Fanny por su entusiasmo y motivaciones
- En especial a mi hija Pamela Saraí por ser mi inspiración y mi motivo para seguir adelante.
- A Edgardo Reyes por su respaldo, a Rosi, Marillita, Tia Esperanza, Tia Chave, Chamba y todas aquellas personas que de una u otra manera me ayudaron en el transcurso de la carrera.

*Carlos Palma*

# ÍNDICE

	Pág.
Introducción.....	1
1 Marco Teórico.....	2
1.1 Procesos de deposición autocatalíticos.....	2
1.1.1 Constituyentes de las soluciones autocatalíticas de Ni-P.....	6
1.1.2 Reacciones químicas en los procesos.....	9
1.2 Principales variables involucradas en los proceso autocatalíticos de recubrimiento de Ni-P.....	13
1.2.1 Temperatura.....	14
1.2.2 pH.....	16
1.2.3 Concentración de hipofosfito.....	18
1.2.4 Agitación.....	19
1.2.5 Carga de la solución.....	21
1.2.6 Envejecimiento de la solución.....	23
1.3 Requerimientos en la superficie a recubrir.....	25
1.4 Limpieza y pasividad de los componentes del sistema en contacto con la solución.....	30
1.5 Normas de control y seguridad ambiental aplicadas al proceso.....	32
1.5.1 En el ámbito internacional.....	34
1.5.2 En el ámbito nacional.....	35
1.6 Aplicaciones de los recubrimientos autocatalíticos de Ni-P.....	43
2 Diseño del sistema para depositar recubrimientos autocatalíticos de Ni-P.....	47
2.1 Diagrama de flujo de la metodología seguida en el diseño del sistema.....	47
2.2 Diseño de la cámara.....	48

	Pág.
2.2.1 Carga de la solución a utilizar en la deposición.....	49
2.2.2 Probetas y especímenes a recubrir.....	49
2.2.3 Área de las probetas y especímenes a recubrir.....	51
2.2.4 Volumen de la solución.....	56
2.3 Dimensiones del recipiente.....	57
2.3.1 Selección de materiales.....	61
2.4 Cálculo de la carga térmica, condiciones de agitación y dispositivos de control.....	62
2.5 Selección del medidor de pH y temperatura del sistema.....	77
2.6 Reactivos químicos a utilizar en el sistema.....	79
2.6.1 Reactivos de la solución autocatalítica.....	80
2.6.2 Reactivos utilizados en la preparación de probetas y el sistema antes del recubrimiento.....	87
3.0 Construcción, ensamble y manuales del sistema.....	89
3.1 Construcción de la cámara del sistema de deposición.....	89
3.2 Ensamble del sistema de deposición.....	93
3.3 Manuales de trabajo del sistema.....	94
3.3.1 Manual de operación y mantenimiento del sistema para deposición autocatalítica de Ni-P.....	95
3.3.2 Manual de limpieza y pasivación de los elementos del sistema en contacto con la solución autocatalítica.....	102
3.3.3 Manual de limpieza y activación de la superficie a recubrir.....	104
3.3.4 Manual de problemas y sus posibles soluciones.....	108
3.3.5 Manual de seguridad e higiene en el tratamiento de los reactivos.....	112
4 Procedimiento experimental.....	119
4.1 Pasos realizados en la experimentación.....	119

	Pág.	
4.1.1	Proceso de deposición autocatalítica en un reactor.....	119
4.1.2	Pruebas de deposición en el sistema.....	124
4.2	Medición de espesores de los recubrimientos obtenidos.....	130
4.3	Determinación de la dureza superficial.....	131
4.4	Resultados.....	132
4.4.1	Medición de espesores.....	132
4.4.2	Determinación de la dureza superficial.....	139
4.5	Análisis de resultados.....	140
4.6	Cálculos teóricos de desechos generados en el proceso.....	145
5	Costos del trabajo de graduación.....	154
Conclusiones.....		157
Recomendaciones.....		158
Referencias.....		159
Anexos.....		161
	Planos de diseño de la cámara.....	162

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_x$	Área de: superficie de las probetas y especímenes; pared, $\text{cm}^2$
$C_p$	Calor específico de los materiales de construcción de la cámara, $\text{kJ} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$
$C_{\text{Ni}^{2+}}$	Concentración de níquel
$\text{CO}_{\text{red}}$	Concentración del agente reductor gastado (ortofosfito de sodio)
$C_{\text{red}}$	Concentración del agente reductor (hipofosfito de sodio)
$d$	Velocidad de deposición, $\mu\text{m} / \text{h}$
$d_v^2$	Diagonal de indentación, $\text{mm}$
$D, \phi$	Diámetro de circunferencia, $\text{mm}$
$D_s$	Desviación estándar de valores
$e$	Espesor de recubrimiento, $\text{cm}$
$E$	Energía total, $\text{W}$
$E_c$	Energía cinética, $\text{W}$
$E_p$	Energía potencial, $\text{W}$
$g$	Aceleración de la gravedad, $9.87 \text{ m/s}$
$Gr$	Número de Grashof
$h$	Coefficiente convectivo medio de transferencia de calor, $\text{W} / \text{m} \cdot ^\circ\text{C}$
$H$	Hidrógeno
$k_x$	Conductividad térmica, $\text{W} / \text{m}$
$L$	Longitud, $\text{cm}$

m	Masa, kg, g
MSDS	Registro técnico para la seguridad en el transporte y uso del reactivo
Ni	Níquel
Ni-P	Aleación de níquel y fósforo
O	Oxígeno
OH	Hidróxido
P	Fósforo
pH	Concentración de hidrógeno
Pr	Número de Prandtl
Q	Calor neto, W
R	Radio de circunferencia, mm
T <sub>x</sub>	Temperatura, °C
t	Tiempo, s
Nu	Número de Nusselt
V <sub>ol</sub> /A	Carga de la solución autocatalítica, ml/cm <sup>2</sup>
W	Trabajo termodinámico neto, W
ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup>	Entalpía de formación, kJ · mol <sup>-1</sup>
ΔT <sub>x</sub>	Rango de temperatura, °C
ΔU	Energía interna, W
ΔX	Espesor de pared, mm
β	Coefficiente de expansión térmica
ν	Viscosidad cinemática, m <sup>2</sup> / s

## INTRODUCCIÓN

La deposición autocatalítica de recubrimientos de níquel-fósforo, es un proceso mediante el cual se desarrolla una reducción catalítica controlada de cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  en la superficie del cuerpo a recubrir por medio de aniones de hipofosfito, en un medio acuoso sin el empleo de una fuente externa de corriente eléctrica. Una vez logrado el proceso de deposición, la superficie del elemento está protegida contra la corrosión y el desgaste.

En la actualidad este proceso se ha desarrollado ampliamente en los países industrializados, pero no en nuestro y es utilizado para recubrir diferentes materiales tales como metales, cerámicos y polímeros; además, para lograr un buen recubrimiento (buena adherencia y brillo), se necesita tener un buen control de las variables que influyen en el proceso como lo son: temperatura, pH, concentración del hipofosfito, entre otras.

En el presente documento se pone de manifiesto la experiencia obtenida en el estudio de estos recubrimientos; así como, en el desarrollo del diseño del sistema y la experimentación al haber depositado sobre dos tipos de aceros (AISI 1020 y 1045).

Los residuos químicos generados en los recubrimientos electrolíticos son muy contaminantes, ya que emanan gran cantidad de gases nocivos y otros desechos. No así los recubrimientos autocatalíticos; por lo cual se convierten en una buena opción cuando se exija mayor calidad sin afectar de manera considerable el medio ambiente.

Por lo tanto este documento puede ser considerado como una introducción a la deposición de recubrimientos autocatalíticos de Ni-P en nuestro medio.

## 1 MARCO TEÓRICO

La presente información es con el fin de dar una breve descripción sobre la técnica de deposición y su proceso químico. Se presentan las probables reacciones químicas que gobiernan el proceso y la influencia de los principales componentes químicos involucrados en la deposición y en el contenido de fósforo en el recubrimiento. Se listan: los requerimientos necesarios tanto para activar la superficie a recubrir como también para pasivar los elementos del sistema que entran en contacto con la solución, referido a las normas y seguridad ambiental, las cuales son aplicables en el ámbito nacional e internacional. Se resumen algunos enunciados o leyes de los tratados firmados por nuestro país, en los que se presentan las recomendaciones necesarias para la seguridad y control ambiental en el desarrollo de la experimentación.

Finalmente se indica el campo de aplicación práctico de esta técnica de recubrimiento.

### 1.1 PROCESOS DE DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICOS

**Wurtz** [1844] descubrió que el níquel puede ser depositado a partir de una solución de sales, mediante una reducción química con hipofosfito. **Roux** [1916] patentó por primera vez, el proceso de deposición de recubrimientos de níquel sobre sustratos sólidos, obtenidos de una solución amoniacal de citrato de níquel reducido por el hipofosfito sódico. **Brenner y Riddell** [1946] nombraron al proceso recubrimiento autocatalítico, en el cual se recubren

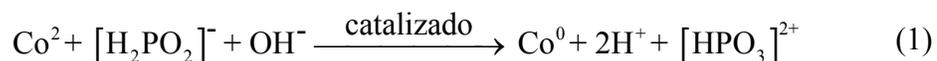
cuerpos metálicos con una solución amorfa de Ni-P o Co-P, ellos describieron las condiciones para obtener una deposición selectiva de dicha aleación sobre un acero desde una solución acuosa alcalina ( $\text{pH} > 7$ ). Desde esa fecha en adelante, se reportan muchas patentes que cubren mejoras sustanciales al proceso, el cual ha estado en uso comercial en EE.UU. desde el año de 1954 y en el Reino Unido (UK) desde 1959.

**Rorbo** [1962] reportó haber obtenido un proceso de soldadura blanda, aplicable a un acero inoxidable del cual estaba construida una termocupla, la cual que sería sometido a temperaturas de trabajo entre 1000 y 1100 °C, así sobre una parte de la superficie del material depositó un recubrimiento de la aleación de Ni-P, por la reducción de nitrato con hipofosfito de sodio. En tal sentido el punto de fusión del níquel puro es de 1452 °C y el de la aleación de Ni-P está entre 900-1000 °C. Finalmente, colocar la parte recubierta de la termocupla en el lugar donde sería soldado, con una atmósfera inerte y calentada a aproximadamente 1000 °C, se produjo un flujo libre de la aleación debido a la difusión del fósforo hacia el material adyacente, lográndose una soldadura blanda (deposición del Ni-P), la cual solidifica isotérmicamente.

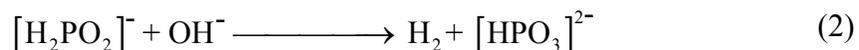
En el proceso de recubrimiento por deposición autocatalítica de Ni-P se prepara una solución, la cual es el medio portador de los elementos a depositar en el sustrato. Esta solución a diferencia de la utilizada en un proceso electrolítico, tiene que ser capaz de activarse por si misma para permitir la reacción con la superficie de la pieza a recubrir. En otras palabras, según **G. Gutzeit**, la deposición autocatalítica se caracteriza por la reducción selectiva de los cationes metálicos sobre 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 de la primer capa de recubrimiento depositado.

Debe de tenerse muy en cuenta que para cada clase de material a recubrir existe una técnica específica de limpieza y activación. Los estudios de la deposición autocatalítica de recubrimientos han ido avanzando con el tiempo, descubriendo varios procesos para efectuar la deposición, tal es el caso de los recubrimientos autocatalíticos con cobalto, cobre y níquel.

**La deposición autocatalítica del recubrimiento de cobalto** se ha utilizado en pequeña escala (para aplicaciones magnéticas). El proceso fue originalmente patentado por **Ridell** [1946]. La reacción es similar a la que ocurre en el recubrimiento autocatalítico con níquel, excepto por el pH (9-10) de la solución. Esencialmente los cationes de cobalto son reducidos catalíticamente a metal en una solución alcalina por los aniones de hipofosfito, los cuales son oxidados a aniones de ortofosfito, según la siguiente reacción:



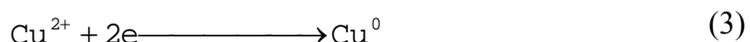
Al mismo tiempo, el fósforo elemental, se combina inmediatamente con el cobalto, lo cual es producido a través de la deshidratación de una fracción de los aniones de hipofosfito en tanto que simultáneamente más aniones de hipofosfito se oxidan a fosfito con evolución de gas hidrógeno ( $\text{H}_2$ ):



Para evitar la reducción ocasional de los cationes de cobalto, la concentración de todos los reactivos debe mantenerse controlada a un nivel bajo. Resulta interesante el hecho, que la eficiencia de la reacción del cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) con el hipofosfito, según **Gutzeit** [1959] es aproximadamente el 66 % bajo condiciones apropiadas, comparado con

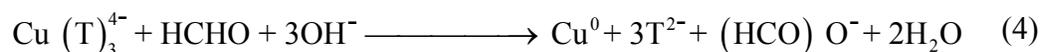
aproximadamente 33 % que se produce con el níquel en condiciones similares de deposición.

**El recubrimiento autocatalítico con cobre** fue desarrollado principalmente para la deposición de metal sobre tableros de plástico con circuitos impresos. Muchos productos químicos reducen los cationes de cobre de acuerdo a la Ec. siguiente:



Aunque, en la reacción autocatalítica, el mismo cobre es el catalizador reductor, haciendo posible así una deposición selectiva continua sobre el sustrato sólido, lo cual ocurre con una solución de formaldehído (37 % de HCHO). La solución estándar de formaldehído es una solución acuosa fuertemente alcalina de tartrato (Sal de Rochelle:  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

El formaldehído en un medio alcalino, oxida al ácido fórmico por la siguiente Ec. química:



Los sustratos no catalíticos, esto es, los metales más nobles que el cobre, que no pueden recibir un recubrimiento rápido por inmersión en una solución ácida de cobre, deben ser sensibilizados primero. Este proceso sólo es aplicable para propósitos especiales, debido a la corta vida de la solución.

**En el recubrimiento autocatalítico con níquel**, las propiedades reductoras de los aniones de hipofosfitos son bien conocidas, ya que precipitan numerosos metales de las soluciones acuosas o de sus sales, aún a temperatura ambiente (por ejemplo: oro, plata e incluso mercurio y el bismuto). Aunque para reducir los cationes de níquel se requieren

temperaturas superiores a las del ambiente. **Brenner y Riddell** [1946] reportaron las condiciones apropiadas para obtener una deposición selectiva de aleaciones de níquel-fósforo sobre aceros desde una solución acuosa alcalina, luego el proceso fue mejorado al usar una solución ácida, la cual fue más conveniente para el niquelado de ciertos metales.

**Lukes** [1964] propuso un mecanismo de reducción empleando la deshidratación autocatalítica del hipofosfito para transferir un hidruro (átomo de hidrógeno activo) a la superficie catalítica del sustrato a recubrir. Las reacciones que se presentan durante el proceso de deposición autocatalítica de Ni-P serán tratadas posteriormente.

### 1.1.1 CONSTITUYENTES DE LAS SOLUCIONES AUTOCATALÍTICAS DE Ni-P

La solución en un proceso de recubrimiento autocatalítico es el medio portador de los elementos a depositar en el sustrato. La solución además de los elementos a depositar (cationes de níquel), está formada por agentes reductores, retenedores, aceleradores, acomplejantes, estabilizadores anticatalíticos y otros aditivos que para un volumen en particular a depositar varían para cada caso.

*Agentes reductores.* Básicamente son aniones de hipofosfito y su función es reducir o precipitar controladamente los cationes del níquel de la solución, sobre el sustrato sin la necesidad de fuente de voltaje externa al sistema. El hipofosfito es capaz de reducir los cationes de níquel en un amplio intervalo de pH.

**Agentes retenedores.** Es el compuesto químico encargado de mantener casi constante el valor del pH. Puede ser una sal alcalina o un ácido débil, para compensar la formación de cationes de  $H^+$ , alimentando cantidades estequiométricas de estos aniones.

**Agentes acelerantes.** Son aniones con propiedades exaltantes o propiciadores de las reacciones autocatalítica, debido a la formación de aniones heteropoliácidos; los cuales incrementan la velocidad de deposición, que disminuye a causa de los agentes acomplejantes del níquel.

**Agentes acomplejantes.** Evitan la precipitación rápida del ortofosfito de níquel, el cual posee una solubilidad muy baja. Al formar moléculas sustancialmente incomunicables se retarda considerablemente la formación del ortofosfito de níquel sólido, aunque a la vez reduce la velocidad de deposición.

**Agentes estabilizadores.** Son anticatalíticos, ya que la solución es metaestable y susceptible a una descomposición repentina por cualquier impureza ajena a la solución. La concentración del estabilizador en la solución es usualmente muy baja, porque una concentración alta haría que la deposición sea mas lenta, aunque si se esta depositando demasiado níquel sobre las paredes del contenedor de la solución, es necesario incrementar la concentración de los estabilizadores.

Para la formulación de estas soluciones no existe una teoría definida que proporcione los lineamientos a seguir, por lo que se hace necesario realizar cálculos para la determinación de la composición de la solución, la temperatura y el intervalo de pH con el que se llevará a cabo el proceso. Esto da lugar a que se conozcan alrededor de 200 fórmulas de soluciones, cada una adaptada a los requerimientos del espesor de cada recubrimiento demandado y los recursos que están a disposición de quienes realizan el recubrimiento.

Cada componente químico de la solución influye en la deposición y en el contenido de fósforo del recubrimiento. En algunos casos, tales efectos son marcados, mientras en otros son insignificantes.

La preparación de una solución autocatalítica de Ni-P es, usualmente a base de dos soluciones. Estas son mezcladas con agua destilada para dar la disolución correcta. Cuando la solución ya está preparada se incrementa la temperatura a un valor previamente determinado y el pH es medido con el propósito de ajustarlo en caso de ser necesario (aún durante el proceso de deposición) con ácido sulfúrico, soda cáustica o soda de amonio, quedando lista la solución para ser utilizada.

**Gutzeit y Krieg** [1956] establecieron las condiciones que debe de cumplir una solución autocatalítica, éstas son:

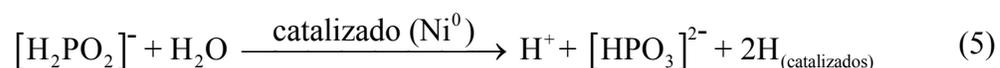
- a) La concentración de hipofosfito deberá estar situada entre 0.15 y 0.35 mol/l, debido a que una concentración mayor ocasiona una descomposición repentina de la solución, además debe tomarse en cuenta la siguiente condición
- b) La relación molar óptima del  $\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$  deberá ser mantenida entre 0.25 y 0.6, preferiblemente entre 0.3 y 0.45; esto debido que a valores más bajos que 0.25 se obtiene un depósito marrón oscuro, mientras que si excede el 0.6 se produce la descomposición de la solución. A mayor relación, más bajo es el contenido de fósforo en la deposición, también la eficiencia de la reacción del níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) con el hipofosfito en el proceso decae con el incremento de la relación molar.

**Puchi et al.** [1996] Usaron la siguiente composición de la solución: 30 g/l de sulfato de níquel, 30 g/l de hipofosfito de sodio, 35 g/l de ácido málico y 10 g/l de ácido succínico; 1.5 ppm de sulfato de plomo. El proceso se realizó a un pH de aproximadamente 4.8 hasta 4.6 a una temperatura de 359 K durante 90 minutos de deposición.

**Berríos** [1998] usó la siguiente composición de la solución autocatalítica: 21 g/l de cloruro de níquel, 24 g/l de hipofosfito de sodio, 30 g/l de cloruro de amonio y 45 g/l de citrato de sodio; 1.5 ppm de sulfato de plomo. El proceso se realizó a un pH de aproximadamente 8, a una temperatura de  $70.2 \pm 0.5$  °C durante 360, 180 y 90 minutos de deposición. Las deposiciones de  $17 \mu\text{m} \times 180$  y  $7 \mu\text{m} \times 90$  fueron obtenidos de una misma solución en el mismo orden, el recubrimiento con un valor de espesor de  $17 \mu\text{m}$  tienen en la región próxima a la superficie un contenido de % en peso de P idéntico al contenido del % en peso de P en la intercara del recubrimiento con un valor de espesor de 7 mm de espesor, confirmando el hecho que durante la deposición la cantidad de Ni presente en la solución influye en el contenido de P en el recubrimiento.

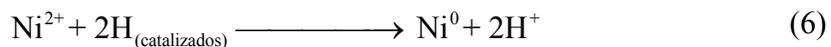
### 1.1.2 REACCIONES QUÍMICAS EN LOS PROCESOS AUTOCATALÍTICOS

La deposición de una aleación de níquel (85 a 97 %)-fósforo (15 a 3 %) puede ser representada por las Ecs. siguientes:



En la Ec. anterior, los aniones de hipofosfito en presencia del agua, son deshidratados por la superficie sólida activada (autocatalítica). El níquel forma aniones de ortofosfito ácido  $[\text{HPO}_3]^{2-}$ . Los átomos del hidrógeno activo ( $2\text{H}_{(\text{catalizados})}$ ) son absorbidos o depositados en forma suelta sobre una superficie activa, que se vuelve en hidruro según los productos obtenidos en la Ec.5. El término  $2\text{H}_{(\text{catalizados})}$  simboliza a los

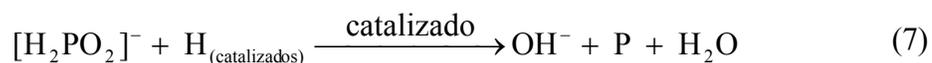
átomos de hidrógeno activo ( $H^0$ ) depositados en la superficie autocatalítica. Además un catión de  $H^+$  será parte de la solución cada vez que se realice la reacción química de la Ec. anterior. La otra Ec. es:



Los cationes de níquel ( $Ni^{2+}$ ) son reducidos a níquel metálico ( $Ni^0$ ) por los átomos del hidrógeno activo ( $2H_{catalizados}$ ), producto de la reacción dada según la Ec. 6; los átomos de hidrógeno son oxidados ( $2H^+$ ) por lo tanto, la concentración de cationes de hidrógeno hará descender el pH en la solución, por tanto dicha reacción química se producirá más rápidamente con valores mayores de pH.

La velocidad con que se dan las reacciones de las Ec. 5 y 6 dependen directamente del pH (entre ciertos límites), el cual tiende a disminuir ya que se forman 3 aniones de  $H^+$ ; haciendo que los aniones de ortofosfito se formen por deshidratación u oxidación de los aniones del hipofosfito.

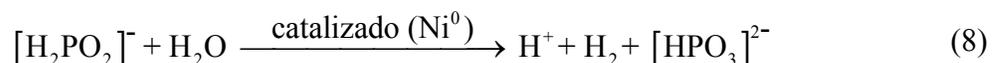
Simultáneamente a la reacción de la Ec.5, se produce la siguiente reacción:



De la Ec.7, se plantea que una pequeña porción de los aniones de hipofosfito es reducida por el hidrógeno activo que ha sido absorbido sobre la superficie catalítica, de forma semejante a la reacción planteada en la Ec. 6; resultando en los productos siguientes: el fósforo que posee el hipofosfito, agua y soda cáustica (hidroxilo). **Gutzeit** [1959] explicó que esta reacción es periódica y su velocidad es una función inversa del pH. El fósforo elemental es depositado como una solución sólida en la matriz del níquel. **Beck**, explicó la periodicidad de esta reacción, sugiriendo que el fósforo se precipita y se coagula cuando la

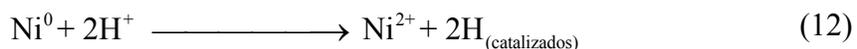
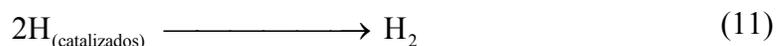
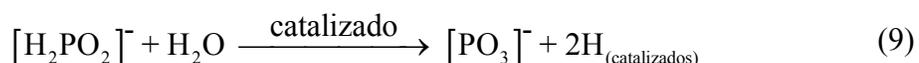
concentración de cationes de hidrógeno alcanza un valor sumamente bajo, esto se produciría sólo si ésta reacción dependiera de la velocidad de difusión de los cationes  $H^+$ , es decir cuando el contenido de fósforo de la deposición se incrementa, el pH tiende a bajar.

Al mismo tiempo que se dan las reacciones 5 y 6 se produce esta otra reacción:



Más aniones de hipofosfito son catalíticamente oxidados a aniones de ortofosfito ácido, generando a la vez hidrógeno molecular (gaseoso). Esta última reacción ocurre en forma independiente de la deposición del níquel y según **Gutzeit** [1960] disminuye la eficiencia (hipofosfito consumido por unidad de níquel depositado) del proceso a un valor del 33 %. La velocidad con que se produce la reacción anterior tiende a ser el doble con respecto a como se dan las reacciones 5 y 6, por tal razón se necesitan 3 aniones de hipofosfito por cada catión de níquel reducido a níquel depositado ( $Ni^0$ ).

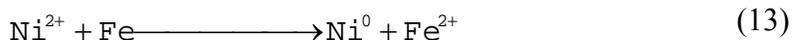
También pueden plantearse las siguientes Ecs.:



Cuando el pH es demasiado bajo, el níquel depositado puede disolverse y generarse hidrógeno gaseoso (Ec. 12). Según **Rorbo** [1962] el proceso es catalizado por algunos metales que pertenecen al grupo VIII de la Tabla periódica, sin embargo los metales más nobles que el níquel (por ejemplo el hierro y el aluminio) al ser inmersos en

una solución electrolítica, forman una capa activa de níquel, el cual se deposita sobre la superficie y la hace catalíticamente activa.

Cuando el sustrato es el hierro, ocurre la siguiente reacción de electrólisis:



Éste revestimiento actuará como catalizador y la deposición del níquel seguirá según lo planteado en las reacciones anteriores.

La composición química y las propiedades físicas de los recubrimientos autocatalíticos son presentadas en las Tabla 1 y 2.

Tabla 1. Resumen de las propiedades de los recubrimientos auto catalíticos de Ni-P.

Propiedades	Valores
Gravedad específica	Aproximadamente 7.85
Punto de fusión	890 °C (1635° F)
Resistividad eléctrica	Aproximadamente $60 \times 10^{-7} \Omega\text{-m}$
Coeficiente de expansión térmica	$13 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$
	$7.22 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{F}^{-1}]$
Conductividad Térmica	4.400 a 5.622 W/m·K
Microdureza del recubrimiento	49 a 50 Rockwell C
	500 a 600 Vickers
Máximo valor de dureza	70 Rockwell C
	1000 Vickers

Tabla 2. Análisis químico de los recubrimientos autocatalíticos de Ni-P.

Elemento	Níquel	Fósforo	Carbono	Oxígeno	Nitrógeno	Hidrogeno
%	90 – 92	8 – 10	0.04	0.0023	0.0047	0.0016

## 1.2 PRINCIPALES VARIABLES INVOLUCRADAS EN LOS PROCESOS DE RECUBRIMIENTO AUTOCATALÍTICO DE Ni-P

La velocidad de deposición del recubrimiento, a una composición constante de la solución, exhibe una relación directa con las variables involucradas en el proceso, como lo es la temperatura, la concentración de hipofosfito y el pH de la solución. A continuación se presenta un resumen en el cual se plantea la influencia de cada variable a la velocidad de deposición (velocidad con que se producen las reacciones).

Las principales variables que afectan el proceso son: temperatura, pH, concentración de hipofosfito, carga de la solución, agitación y envejecimiento de la solución. El efecto individual de la mayoría de esas variables y los componentes de la solución han sido estudiados y reportados. Algunos reportes se contradicen unos a otros, lo que refleja la dependencia compleja de la velocidad de deposición. Una expresión para la velocidad de deposición (crecimiento del espesor del recubrimiento por unidad de tiempo) viene dado por:

$$d = \left[ \frac{de}{dt} \right] = f(T, \text{pH}, C_{\text{Ni}^{2+}}, C_{\text{red}}, CO_{\text{red}}, V_{\text{ol}}/A, K, B, S, n_1, n_2, \dots) \quad (14)$$

Donde:  $d$  es la velocidad de deposición, es la pendiente de la curva de un gráfico espesor-tiempo de deposición,  $T$  es la temperatura de deposición,  $\text{pH}$  es la acidez o alcalinidad de la solución,  $C_{\text{Ni}^{2+}}$  es la concentración del níquel en la solución acuosa,  $C_{\text{red}}$  es la concentración total del agente reductor (hipofosfito de sodio),  $CO_{\text{red}}$  es la concentración del agente reductor gastado (ortofosfito),  $V_{\text{ol}}/A$  es la carga de la solución (volumen de la solución sobre el área de la superficie a recubrir),  $K$  es el tipo y la concentración del acomplexante,  $B$  es el tipo y la concentración del acelerante,  $S$  es el

tipo y la concentración del estabilizador y  $n_1, n_2, \dots$  son otros factores entre los cuales la agitación, contaminación de la solución.

De todos los parámetros anteriores, la temperatura y el pH, así como la concentración del estabilizador utilizado en la solución son los que más influyen en la velocidad de deposición.

También la expresión anterior puede expresar la composición de la aleación a ser depositada (Ni-P), la velocidad de deposición y la composición de la solución, donde en lugar de  $d$ , será el contenido de fósforo de la deposición ( $C_{LM}$ ). Siendo los parámetros más importantes de la expresión siguiente, el valor del pH, la concentración de níquel con respecto a la del agente reductor  $[\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-]$  y la concentración del estabilizador:

$$C_{LM} = f \left( T, \text{pH}, C_{\text{Ni}^{2+}}, C_{\text{red}}, \text{CO}_{\text{red}}, V/A, K, B, S, n_1, n_2, \dots \right) \quad (15)$$

### 1.2.1 TEMPERATURA

La temperatura es un parámetro importante y el que más influye en la velocidad de deposición. La mayoría de las reacciones de reducción y oxidación involucradas en el proceso total, requiere energía en forma de calor y esto es cierto para todos los tipos de soluciones y todos los valores de pH a los cuales se puede trabajar.

La velocidad de deposición del proceso autocatalítico se expresa mediante una relación exponencial con la temperatura. **Gutzeit** [1960] planteó que un descenso de 10 °C en el proceso corresponde a una disminución de 52.5 % en la velocidad de

deposición. Por otro lado, en las soluciones ácidas muchas de las etapas individuales de la reacción sólo pueden tomar lugar cuando la temperatura alcanza valores superiores a los 50 °C. Así, teóricamente todas las soluciones autocatalíticas ácidas a base de hipofosfito deberían operar eficientemente entre 85 y 95 °C, lo cual también es cierto para soluciones alcalinas borhídricas y alcalinas hidrazínicas; aunque sólo unas pocas soluciones alcalinas y neutras con hipofosfito son capaces de operar sobre un amplio intervalo de pH a temperaturas por arriba de 70 °C. En todos los casos se incrementa la velocidad de deposición con el incremento de la temperatura.

Es de tener en cuenta que mientras la velocidad de deposición se incrementa, al incrementar la temperatura de la solución, ésta puede alcanzar su punto de ebullición o puede perder la estabilidad por las reacciones que se generan muy rápidamente. Por lo tanto, el calentamiento de la solución debe realizarse muy lentamente como sea posible.

Además, la temperatura influye en el contenido de P en el recubrimiento y por ende las propiedades que tendrá éste. De acuerdo a **Baldwin y Such** [1968], con soluciones ácidas y demás condiciones de operación constantes, se obtienen recubrimientos de bajo contenido de P al incrementar la temperatura de la solución, pero dicho resultado no puede generalizarse para cada proceso; por lo tanto, los resultados de los recubrimientos sólo pueden ser aplicados a condiciones prácticas, cuando se realizan estudios con equipos altamente especializados y la agitación sea muy eficiente para obtener uniformidad en la temperatura de la solución. Así para poder reportar confiablemente estos resultados es muy importante, la precisión del control de la temperatura de las soluciones autocatalíticas de Ni-P.

**Baldwin y Such** [1968] trabajaron con soluciones ácidas, a diferentes temperaturas y otras condiciones de operación constantes, obteniendo recubrimientos de bajo contenido de P al incrementar la temperatura de la solución.

### 1.2.2 EL pH

La velocidad de deposición en el caso de las soluciones ácidas y alcalinas a base de hipofosfito son especialmente sensibles al pH, debido a que al producirse las reacciones representadas por las Ecs. 5-13, en la cuales se presenta que la concentración del ion hidrógeno ( $H^+$ ) se incrementa cuando los cationes del níquel son reducidos para formar el metal.

Para contrarrestar ese efecto, es necesario añadir un agente retenedor (sal alcalina o un ácido débil) a la solución, compensando así la formación de los cationes de  $H^+$  que resultan en las reacciones 5, 6, 8 y 10; por lo cual, si la solución es alcalina y el agente retenedor es  $OH^-$ , se produce la reacción siguiente:



El efecto que el pH produce sobre el contenido de P en el recubrimiento es más pronunciado que el efecto de la temperatura. **Randin y Hintermann** [1957] depositaron recubrimientos autocatalíticos de Ni-P a partir de una solución ácida a base de ácido clorhídrico con glicol y ácido succínico como estabilizador e iones de fluoruros como aceleradores a  $94 \pm 0.5$  °C. Así, los valores más bajos de pH en la solución produjeron

un mayor contenido de P en los depósitos. Resultados similares fueron reportados por **Grünwald** [1983] y **Bogenschutz** [1969], de lo cual se concluyó que la curva del gradiente del porcentaje de P vs pH depende de la relación del nitrato al hipofosfito  $[\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-]$ . La alta concentración de hipofosfito y el gran exceso de agentes reductores, disminuyen el efecto del pH en el proceso.

**Bogenschutz y colaboradores** [1969] reportaron que el contenido de P en los recubrimientos autocatalítico de Ni-P depende del pH de la solución; lo cual depende de la relación de la concentración de níquel con respecto a la del agente reductor  $[\text{Ni}^{2+}/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-]$  en la solución. Además, el contenido de P en los recubrimientos Ni-P es influenciado por la velocidad de deposición y la temperatura de la solución.

De acuerdo a **Gawrilov** [1974] el incremento del pH produce los siguientes efectos:

- a) Incremento aproximadamente lineal en la velocidad de deposición a una temperatura dada.
- b) Descomposición espontánea de las soluciones, debido a la modificación de la reacción del hipofosfito.
- c) Disminuye la solubilidad de fosfito de níquel, ya que la deposición de éste componente indeseado en el recubrimiento puede iniciar una descomposición y frecuentemente produce recubrimientos rugosos.
- d) Disminución en el contenido de P en la deposición.

La disminución de pH puede conducir a:

- a) Prevenir la deposición de sales básicas y de hidróxidos.
- b) Disminución del poder reductor del hipofosfito.
- c) Una amortiguación más efectiva de especies en la solución.

- d) Un valor de pH por debajo de 4, produce una reducción en la velocidad de deposición, y puede atacar a la superficie depositada, como se presenta en la reacción mostrada en la Ec. 12.

No se produce prácticamente recubrimiento por debajo de un pH igual a 3; recíprocamente por encima de un pH 7, comienza a predominar la oxidación del hipofosfito, de acuerdo con la reacción:



El valor del pH seleccionado para una solución ácida debe asegurar una velocidad mínima de deposición y la estabilidad de la solución, para una utilización óptima de hipofosfito, sin olvidar controlar en menor grado la solubilidad del ortofosfito.

### 1.2.3 CONCENTRACIÓN DE HIPOFOSFITO

Para dos o más condiciones de deposición con el pH constante, la velocidad de deposición es una función directa de la concentración de hipofosfito. En otras palabras el mecanismo de reacciones principales (Ecs. 5 y 6) depende primordialmente del hipofosfito  $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ . Esto sugiere que es deseable un alto contenido de hipofosfito en la solución; no obstante, existen varias objeciones. Primero, **Brenner y Riddell** [1947] reportan que una elevada concentración de hipofosfito produce una gran cantidad de cationes reducidos de níquel (descomposición repentina de la solución), que es lo opuesto a la deposición catalítica selectiva de los cationes de níquel, sobre la superficie de las partes a recubrir (la estabilidad de la solución disminuye como una función directa

de la concentración de hipofosfito). Segundo, **Gutzeit y Krig** [1953] reportaron que existe una zona angosta de proporciones óptimas entre la concentración de níquel e hipofosfito y una concentración absoluta óptima de aniones de hipofosfito en la solución produciendo depósitos buenos a velocidades comerciales aceptables. **Gutzeit** [1956] reportó que el contenido de hipofosfito debe estar de entre 0.220 y 0.250 mol/l y la relación molar níquel/ hipofosfito entre 0.3 y 0.4.

#### 1.2.4 LA AGITACIÓN

Aunque la agitación de la solución o el movimiento de las piezas a recubrir no es absolutamente necesario para la deposición de Ni-P, es usualmente recomendable que se realice. Esto se fundamenta en el incremento de la homogenización de la solución, una mayor convección y el transporte de los reactantes a la superficie de trabajo a ser recubierta. También, es necesario evitar las burbujas de gas; si al colocar la pieza apropiadamente, no se asegura la evacuación del hidrógeno molecular formado en las reacciones, el recubrimiento será defectuoso. Esto es específicamente cierto para las secciones de perfiles con geometría complicada o para recubrir las paredes interiores de tuberías, dado que sólo se formarán depósitos de níquel de calidad debido al contacto completo y continuo con la solución.

Es ventajoso proporcionar una agitación, especialmente si se quiere evitar: las porosidades (adherencia de burbujas de hidrogeno), la adherencia de partículas sólidas

(polvos). La agitación de la solución es frecuentemente realizada por inyección de aire, recirculación de la misma por bombeo o por agitación mecánica.

**Gawrilov** [1974] reportó que la velocidad de deposición en soluciones ácidas se incrementa con la agitación, dejando las otras condiciones constantes. Esto puede ser explicado en términos de un incremento de pH dentro de la película del fluido adyacente al sustrato, donde se produce la difusión de átomos.

**Stallman** [1986] estudió el efecto de la circulación de la solución en la deposición con una solución a base de hipofosfito de sodio o soluciones de borohidrazina de sodio, utilizó un diseño especial de celda y soluciones ácidas y alcalinas; así reportó que el incremento de recirculación se produce a un decremento en la velocidad de deposición, formándose un depósito muy brillantado. Con los depósitos de Ni-B, en contraste con el anterior, incrementando la recirculación, incrementa la velocidad de deposición con una tendencia a la formación de nódulos. Los experimentos con soluciones circulando, revelan principalmente que para producir un depósito uniforme, no se recomiendan los flujos con alta velocidad, sino más bien una agitación intensa cerca de la superficie de trabajo, eso es requerido como un factor importante para el diseño del tanque de deposición autocatalítica de Ni-P. Múltiples agitadores de bajo poder producirán mejores resultados que una sola unidad de alto poder. En tal sentido, la solución después de ser bombeada debe pasar por un filtro y ser conducida a la cámara por múltiples canales.

También **Matsuoka et al.** [1986] reportó que la velocidad de deposición se duplica cuando se utiliza nitrato de tantalio como estabilizante en soluciones tanto ácidas como básicas.

El uso de ultrasonido como medio de agitación ofrece un medio especial para realizar dicha agitación de la solución. Además, ha sido largamente reconocido que la radiación ultrasónica de una frecuencia de pocos kHz hasta cerca de 2 MHz, sirve para acelerar la deposición de recubrimientos electrolíticos y la deposición autocatalítica.

### 1.2.5 CARGA DE LA SOLUCIÓN

La carga de la solución tal como se definió, es el volumen de solución entre el área a recubrir, la cual al exceder de  $10 \text{ ml/cm}^2$ , puede generar problemas de inestabilidad en la solución.

**Rorbo** [1962] presentó dos series de experimentos sobre la dependencia de la temperatura con la carga de la solución. En una serie el valor de  $V_{01}/A$  fue  $60 \text{ ml/cm}^2$  y en la otra  $10 \text{ ml/cm}^2$ . En las Figs. 1 y 2 se presentan estos resultados.

En  $1\frac{1}{2}$  hora de inmersión, se observa sólo una pequeña diferencia entre el espesor obtenido en las dos series, aunque posteriormente las gráficas empiezan a separarse notablemente, sobretodo a temperaturas más elevadas; es decir, la velocidad de deposición se incrementa con el incremento de la carga. Esto es debido al hecho que las concentraciones, incluyendo el valor del pH, se cambia más rápidamente en la solución con un  $V_{01}/A$  de  $10 \text{ ml/cm}^2$  que con una relación de  $60 \text{ ml/cm}^2$ . Recordando que la estabilidad de la solución, debe ser la razón principal para la limitación en la relación  $V_{01}/A$ , donde no hubo una diferencia significativa observada entre las dos relaciones.

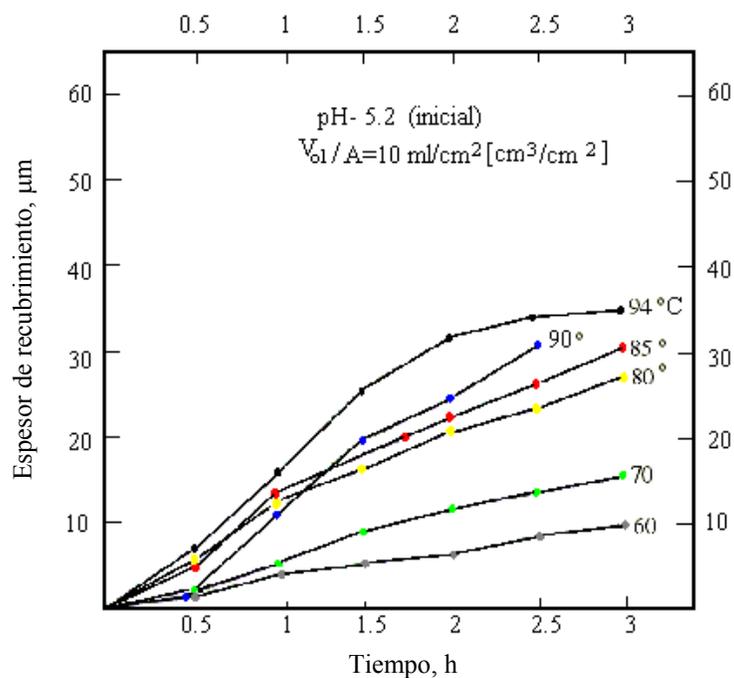


Fig. 1. Variación del espesor vs tiempo de inmersión, para una carga de  $10 \text{ ml/cm}^2$ .

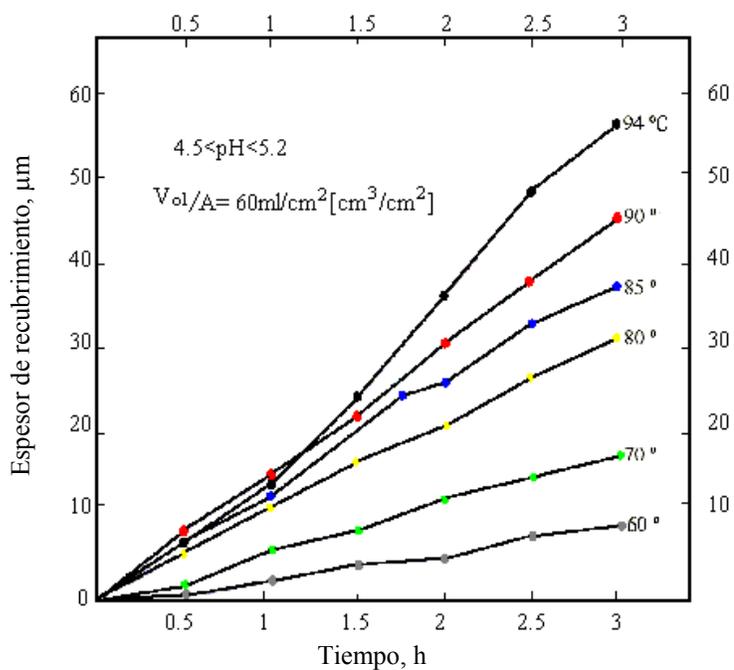


Fig. 2. Variación del espesor vs tiempo de inmersión, para una carga de  $60 \text{ ml/cm}^2$ .

**Wackernagel** [1966] presentó un monograma (ver la Fig. 3) de la relación entre el tiempo de inmersión y la carga de la solución. **Wiegand et al.** [1968] presenta que la carga de la solución afecta el contenido de P del depósito; es decir, para una carga pequeña en la solución, el contenido de fósforo en el depósito es bajo.

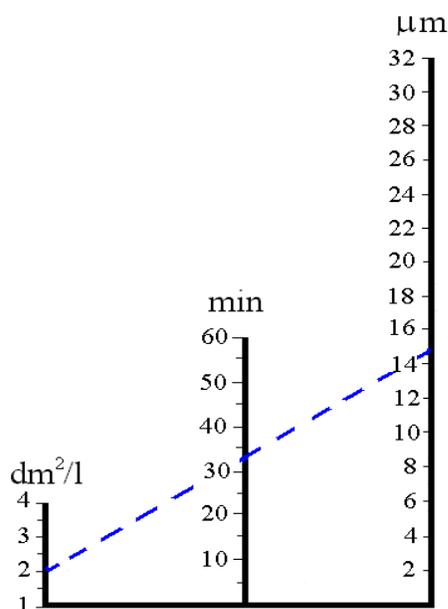


Fig. 3. Nomograma, de carga de la solución, el tiempo de inmersión y espesor del recubrimiento a obtener Wackelrnagel [1966].

### 1.2.6 ENVEJECIMIENTO DE LA SOLUCIÓN

El tiempo de vida de una solución autocatalítica está determinado en función del número de veces el contenido total de iones de Ni (g/l) es consumido y reemplazado. Una solución que contendría 6 g/l de Ni (como metal), para el tiempo que se le han agregado entre 30 y 80 g/l como reemplazo (dependiendo de el tipo de solución), la solución

completa debería de ser descartada, ya que la resistencia a la corrosión y otras propiedades importantes del recubrimiento autocatalítico a obtener disminuye severamente. Además, la velocidad de deposición de una solución envejecida decae bruscamente.

No existe literatura confiable que mencione el valor máximo permitido de concentración de ortofosfito o para los productos de oxidación correspondientes como agentes reductores. Presumiblemente ese no es un criterio equivocado para determinar cual es el máximo valor que debe de ser considerado, no existen punto en el cual pueda decirse que la solución ya no deba ser utilizada. El níquel puede esencialmente ser recargado hasta un máximo de 20 veces, el papel de los agentes acomplejantes es indudablemente importante para todo esto. La concentración de ortofosfito es considerado como una función de la vida de la solución.

**Erhöhte** [1991] reportó que el contenido de fósforo en el depósito también cambia con la edad de la solución manteniendo constante las otras condiciones. El contenido de fósforo en el depósito se incrementa con el contenido de la concentración de ortofosfito en la solución, aunque reporta que generalmente esta observación es dudosa. De acuerdo al estudio de **Erhöhte** [1991] debería ser posible trabajar una solución autocatalítica de níquel, hasta hacer un máximo de 25 ó 30 recargos de cationes de Ni. En tal caso, la electrodiálisis es una técnica usada para remover las sales formadas en el proceso.

Se concluye que un buen recubrimiento autocatalítico, es el resultado de la experimentación práctica y habilidad para realizar el proceso, al poder controlar la velocidad de deposición mediante las variables adecuadas como lo son temperatura, concentración de hipofosfito, pH, etc. con la finalidad de obtener el espesor y las propiedades deseadas.

### 1.3 REQUERIMIENTOS EN LA SUPERFICIE A RECUBRIR

A diferencia de los procesos electrolíticos en los que sólo pueden ser recubiertos materiales metálicos conductores, con la técnica de deposición autocatalítica se puede recubrir cualquier clase de material sean estos metálicos, cerámicos o polímeros.

La práctica del proceso autocatalítico de deposición demanda como en el proceso electrolítico, que la superficie del sustrato a recubrir debe estar limpia, libre de grasa y de cualquier contaminante y que no exista la más mínima partícula de óxido. En todo proceso de recubrimiento, el brillo de la superficie depende del pulido de la pieza antes de recubrir; es decir, entre más pulido esté el sustrato, más brillante será el recubrimiento.

La superficie a ser recubierta debe ser capaz de iniciar la reacción de deposición y esto indica que la superficie del sustrato sea catalíticamente activa por si misma o ser activada por la deposición de núcleos de un metal catalíticamente apropiado. Esto es debido a que el níquel es catalíticamente activo por si mismo, el proceso de deposición continuará aún después de recubrirse completamente el sustrato. Los sustratos pueden ser clasificados en términos de su actividad catalítica para el proceso de deposición, tal como se presenta a continuación:

*Clase 1:* Materiales metálicos intrínsecamente activos catalíticamente. La superficie de estos permite la deposición autocatalítica sin ninguna ayuda en el inicio del proceso.

*Clase 2:* Materiales metálicos extrínsecamente catalizados. La superficie de estos, no es catalíticamente activa por si misma; por lo tanto, es necesario depositar sobre su superficie núcleos de un material del tipo clase 1.

Por otro lado estos se pueden dividir en:

*Clase 2a:* Materiales metálicos que son menos nobles que el níquel. Estos tienen que ser activados electrolíticamente mediante la deposición de núcleos de níquel.

*Clase 2b:* Materiales metálicos que son más nobles que el níquel en la solución electrolítica en consecuencia no se produce la reacción para producir los núcleos catalizadores de níquel activado. En este caso es necesario aplicar, ya sea un pulso catódico de corriente (muy brevemente) o colocarlos con una pieza de metal menos noble que el níquel en la solución electrolítica. En el primer caso, el níquel es electrodepositado; en el segundo, una celda galvánica es formada permitiendo la deposición del níquel; es decir, una vez que los núcleos del níquel estén presentes en la superficie, el proceso de deposición es catalizado por sí mismo. También el proceso de activación que se presenta en la clase "2c" puede ser usado para estos metales.

*Clase 2c:* Materiales no metálicos. Estos tienen que ser sumergidos en una solución ácida con el fin de depositar los núcleos activos catalizadores de materiales del tipo clase 1.

La asignación de los metales para la clasificación anterior varía para cada tipo de solución a ser utilizada. Existen algunos elementos, los cuales aún a bajas concentraciones pueden bloquear la acción catalítica de los metales de la clase 1, por tanto estos elementos deben ser primero activados por electrodeposición por algún proceso de recubrimiento.

En el caso de las aleaciones, si el mayor de los constituyentes de las mismas puede ser recubierto autocatalíticamente, entonces dichas aleaciones lo serán. Esto es cierto aún si el menor constituyente es bloqueador.

Para las soluciones a base de hipofosfito en los recubrimientos autocatalíticos de níquel, los metales intrínsecamente catalíticos (clase 1) son por lo general los metales

catalizados por deshidrogenización del grupo VIII de la Tabla periódica, estos metales pueden ser directamente recubiertos por deposición autocatalítica de níquel. Los materiales del tipo clase 2a son el hierro, aluminio, berilio y titanio. Los materiales del tipo clase 2b son el cobre, la plata y el oro. Los elementos bloqueadores (venenos) para las soluciones a base de hipofosfito son el zinc, cadmio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y el azufre.

Entre las aleaciones que pueden ser recubiertas mediante la deposición autocatalítica de níquel se tienen aleaciones de aceros de bajo y alto carbono, fundiciones, latones (aleaciones), aleaciones de cobre-estaño (bronce) y la mayoría de las aleaciones de aluminio, los materiales de la clase 2c, los metales más electropositivos que el níquel, grafito, platino, paladio, rodio y oro.

Ciertos metales son anticatalíticos, al igual que las aleaciones que contienen mayor proporción de estos elementos, las cuales no se pueden recubrir directamente. Esto es cierto para el plomo, estaño, zinc, cadmio, antimonio, arsénico, bismuto, vanadio, tungsteno y zirconio. La preparación preliminar de la superficie sugiere eliminar completamente cualquier impureza o trazas de estos materiales de la superficie a recubrir.

Las partes metálicas a recubrir, deben tener una superficie limpia sin película de óxido. La suciedad, grasa, pinturas y recubrimientos orgánicos que no puedan ser eliminados por procesos de limpieza tales como: desoxidado, desengrasado y lavado, deben ser obligatoriamente retirados por medios mecánicos como el pulido con papel lija de carburo de silicio (SiC) desde el número 100 hasta el 1200. Podría ser recomendable cepillar, esmerilar y eliminar cualquier sopladura de la superficie, antes de realizar el pulido.

Los requerimientos básicos son idénticos a la electrólisis para producir una superficie metálica limpia, sin embargo el último paso es la activación de la superficie, lo cual no se hace en electrodeposición. La activación tiene que ser en forma apropiada (directamente o a través de alguna reacción intermedia) para que la superficie sea un catalizador eficiente en la reducción de los cationes de níquel.

**Puchi et al.** [1996] cito que activo en acero AISI 1045 de la manera siguiente: limpieza con acetona en ultrasonido durante 15 min, enjuague con agua destilada, desengrasada en una solución de NaOH al 10 % a 60 °C durante 15 min, enjuague con agua destilada e inmersos en una solución de HCL al 50 % durante 1 minuto.

**Berríos** [1998] citó haber activado un acero AISI 1045 de acuerdo a la recomendación de la norma de la ASTM B 656 – 91, para depositar un recubrimiento autocatalítico de Ni – P.

Los procedimientos más comunes son el desengrasado a vapor, limpieza con agua destilada y activación de la superficie a recubrir, lo cual se debe realizar de acuerdo a las recomendaciones de las normas de la ASTM [B 183–79 (1997), B 322-99] tal como se presenta en las etapas siguientes:

- Desengrasado con jabón líquido, con agua o a vapor
- Enjuagado con agua destilada
- Secado con aire caliente
- Desengrasado con soda cáustica al 10 % durante 10 minutos y a temperatura de 60 °C.
- Enjuagado con agua destilada
- Activación con la solución apropiada para cada material (ácido clorhídrico al 20% durante 1 minuto para los aceros al carbono)

- Enjuagado con agua destilada.

Posteriormente las probetas deben ser sumergidas inmediatamente en la solución, sin dejar que éstas se sequen.

Para la reducción de residuos en el proceso de limpieza, se debe considerar primero el material menos peligroso. Idealmente, el procedimiento de limpieza preferido implicará el menor número de pasos, emplear el medio menos tóxico y genera el menor residuo. Los medios más deseables de limpieza son el aire y el agua. Si estos no son efectivos, los medios abrasivos con aire y agua son los próximos más deseables. Estos pueden aplicarse frotando la pieza a mano o con un aparato de tipo soplete que utiliza aire a presión.

Si para lograr el acabado necesario se requiere el uso de químicos, estos deben probarse en el orden siguiente: las soluciones acuosas detergentes, alcalinas, ácidos, y los solventes. Esta jerarquía (ver la Fig. 4) se basa en las propiedades de riesgo de las opciones y de los costos de tratamiento. Muchos detergentes acuosos pueden ser descargados directamente a un sistema de drenaje sin tratamiento previo. Con frecuencia los líquidos que contienen detergentes acuosos llenan los requisitos de disposición del sistema de drenaje sin tratamiento adicional, a menos que la contaminación metálica sea excesiva. Cuando se requiere tratamiento es usualmente debido a los Sólidos Totales Disueltos (STD) o por la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Típicamente, las soluciones alcalinas sólo requieren que se ajuste el pH antes de su disposición. Las soluciones ácidas pueden tener un contenido de metal considerable y, por lo tanto, deben ser tratadas más extensamente. Los solventes presentan un número de problemas, incluyendo el peligro de inflamabilidad y el riesgo que presentan para la salud de los obreros.



Fig. 4. Diagrama de clasificación de los residuos.

#### **1.4 LIMPIEZA Y PASIVIDAD DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA EN CONTACTO CON LA SOLUCIÓN AUTOCATALÍTICA DE Ni-P**

El sistema en general consta de otros subsistemas como lo son: el de calentamiento y control de temperatura, el de recirculación de la solución y además otros elementos, como lo son el medidor de pH y la cámara con su respectivo aislante térmico. En la mayoría de los casos la solución es puesta en contenedores de acero inoxidable o de plástico y debe ser continuamente agitada.

Se debe tener muy en cuenta que el material de la cámara no reaccione con la solución; por lo tanto, es necesario que pueda pasivarse o que sea construida o recubierta con un material pasivo, como por ejemplo: teflón, fibra de vidrio, caucho, entre otros.

La cámara que contendrá la solución deberá de estar limpia de cualquier impureza que pudiera modificar la composición de la solución o adherirse al substrato a recubrir o que durante el proceso de deposición pueda descomponer espontáneamente la solución o modificar los resultados esperados en el recubrimiento.

Por otro lado, si el material de la cámara es acero inoxidable, este debe ser pasivado antes de cada deposición con una solución de ácido nítrico al 15 % y luego debe ser enjuagada con agua destilada hasta que el pH iguale a la del agua utilizada, esto también debe hacerse para la bomba (si fuese de acero inoxidable) y el elemento generador de calor que acondiciona térmicamente la solución.

También, es muy importante tener en cuenta que en la práctica la superficie del material a recubrir pueden actuar como estabilizadores.

**Innes y Kunces** [1979] estudiaron los niveles de impurezas en las soluciones sobre el efecto de los recubrimientos y los procesos para mejorar la calidad de los mismos. Estos resultados se presentan en la Tabla 3. Cabe mencionar que en muchos casos la única medida a tomar es desechar la solución completamente y empezar de nuevo con otra.

Tabla 3. Problemas causados por los contaminantes en la deposición de recubrimientos autocatalíticos de Ni-P.

Contaminante	Concentración límite, ppm	Efecto	Acción a tomar
Pb, Cd	≥ 5	No deposición ó deposición discontinua	Deposición en otras piezas para agotar la solución
Zn	≥ 300	Baja velocidad de deposición	Descartar la solución
Cu	≥ 15	Recubrimiento sin brillo	Deposición en otras piezas para agotar la solución
Fe	≥ 150	Baja velocidad de deposición	Descartar la solución
Al	≥ 300	Recubrimiento sin brillo y baja velocidad de deposición	Descartar la solución
Pb	≤ 3	Descomposición de la solución	Descartar la solución
Cr(III)	≥ 15	Deposición discontinua y baja velocidad de deposición	Descartar la solución
Cr(VI)	≥ 3	Deposición discontinua	Descartar la solución
S <sup>2-</sup>	≤ 10	No deposición o recubrimiento sin brillo	Deposición en otras piezas para agotar la solución
NO <sup>3-</sup>	≥ 50	No deposición	Fijar el pH a 4 y la temperatura a 85 °C durante dos horas
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	80 – 150 g/l	Baja velocidad de deposición	Descartar y reemplazar la solución (Incrementar el pH y temperatura)

Otra situación importante, es evitar la formación de pares galvánicos entre las partes a recubrir y las paredes del recipiente, por lo cual debe también diseñarse un dispositivo aislante.

En general, la experiencia indica que aún cuando se haya pasivado el sistema, una estabilidad insuficiente de la solución hará que se produzca deposiciones espontáneas sobre las paredes del recipiente; por lo tanto, es muy importante controlar la estabilidad de la solución.

## **1.5 NORMAS DE CONTROL Y SEGURIDAD AMBIENTAL APLICADAS AL PROCESO**

El efecto de la contaminación ambiental desde el inicio de la humanidad hasta hace un par de siglos, no constituía un problema, ya que todavía no se producía un desequilibrio significativo entre el desarrollo y el ambiente. A partir de la revolución industrial, se produjo un desequilibrio de forma tal que la contaminación ha sido un problema que empezó a crecer rápidamente, especialmente con el uso del petróleo y sus derivados.

Los contaminantes pueden ser divididos en grupos y para cada uno de ellos existen tecnologías de tratamiento y equipos para la reducción de sus efectos. En la Tabla 4, se presenta un resumen de los parámetros contaminantes por grupos subsectores y su respectiva tecnología de tratamiento.

Tabla 4. Resumen general de la contaminación ambiental por subsectores. Tomado del Manual identificación por subsector de medidas de minimización del impacto sobre el medio ambiente.

Subsectores	Parámetros contaminantes	Tecnologías de tratamiento	Equipos descontaminadores
Contaminación Atmosférica(humos y gases)	Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	Lavado	Torre de lavado
	Monóxido de carbono CO	Oxidación (exceso de aire)	Oxigenados
	Dióxido de azufre SO <sub>2</sub>	Lavado con soda cáustica o cal	Torre de lavado
	Óxidos de nitrógeno	Catálisis (catalizador Pt) o lavado	Reactor o lavado
	Fluorhídrico FH	Neutralización	Neutralizador
	Sulfhídrico SH <sub>2</sub>	Neutralización	Neutralizador
	Partículas (polvo)	Sedimentación o filtración y electrofiltración	Cámaras, ciclones, filtros y electrofiltros
Contaminación de las aguas ( vertidos líquidos)	Sólidos gruesos y finos	Desbaste	Rejas, rejillas y tamices
	Sólidos en suspensión (S.S.)	Decantación	Desarenadores, decantadores
	Aceites y grasas (A – G)	Flotación	Celdas de flotación
	Metales (Hg, Pb, Cr, Ni, etc.)	Precipitación química	Floculación – decantación
	Material oxidable (CN -) (S <sup>2-</sup> )	Oxidación	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , lejía
	Pesticidas	Absorción	Columnas carbón
	Materia orgánica (DQO y DBO5)	Tratamientos Biológicos	Balsas, Digestores, lagunas
	Bacterias y virus	Esterilización	Cloro, Radiación U.V., ebullición
pH (acidez o alcalinidad)	Neutralización	Ácidos o álcalis (agitadores)	
Contaminación de suelos(desechos sólidos)	Hidrocarburos (petróleo)	Inertización	Cal y cemento
	Combustibles (desechos hospitalares)	Incineración	Incinerador
	Materia orgánica	Compostaje	Compostador o volcancitos
	Vidrio, latas, papel-cartón, trapos	Reciclaje	Túnel de viento
	Resto desechos	Vertedero (relleno sanitario)	Trituración y enterrar
Contaminación acústica (ruidos y vibraciones)	Nivel ruidos (db A, B, o C)	Aislamientos	Poliuretano, corcho, ladrillos porosos
		Pantallas	Cerámica porosa, árboles
		Amortiguadores	Muelles, tacos de goma

### 1.5.1 EN EL ÁMBITO INTERNACIONAL

El agujero en el capa de ozono y el efecto de invernadero a causa de la contaminación por mencionar algunos, han puesto en alerta a todos los países. Razón por la cual se han establecido normas y reglamentos para el control y almacenaje de los elementos utilizados en los procesos industriales.

La situación en el ámbito internacional es muy extensa, con respecto a la gran cantidad de tratados, convenios, protocolos, declaraciones, estándares, códigos, leyes, normas, principios y recomendaciones hechas por muchos organismos referentes al diseño del proceso relacionado con el presente trabajo.

A continuación se mencionan algunos de ellos:

- Las normas de la ASTM designación B733-97 y de la UNE 112042:1994 e ISO 4527:1987 la cual indica las especificaciones referente al recubrimiento autocatalítico de níquel-fósforo.
- En EE.UU. la Environmental Protection Agency (EPA) es la encargada del diseño del ambiente, rige también la ley del control de sustancias tóxicas (Toxic Substance Control Act), como ente consultor está el Instituto Americano de Ingenieros Químicos (AIChE) para la seguridad y control de procesos.
- El Convenio de Basilea, sobre el control de movimientos transfronterizos de residuos peligrosos y su eliminación, del cual El Salvador forma parte, entró en vigor desde el 5 de mayo de 1992. El cual en su anexo "A" (Anexo 2, en el presente trabajo), menciona todos los materiales considerados peligrosos.
- El Artículo 39 de la Convención de Lomé IV, relativa al Movimiento Internacional de Desechos Peligrosos y Radioactivos.

- La recomendación del Comité de Expertos de las Naciones Unidas sobre el Transporte de Sustancias Peligrosas (1957).
- En España existe la ley 10/1998, del 21 de abril, de residuos, que es una normativa referente a la producción, posesión y gestión de residuos; también presenta una categoría a los residuos, donde el literal "Q6" hace referencia a los catalizadores utilizados.

### **1.5.2 EN EL ÁMBITO NACIONAL**

Debido a un proceso de industrialización en el país, que se incrementó a partir de la década del sesenta (1960) y en la década del 90 representó el 73 % de los bienes de consumo producidos; según datos del "Estudio de Diseño y Factibilidad del Programa de Descontaminación de Áreas Críticas en El Salvador", en el ámbito nacional el sector industrial se agrupa en la Asociación Salvadoreña de Industrias (ASI) y la Asociación de Medianas y Pequeñas Industrias (AMPES). La industria de El Salvador, una de las más grandes de Centroamérica, está dominada por la agroindustria y los textiles (18% del PIB), ambas son altamente contaminantes, y sólo aproximadamente el 4% de ellas tiene sistema de tratamiento de efluentes.

En nuestro país existen limitaciones en la capacitación, capacidad técnica y de infraestructura para dar respuesta a la problemática que se presenta con la disposición de residuos industriales, lo cual ha quedado en evidencia con los accidentes registrados

principalmente por la violación de las normas sobre manipulación de los productos y desechos tipificados como tóxicos, reactivos o radioactivos.

Se sabe, por medio de referencias bibliográfica, que en los recubrimientos electrolíticos se utilizan sales de cianuro, las cuales son altamente tóxicas. Aunque existen substitutos menos contaminantes que estas sales, sin embargo la utilización de estos substitutos hace más tardado o más costoso el proceso electrolítico.

En los recubrimientos autocatalíticos de Ni-P el único gas emanado es hidrógeno (ver sección 1.1.2). Existen procesos de análisis para la determinación de los parámetros contemplados en la norma NSO 13.07.03:98. En las Tablas 5 y 6 se presenta un listado de estos procesos.

Las normas y reglamentos que guardan relación con el presente trabajo y que existen a la fecha, son las siguientes:

- El decreto legislativo 233 para la gestión ambiental, la cual es obligatoria para toda empresa o proyecto en el país, donde debe realizarse un Estudio de Impacto Ambiental (EsIA), el cual es elaborado por un equipo multidisciplinario de profesionales para obtener el permiso ambiental. La ley ambiental entró en vigencia el 12 de mayo de 1998, se rige bajo un reglamento general como instrumento jurídico, con el cual Ministerio del Medio Ambiente y Recursos Naturales (MARN) puede hacer cumplir la Ley del Medio Ambiente
- El artículo 21 de la Ley del Medio Ambiente lista las actividades que para su realización requieren de la obtención del permiso ambiental. Dicho artículo en sus incisos d, n y o hace mención específica para situaciones similares al que se realiza en el presente trabajo.

Tabla 5. Norma Salvadoreña NSO 13.07.03:98. Parámetros de valores permisibles para aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor.

Parámetros	Valores máximos permisibles	Unidades
Aceites y grasas (aguas domésticas)	10	mg/l
Aceites y grasas (aguas industriales)	20	mg/l
Aluminio	5	mg/l
Arsénico	0.1	mg/l
Bario total	5	mg/l
Berilio	0.1	mg/l
Boro	1.5	mg/l
Cadmio	0.1	mg/l
Cianuro total	0.5	mg/l
Cinc	5	mg/l
Cloruros	500	mg/l
Cobalto	0.2	mg/l
Cobre	1	mg/l
Coliformes fecales	1000	UFC/100 ml
Coliformes totales	1000	UFC/100 ml
Color real	50	Pt-Co
Compuestos fenólicos	0.001	mg/l
Cromo hexavalente	0.05	mg/l
Cromo total	1	mg/l
DBO (aguas domésticas)	30	mg/l
DBO (aguas industriales)	200	mg/l
Detergentes	2	mg/l
DQO (aguas domésticas)	400	mg/l
DQO (aguas industriales)	60	mg/l
Fluoruros	5	mg/l
Fósforo total	3	mg/l
Herbicidas totales	0.1	mg/l
Hidrocarburos	5	mg/l
Hierro total	5	mg/l
Litio	2	mg/l
Manganeso total	2	mg/l
Materiales flotantes	Ausentes	mg/l
Mercurio	0.005	mg/l
Molibdeno	0.1	mg/l
Níquel	0.2	mg/l
Nitrógeno total	10	mg/l
Organoclorados	0.005	mg/l
Órganos fosforados y carbonatos	0.1	mg/l
PH	505 - 9	mg/l
Plata	0.02	mg/l
Plomo	0.05	mg/l

Tabla 5. Norma Salvadoreña NSO 13.07.03:98. Parámetros de valores permisibles para aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor. (continuación)

Parámetros	Val. Máx. permisibles	Unidades
Selenio	0.5	mg/l
Sólidos sedimentables	1	mg/l
Sólidos suspendidos (aguas domésticas)	60	mg/l
Sólidos suspendidos (aguas industriales)	150	mg/l
Sulfatos	400	mg/l
Temperatura	35	°C
Turbiedad	100	NTU
Vanadio	1	mg/l

- El decreto constituyente N° 41, presenta el Reglamento Especial en Materia de Sustancias, Residuos y Desechos Peligrosos, basado en los artículos 57 y 59 de la Ley del Medio Ambiente.
- La norma salvadoreña NSO 13.07.03.98 editada por el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), es una adaptación de la propuesta de normas de aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor, editada por el Ministerio de Salud de El Salvador, en octubre de 1996. En esta norma se presentan los parámetros sobre valores permisibles para aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor (alcantarillas, ríos o el mar directamente). La Administración Nacional de Acueductos y Alcantarillados (ANDA) es el ente encargado, según la Ley Constitutiva de atender lo concerniente al alcantarillado sanitario y le corresponde otorgar los permisos de descargo de residuos industriales en el sistema de alcantarillado, también el Ministerio de Salud y Asistencia Social (MSPAS) y el MARN son los encargados de velar por el cumplimiento de esta norma.

Tabla 6. Procesos de análisis para la determinación de los parámetros contemplados en la norma Salvadoreña NSO 13.07.03:98.

Parámetros	Proceso normalizado	Referencia ASTM
Aceites y grasas (aguas domésticas)	5520	D 3921 - 85 (1990)
Aceites y grasas (aguas industriales)	5520	D 3921 - 85 (1990)
Aluminio	3500-Al	D 857 -89
Arsénico	3500-As	D 2972 -93
Bario total	3500-Ba	D 4382 -91
Berilio	3500-BE	D 3645 -93
Boro	3500-B	D 3082 -92
Cadmio	3500-Cd	D 3557 -90
Cianuro total	3500-CN	D 2036 -91
Cinc	3500-Zn	D 1691 -90
Cloruros	3500-Cl	D 512 -89
Cobalto	3500-Co	D 3558 -90
Cobre	3500-Cu	D 1688 -90
Coliformes fecales	9221 y 9222	-
Compuestos fenólicos	5530 y 6420	D 1783 -90
Cromo hexavalente	3500-Cr	D 5257 - 93 (94)
Cromo total	3500-Cr	D 1687 -92
DBO (aguas domésticas)	5210	-
DBO (aguas industriales)	5210	-
Detergentes	5710	-
DQO (aguas domésticas)	5220	D 1253 -88
DQO (aguas industriales)	5220	D 1253 -88
Fluoruros	4500-F	D 1179 -93
Fósforo total	4500-P	D 515 - 88
Herbicidas totales	6640 y 6651	D 3086 - 85 (1990)
Hidrocarburos	6440	-
Hierro total	3500-Fe	-
Organoclorados	6630	D 3086 - 85 (1990)
Órganos fosforados y carbonatos	6610	-
PH	4500 - H-	D 1293 - 84(1990)
Plomo	3500 -Pb	D3559 -90
Sólidos sedimentables		-
Sólidos suspendidos (aguas domésticas)	2540	-
Sólidos suspendidos (aguas industriales)	2540	-
Sulfatos	4500 -SO2	D 516 -90
Temperatura	2550	-
Turbiedad	2130	D 1889 -88
Vanadio	3500 - V	D 3376 -93

- El Código de Salud, el cual faculta al MSPAS por medio de los artículos 75, 77, 109 y 117 para el control y manejo de materiales clasificados como peligrosos.
- Acuerdo Regional sobre el Movimiento Transfronterizo de Desechos Peligrosos, ha sido firmado sólo por los gobiernos de las Repúblicas de Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicaragua y Panamá. Toma en cuenta las Pautas y Principios sobre Manejo Ambientalmente Saludable de los Desechos Peligrosos adoptados por el Consejo Directivo del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) en El Cairo, según Resolución 14/30 del 17 de junio de 1987; la recomendación del Comité de Expertos de las Naciones Unidas sobre el Transporte de Substancias Peligrosas (1957); la Carta de los Derechos Humanos; Instrumentos y Reglamentos adoptados dentro del Sistema de Naciones Unidas; artículos relevantes del Convenio de Basilea sobre el Control del Movimiento Transfronterizo de Desechos Peligrosos (1989), el cual permite el establecimiento de acuerdos regionales que pueden ser iguales o más restrictivos que las propias provisiones de ésta; el Artículo 39 de la Convención de Lomé IV, relativa al Movimiento Internacional de Desechos Peligrosos y Radioactivos; recomendaciones pertinentes formuladas por la Comisión Centroamericana de Ambiente y Desarrollo (CCAD) y la Comisión Centroamericana Interparlamentaria de Ambiente y Desarrollo (CICAD); y estudios y propuestas presentadas por Organizaciones Regionales e Internacionales.
- Con relación a los residuos industriales también existe la RESOLUCIÓN MINISTERIAL N° 1162 del MSPAS, que aprobó oficialmente el Comité de

Sustancias Químicas (COSEQUI) coordinado por el Departamento de Saneamiento Ambiental.

- Al MSPAS le ha correspondido tradicionalmente la responsabilidad normativa en cuanto a contaminación del aire se refiere, en la actualidad el MSPAS ha encargado la función institucional también al Ministerio de Trabajo y Previsión Social, Vice Ministerio de Transporte, al CONACYT y MARN.

El Reglamento General de la Ley del Medio Ambiente es el instrumento ejecutorio principal para la aplicación de la ley del medio ambiente. En éste se desarrollan los procedimientos que la ley expresamente indica para establecer normativas claras, sin obstáculos, de aplicación igualitaria para los particulares y se constituye en un instrumento jurídico para que se haga una efectiva aplicación de la ley.

El permiso ambiental es un documento legal que extiende el MARN, para iniciar y poner en funcionamiento actividades, obras o proyectos definidos en la Ley del Medio Ambiente, previo cumplimiento de los requisitos establecidos en la ley y reglamentos. Los pasos a seguir para obtener un permiso ambiental son los siguientes (Guía Informativa sobre el Permiso Ambiental [2000]):

- 1- El interesado o titular solicita y presenta al MARN, el Formulario Ambiental con la información pertinente.
- 2- El Ministerio analiza y, mediante inspección al sitio, verifica la información del Formulario Ambiental de acuerdo a la actividad, obra o proyecto determinando si procede la elaboración del Estudio de Impacto Ambiental (EsIA), en caso negativo el Ministerio otorga el permiso Ambiental.

- 3- En caso afirmativo, el interesado recibe los Términos de Referencia para la realización del Estudio de Impacto Ambiental, de acuerdo a formato elaborado por el Ministerio.
- 4- El Estudio de Impacto Ambiental es elaborado por un equipo multi e interdisciplinario integrado por profesionales previamente inscritos en el Registro de Prestadores de Servicios. Los costos del EsIA son a cuenta del interesado.
- 5- El interesado presenta al ministerio el Estudio de Impacto Ambiental para su correspondiente evaluación.
- 6- El Ministerio verifica y evalúa la información contenida en el Estudio de Impacto Ambiental.
- 7- El Estudio de Impacto Ambiental se somete a consulta pública de acuerdo a lineamientos que emite el Ministerio.
- 8- El Ministerio emite dictamen técnico sobre el EsIA.
- 9- El MARN establece el monto de la fianza de cumplimiento Ambiental.
- 10- El Ministerio emite el Permiso Ambiental.

En la Fig. 5, se presenta el cuadro completo de la interrelación que tienen los diversos sectores, ministerios y la sociedad civil en los niveles de coordinación, asesoría, consulta y operativo para la ejecución final de un proyecto.

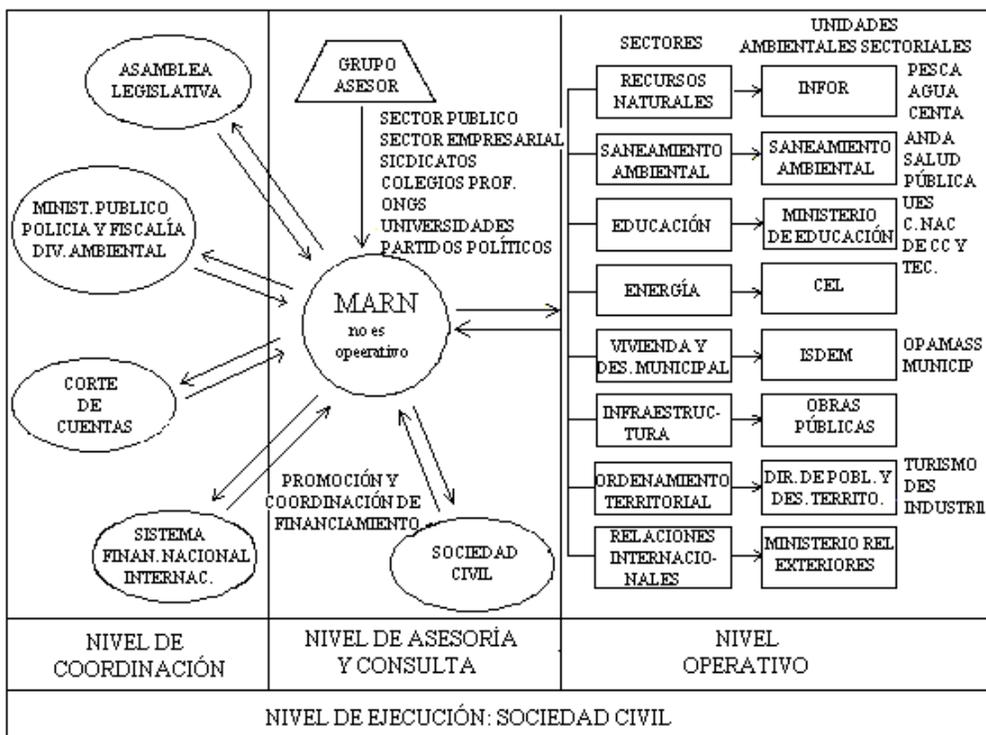


Fig. 5. Esquema general de interrelación para la ejecución de un proyecto. Tomado del documento: El Sistema Nacional de Gestión Ambiental (Editado por el MARN).

### 1.6 APLICACIONES DEL PROCESO DE RECUBRIMIENTO AUTOCATALITICO DE Ni-P

La aplicación del proceso de recubrimiento autocatalítico de Ni-P ha sido extensamente desarrollado por el hecho de que puede ser aplicado a materiales tanto conductores y no conductores, como a piezas de formas simples o complejas.

Sus aplicaciones se clasifican en dos tipos: en la primera en términos del sector industrial con el que se relaciona la pieza a recubrir y la segunda se toma como base el material a recubrir (substrato) en el cual se deposita el recubrimiento autocatalítico de Ni-P; así, los plásticos, aceros, aluminios y diversas aleaciones que frecuentemente son usadas como substrato podrían formar la base para dicha clasificación.

En esta sección se especifican varias aplicaciones de este procedimiento, tomando como base la clasificación en función de los sectores industriales, nombrando algunos ejemplos y espesores de recubrimiento típicos usados en cada uno de ellos.

***Aspectos importantes para su aplicación.*** Los aspectos que motivan realizar aplicaciones de esta técnica son muchos, entre los cuales se pueden citar:

- 1- Se puede recubrir materiales no conductores, lo cual brinda una gran ventaja respecto a los procesos electrolíticos convencionales. Esto se logra con una adecuada y particular activación de la superficie para cada caso. La aplicación de estos recubrimientos puede ser para uso industrial o para decoración.
- 2- Substratos como el aluminio y acero pueden ser recubiertos con esta técnica permitiendo mejorar sus propiedades superficiales como resistencia a la corrosión, lo cual permite disponer de sustitutos de los aceros inoxidable, los cuales son costosos y muy difíciles de maquinar.
- 3- Materiales utilizados como substratos relativamente blandos con pobre resistencia a la abrasión, pueden ser recubiertos con el fin de incrementar su dureza y tener una mayor resistencia superficial.
- 4- Permite recubrir piezas de forma complejas.
- 5- Algunos substratos pueden incrementar su soldabilidad, usando el proceso autocatalítico de Ni-P.

***Clasificación con respecto al tipo de industria.*** Esta clasificación es la que mayormente se aplica ya que dicta las características del recubrimiento (apariencia, espesor y dureza). Esto

significa que para un sector en particular los recubrimientos guardarán cierta semejanza de acuerdo al medio que estará sometido la pieza.

En la Tabla 7 se presenta diversas aplicaciones de recubrimientos autocatalíticos de Ni-P con intervalos de espesores típicos, tomados del trabajo de **Shawnan y Stapleton** [1986], los cuales han sido clasificados con respecto al sector industrial que representan.

***Industria de fabricación de maquinaria.*** Entre muchos de los componentes o elementos de máquinas que requiere cualquier tipo de industria y que son comúnmente recubiertos por deposición autocatalítica de Ni-P, se tienen: ejes, palancas, tuercas, pernos, cojinetes, carcasas, boquillas, elementos de motores, etc.

***Industria automotriz.*** En esta industria los recubrimientos autocatalíticos de Ni-P son utilizados tanto por el aspecto funcional como también el decorativo. Entre las aplicaciones se tienen en: pistones hidráulicos, discos de frenos, carcasa del radiador, corona del pistón, cilindros de frenos y transmisiones automáticas, válvulas de escapes, etc. En lo que se refiere al aspecto decorativo, la deposición autocatalítica de Ni-P permite recubrir adornos de exteriores, tales como el símbolo de designación del modelo de fábrica.

***Industria eléctrica y electrónica.*** Las aplicaciones en estos sectores de la industria son el recubrimiento de: perlas plásticas, tabletas de circuitos impresos, tapones conectores, guía de ondas, transistores, tornillos de sujeción, cubiertas de baterías, etc., los cuales han sido recubiertos, proveyéndoles protección contra la corrosión, mejorando la soldabilidad para incrementar la resistencia al desgaste.

***Industria química y plástica.*** A continuación aparece un listado de algunas aplicaciones en estas industrias: recubrimiento de tanques, autoclaves, filtros, accesorios, intercambiadores de calor, pistones de compresores, compresores de diafragma, turbo compresores, tornillos de alimentación, válvulas, componentes de bombas y troqueles.

**Industria hidráulica.** En el campo de la industria hidráulica se tienen aplicaciones de recubrimientos en cilindros de mando, engranes, gatos hidráulicos, etc.

Tabla 7. Aplicaciones de recubrimientos por deposición autocatalítica de Ni-P.

INDUSTRIA	ESPESTORES, $\mu\text{m}$	INDUSTRIA	ESPESTORES, $\mu\text{m}$
<i>Automotriz</i>		<i>Producción</i>	
Disipador de temperatura	2.5 – 7.5	Moldes	5 – 250
Ejes de transmisión	5 – 10	Accesorios	38 – 100
Carburadores	12.5 – 28	Dados de extrusión	7.5 – 50
Engranes	10 – 38	Tubería	18 – 125
Componentes decorativos	5 – 18	Engranes y cojinetes	12.5 – 38
		<i>Transporte</i>	
<i>Aeroespacial</i>		Ejes para motores diesel	7.5 – 38
Tren de transmisiones	25 – 50	Componentes de mando	18 – 30
Componentes hidráulicos	12.5 – 38	Vástagos de válvulas	7.5 – 38
Partes de compresores	7.5 – 38	Válvulas para motor	12.5 – 25
Cojinetes	7.5 – 38		
Acoples	15 – 38	<i>Minería</i>	
		Cilindros hidráulicos	30 – 100
<i>Química</i>		Equipo de perforación	7.5 – 50
Carcasas de bombas	38 – 100	Banda transportadora	12.5 – 50
Tuberías y accesorios	25.4 – 75		
Cilindros a presión	75 – 200	<i>Industria petrolera</i>	
Filtros	12.5 – 200	Válvulas	30 – 100
		Bandas transportadoras	25 – 75
<i>Electrónica</i>		Canales de descarga	30 – 75
Interruptores	2.5 – 30	Columnas	30 – 75
Componentes electrónicos	2.5 – 18	Tuberías	25 – 75
Sellos herméticos	2.5 – 25.5		
Chasis	18 – 38	<i>Armamentista</i>	
Discos flexibles	7.5 – 25.4	Cámaras de explosión	7.5 – 18
Capacitores cerámicos	5 -- 18	Equipos marino	38 – 100
Resistores	2.5 – 18	Espejos para láser	12.5 – 100
		Rampas de lanzamiento	10 – 130
<i>Herramientas</i>			
Bandas transportadoras	25.4 – 75	<i>Textil</i>	
Equipo hidráulico	30 – 100	Agujas	7.5 – 38
Cadenas	7.5 – 18	Guías de hilos	18 – 30
Cilindros de presión	18 – 75	Boquillas de extrusión	7.5 – 38

## **2 DISEÑO DEL SISTEMA PARA DEPOSITAR RECUBRIMIENTOS AUTOCATALÍTICOS DE Ni-P**

En esta etapa, se presentan los parámetros, conceptos y Ecs. que se consideraron para el diseño del sistema; también, la forma y dimensiones de las probetas a recubrir en el sistema y en el reactor.

El proceso de deposición autocatalítico en aplicaciones no industriales o para producción a pequeña escala de recubrimientos, se lleva a cabo sólo con un cierto número indispensable de componentes del sistema. **Argueta** [2001] recalcó que los componentes del sistema deben de satisfacer ciertas necesidades mínimas en cuanto a materiales (pasividad, resistencia térmica y desgaste), potencia (para la agitación y rapidez de calentamiento) y exactitud del equipo de medición (control de temperatura y del pH).

Los componentes básicos del sistema son: una cámara que contendrá la solución autocatalítica, una bomba para agitar la solución, un medidor de pH para sensar el valor de pH de la solución, un calentador para llevar a una determinada temperatura tanto la solución como parte de los componentes del sistema, un termómetro para medir la temperatura de trabajo y un controlador térmico para gobernar la rampa de calentamiento fijada previamente.

### **2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DISEÑO DEL SISTEMA**

En la Fig.6 se presenta un diagrama de flujo del procedimiento para el diseño, construcción y ensamble del sistema para la deposición de recubrimientos autocatalíticos de Ni-P.

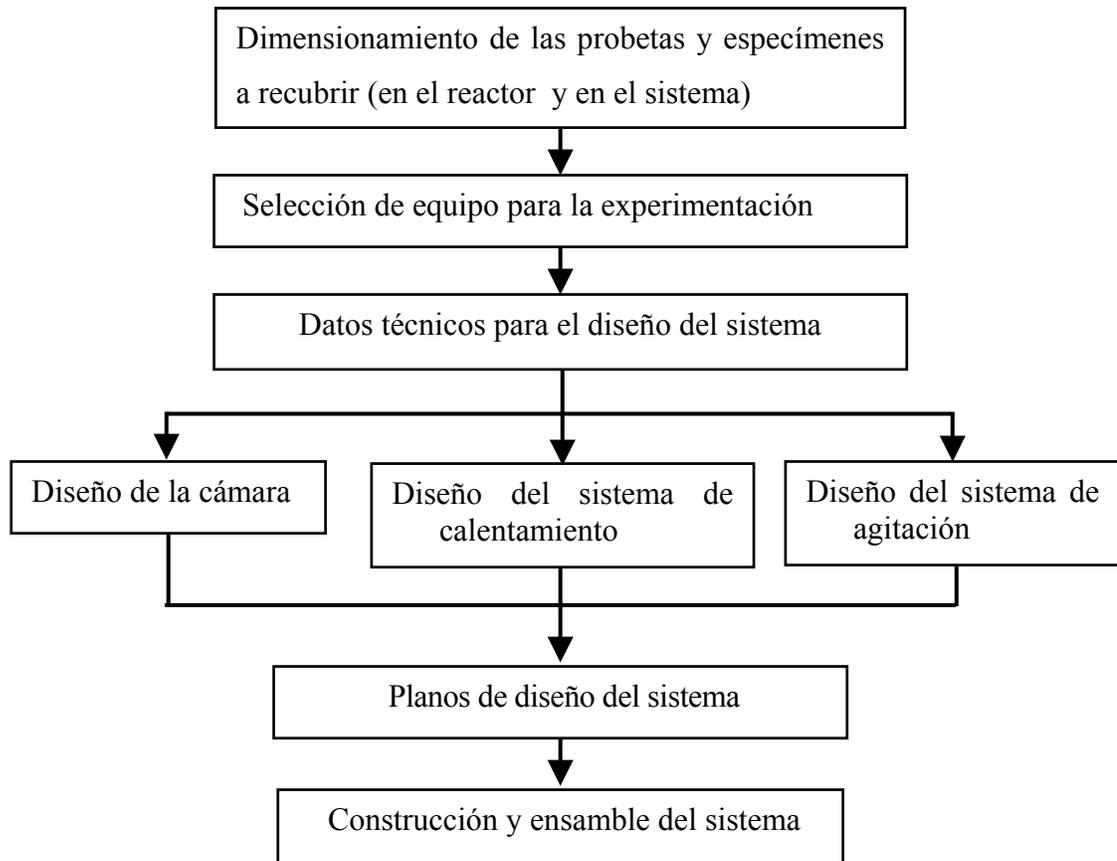


Fig.6. Diagrama de flujo de la etapa de diseño, construcción y ensamble del sistema.

## 2.2 DISEÑO DE LA CÁMARA

La cámara es el componente del sistema que contendrá la solución autocatalítica, la cual debe cumplir con el principal requerimiento de ser o que pueda pasivarse ante la misma y soportar temperaturas de hasta 100 °C. Además debe contribuir a mantener estable la temperatura de la solución mediante paredes que minimicen la transferencia de calor hacia el medio circundante.

### 2.2.1 CARGA DE LA SOLUCIÓN A UTILIZAR EN LA DEPOSICIÓN

Las dimensiones de la cámara dependerán de la geometría de la pieza a recubrir, lo cual está relacionado con la carga del baño, que se define como la relación del volumen de la solución entre el área de deposición. Cuando la carga del baño es mayor que  $10 \text{ ml/cm}^2$  la solución comienza a presentar inestabilidad, la cual puede ser controlada mediante agentes estabilizadores, tal como lo cita la literatura; sin embargo la velocidad de deposición aumenta y es por ello que se escogerá un valor de carga de la solución ( $V_0/A$ ) de  $35 \text{ ml/cm}^2$  (ver sección 1.2.5).

### 2.2.2 PROBETAS Y ESPECÍMENES A RECUBRIR

El sistema a diseñar y construir estará destinado, principalmente, para recubrir probetas y especímenes que serán utilizados en investigaciones para obtener las propiedades mecánicas de conjuntos substrato-recubrimiento, así como para la implementación de la técnica de deposición. También, cuando se disponga de equipos para ensayos de corrosión y tribología se podrán recubrir en el sistema especímenes para realizar los ensayos respectivos. Es por ello, que la forma y geometría de la cámara estará en función del tipo de especímenes o probetas a ser recubiertos.

**La selección de los tipos de probetas y especímenes, geometría y cantidad.** Esto se define principalmente, a partir de las normas de la ASTM. Así, la norma de la **ASTM**

designación **E 739** establece que para la obtención de una Ecuación confiable de **Basquin** se necesita ensayar de 12 a 24 probetas de fatiga y para poder reportar confiablemente las propiedades estáticas, según la designación **E8M-01e1** se necesita ensayar 3 probetas de tracción. En las Figs. 7-9 se presentan las probetas que serán utilizados para los ensayos de fatiga y tracción, y determinación de espesores y dureza.

En tal sentido, la cantidad de probetas y especímenes recomendados para diseñar son:

- Probetas para ensayos de fatiga = 28
- Probetas para ensayos de tracción = 4
- Especímenes para determinar la dureza y espesor = 4

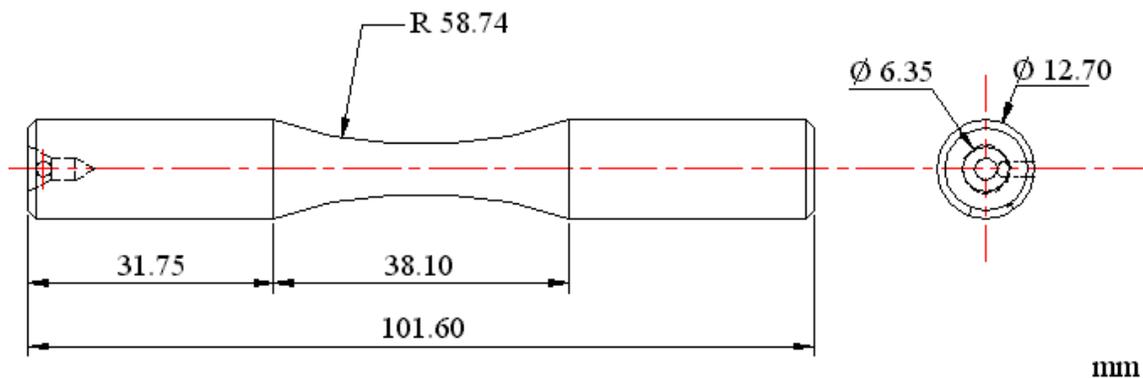


Fig.7. Esquema de las probetas para ensayos de fatiga según la norma de la ASTM designación E 739.

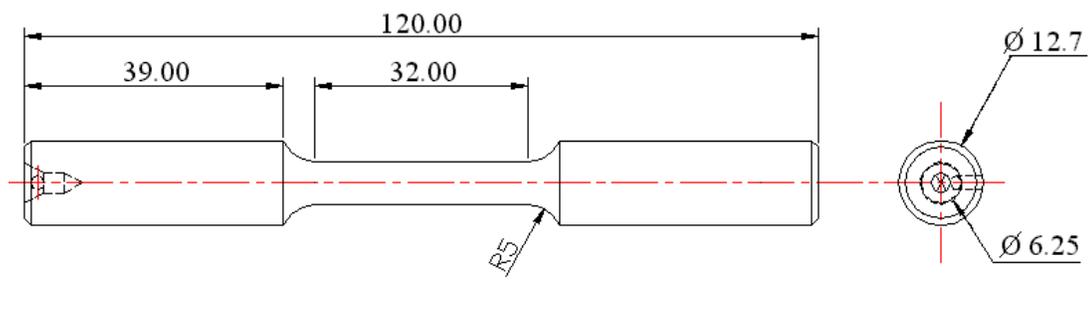


Fig.8. Esquema de las probetas para ensayos de tracción según la norma de la ASTM designación A 370.

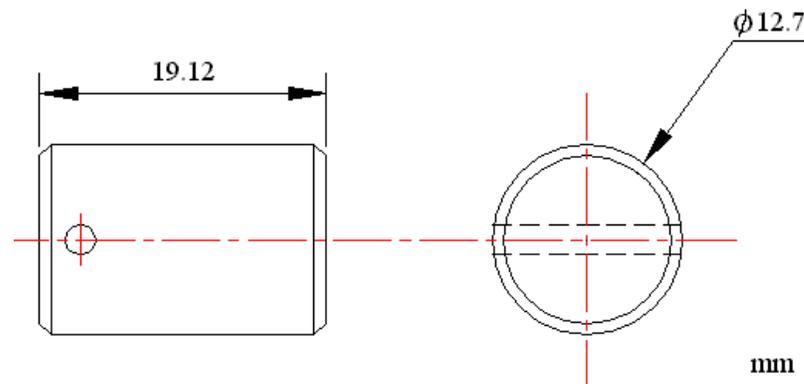


Fig. 9. Esquema de los especímenes para determinación de dureza y espesor del recubrimiento.

Es importante mencionar que la longitud de las probetas tiene un rol determinante en la altura de la cámara, pues el área a recubrir debe quedar completamente sumergida en la solución.

### 2.2.3 ÁREA DE LAS PROBETAS Y ESPECÍMENES A RECUBRIR

En las Figs. 7–9, se presentan los dibujos acotados de las probetas y el espécimen, los cuales al dividirlos, se puede priorizar con respecto a ciertas áreas de interés, como lo son el área de la sección de ensayo o de la garganta y el área de los extremos.

**Cálculo del área de la probeta para ensayar fatiga.** Para el cálculo del área de una probeta para ensayos de fatiga, esta se divide en las áreas que presenta la Fig.10.

El área total de una probeta para fatiga, está dado por:

$$A_{\text{fatiga}} = 2A_{1f} + 2A_{2f} + A_{3f} \quad (18)$$

Donde:

$$A_{1f} = \frac{\pi C_f^2}{4} \quad (19)$$

$$A_{2f} = \pi D_f C_f \quad (20)$$

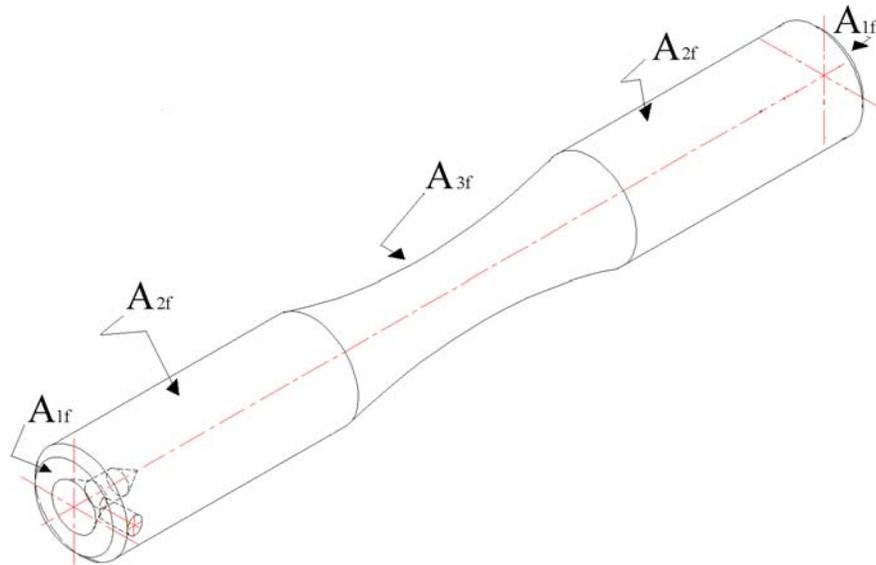


Fig.10. Distribución de las secciones de las áreas de una probeta para ensayos de fatiga.

Donde:  $D_f$  y  $C_f$  son el diámetro y la longitud, respectivamente, de la sección de agarre de la probeta.

Para poder determinar el área de ensayo ( $A_{3f}$ ), se utiliza el método de superficies de revolución (ver Fig.11 y Ec. 21).

$$S = 2\pi \int_0^{19.06} \left\{ \left[ \left( \frac{D}{2} + R \right) - \sqrt{R^2 - x^2} \right] \sqrt{1 + \left( \frac{x}{\sqrt{R^2 - x^2}} \right)^2} \right\} dx \quad (21)$$

El área de revolución  $S$ , será evaluada desde el punto (0,0) hacia la derecha, dando por resultado; que el área  $A_{3f}$  es 2 veces el valor de  $S$ , integrando queda:

$$A_{3f} = 4 R \pi \left\{ \left[ \left( \frac{D}{2} + R \right) \text{Arc sen} \left( \frac{19.06}{R} \right) \right] - 19.06 \right\} \quad (22)$$

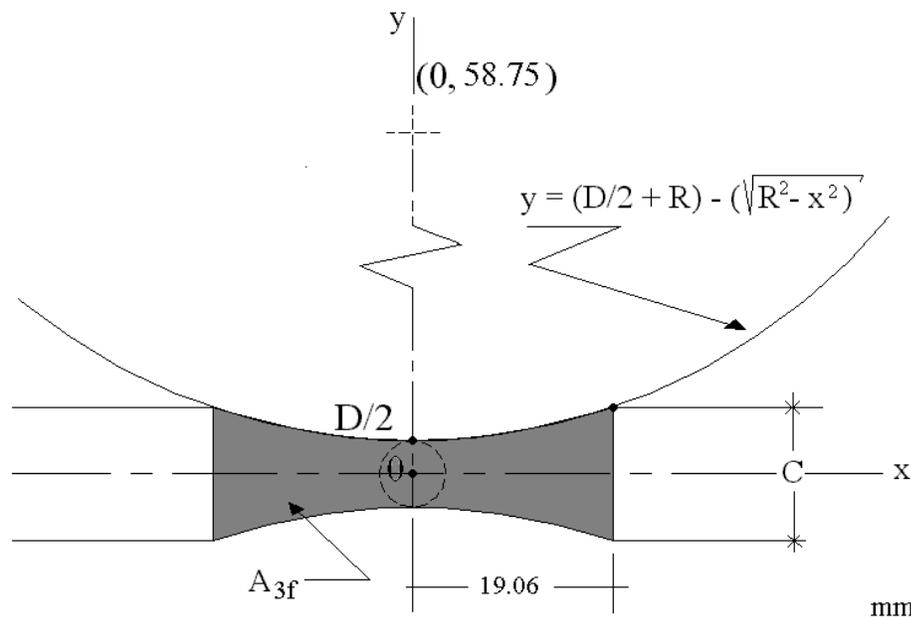


Fig.11. Detalles de la geometría y dimensiones de la sección de ensayo de una probeta para ensayos de fatiga, necesarios para calcular  $A_{3f}$ .

Donde:  $D/2$  es el diámetro en el centro de la probeta, igual a 6.35 mm;  $R$  es el radio en disminución de la superficie de ensayo, desde la sección de agarre. Al sustituir en las Ecs. 18–22 los valores según la Fig.9, se obtienen los resultados de las áreas; los cuales se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Áreas de un espécimen usado para ensayos de fatiga, según la Fig.12.

Áreas	Área unitaria, $\text{mm}^2$	Cantidad	Área, $\text{mm}^2$
$A_{1f}$	126.68	2	253.36
$A_{2f}$	1266.77	2	2533.54
$A_{3f}$	1015.83	1	1015.83
$A_{\text{fatiga}}$			3802.72

**Cálculo del área de la probeta para ensayos de tracción.** Para el cálculo del área de una probeta de tracción, ésta se divide en las áreas, según se presenta en la Fig.12.

Así el área de una probeta para tracción, está dada por:

$$A_{\text{tracción}} = 2A_{1t} + 2A_{2t} + 2A_{3t} + A_{4t} \quad (23)$$

Para poder determinar el área de ensayo ( $A_{3t}$ ), es necesario hacer uso del método de superficies de revolución, mediante la Ec. 24 (ver Fig.13):

$$A_{3t} = 4 R \pi \left\{ \left[ \left( \frac{D}{2} + R \right) \text{Arc sen} \left( \frac{4.67}{R} \right) \right] - 4.67 \right\} \quad (24)$$

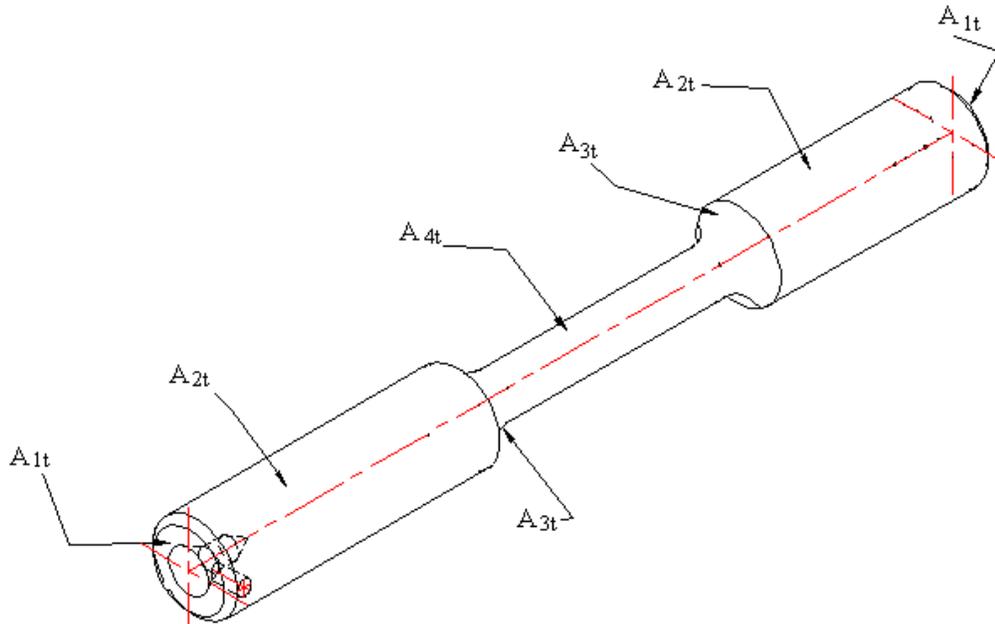


Fig.12. Distribución de las secciones de las áreas de una probeta para ensayos de tracción.

Para calcular el área  $A_{4t}$ , se aplica la ecuación 20. Al sustituir los valores dados según la Fig. 8, en las Ecs. 18-20 y 24 se obtienen los resultados de las áreas; los cuales se presentan en la Tabla 9.

**Cálculo del área de la probeta para determinar la dureza.** El cálculo del área de los especímenes para medir el espesor y determinar la dureza, se dividió según se presenta en la Fig.14, la cual está dada por:

$$A_{\text{especimen}} = 2A_{1e} + A_{2e} \quad (25)$$

Al sustituir los valores dados según la Fig.11, en las Ecs. 18, 19 y 25 se obtienen los resultados de las áreas; los cuales se presentan en la Tabla 10.

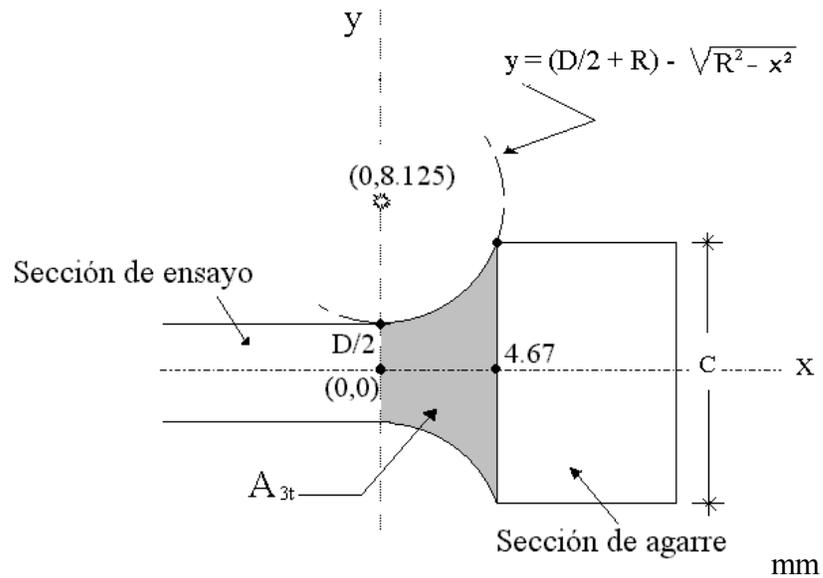


Fig.13. Detalles de la geometría y dimensiones de la sección de acuerdo ( $A_{3t}$ ) entre la sección de ensayo y la de agarre de la probeta para ensayos de tracción.

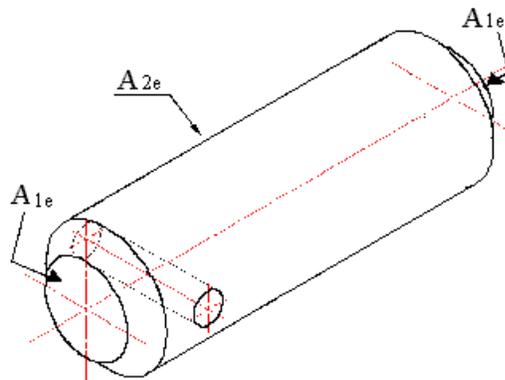


Fig.14. Distribución de las áreas de un espécimen para medir espesores y determinar la dureza de los recubrimientos.

Tabla 9. Áreas de los especímenes para ensayos de tracción (ASTM A 370), ver Fig. 14.

Áreas	Área unitaria, mm <sup>2</sup>	Cantidad	Área, mm <sup>2</sup>
A <sub>1t</sub>	126.68	2	253.36
A <sub>2t</sub>	1556.03	2	3112.06
A <sub>3t</sub>	325.76	2	651.52
A <sub>4</sub>	638.37	1	638.37
A <sub>tracción</sub>			4655.31

Tabla 10. Área de un espécimen para medición de espesor y determinación de dureza de los recubrimientos.

Áreas	Área unitaria, mm <sup>2</sup>	Cantidad	Área, mm <sup>2</sup>
A <sub>1</sub>	126.68	2	253.36
A <sub>2</sub>	762.85	1	762.85
A <sub>especimen</sub>			1016.21

El área ocupado por los 36 especímenes es:

$$\text{Área} = 28(3802.72) + 4(4655.31) + 4(1016.21)$$

$$\text{Área} = 129162.4 \text{ mm}^2$$

Se utilizará un factor de 1.05 por efectos de los orificios del centrado en el torneado y otras secciones que puedan aumentar el área a recubrir, dando por resultado lo siguiente:

$$A_{\text{total}} = 135620.35 \text{ mm}^2 = 1356.20 \text{ cm}^2.$$

#### 2.2.4 VOLUMEN DE LA SOLUCIÓN

En este caso el área a ser recubierta es de 1356.41 cm<sup>2</sup>, debido a que se tiene definida la carga de la solución (35 ml/cm<sup>2</sup>); puede despejarse el volumen de la solución para recubrir esa área, de lo cual se obtiene:

$$\text{Vol}_{\text{sol}} = 35 * A_{\text{total}} = 35 * 1356.20 = 47467.00 \text{ ml} = 47.47 \text{ litros de solución.}$$

### 2.3 DIMENSIONES DEL RECIPIENTE

La altura del recipiente de la cámara se determinó a partir de la longitud de las probetas para ensayos a la tracción, la cual tiene 120 mm de longitud, siendo mayor que las probetas para ensayos de fatiga (101.6 mm); además se debe dejar una separación entre la probeta y el piso de la cámara de aproximadamente 10 mm para evitar los pares galvánicos. También entre la probeta y la superficie libre de la solución debe haber una distancia mínima de 10 mm aproximadamente, de tal manera que la probeta pueda quedar completamente sumergida. A esto se tiene que agregar 10 mm; de forma tal, que no exista la posibilidad de derrame de la solución por causa de la agitación. En la Fig. 15 se presenta un esquema de la altura mínima que debe tener la cámara, así como la ubicación de la probeta dentro de ésta.

Tomando en cuenta la altura de diseño, que es de 150 mm (ver Fig.17), se dimensionará un recipiente que cumpla con las especificaciones anteriores y que además sea lo suficientemente ancho y largo como para distribuir adecuadamente todos los especímenes y los elementos (el calentador y bomba).

Con el fin de minimizar costos en la deposición, la superficie a recubrir en las probetas para ensayos mecánicos, es la sección reducida o de ensayo; para ello, es necesario enmascarar las secciones de agarre de algunas probetas y obtener un volumen menor de solución.

La Tabla 8, el valor del área de la sección de agarre de las probetas para ensayos a fatiga ( $A_{2f}$ ) es de 25.34 cm<sup>2</sup>; por el total de especímenes a recubrir (28) se obtiene un

valor de área de  $709.52 \text{ cm}^2$  a enmascarar. Al restar ese valor de área al área total determinada en la sección 2.2.3 se tiene:

$$A_{\text{total}} = 1356.20 - 709.52 = 646.68 \text{ cm}^2.$$

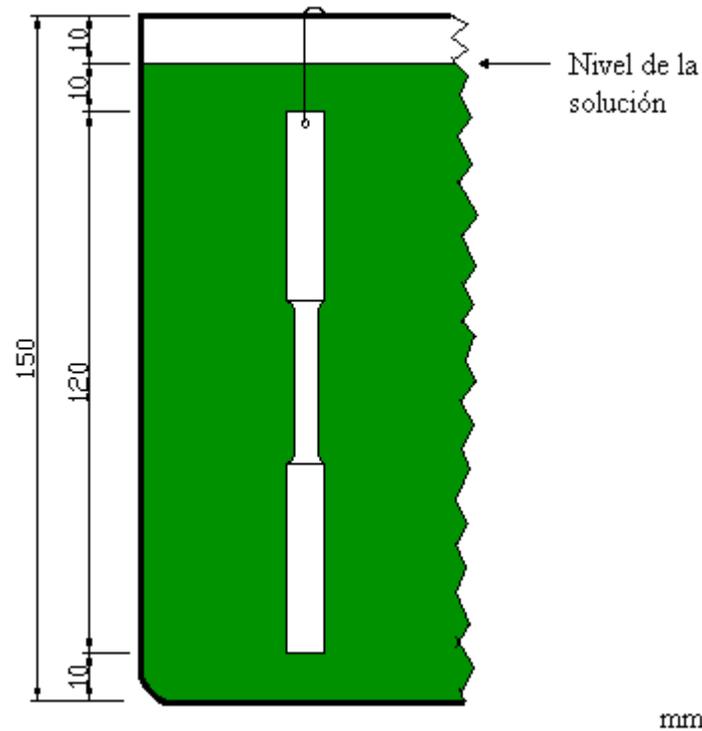


Fig.15. Esquema de la altura del recipiente.

Recalculando el volumen de la solución necesaria para una carga de  $35 \text{ ml/cm}^2$  se tiene un valor de  $22634.5 \text{ cm}^3$  (22.63 litros); conociendo que el volumen de un prisma rectangular puede ser determinado según la Ec. 26 y conociendo la altura mínima de diseño para la superficie libre de la solución (140 mm) se tiene:

$$\text{Vol}_{\text{sol}} = \text{Largo} \times \text{Ancho} \times \text{Altura} = 22634.5 \text{ cm}^3 \quad (26)$$

$$\text{Largo} \times \text{Ancho} = 1616.75 \text{ cm}^2 \quad (27)$$

De la Ec. 27, evaluando para una sección cuadrada de área se tendrían los valores siguientes: Largo = Ancho = 40.2 cm.

En lo que respecta al ancho y largo del recipiente, dependerá de la cantidad de especímenes que se deseen recubrir (para este caso se tienen 36), para una carga de la solución dada. Estos especímenes deben quedar distribuidos de forma tal que la solución pueda circular entre ellos sin producir zonas de estancamiento. Otro aspecto a considerar y de gran importancia son las aristas del recipiente, éstas deben de poseer un radio de curvatura considerable con la finalidad de evitar estancamientos. Además, el recipiente de la cámara contendrá en su interior todos aquellos elementos que forman parte de los subsistemas de calentamiento, agitación y demás elementos controladores del proceso.

**Disponibilidad del recipiente.** Siendo que en nuestro país, de tendencia importadora con muchos mercados de primer nivel, se encontró que recipientes de acero inoxidable de venta a nivel local de producción extranjera, que cumpliesen con las dimensiones necesarias para contener el volumen de solución, sólo existe uno con dimensiones estandarizadas; es decir, un recipiente utilizado en las mesas térmicas, cuya denominación técnica es de 22 litros x 15.2 cm de altura de profundidad. Las dimensiones del recipiente mencionado son de 50 x 30 x 15.2 cm. El recipiente puede también ser conformado a las dimensiones que se deseen en algunos talleres locales, pero la calidad del acabado no podría ser tan buena como la de los recipientes conformados en el exterior, los cuales han sido construidos sin utilizar soldadura y con las esquinas del fondo curvadas. Por lo anterior, se optó por dicho recipiente; pues

cumple con la altura mínima de diseño (15 cm), además posee las esquinas del fondo redondeadas y es conformado a partir de una sola pieza metálica.

En la Fig. 16 se presenta un esquema en el cual se ubican una cantidad de 41 agujeros, que bien pueden usarse para colocar probetas y especímenes, o para sensar las variables de control en los puntos específicos, mostrando con ello que las dimensiones del recipiente seleccionado cumplen con las condiciones de diseño.

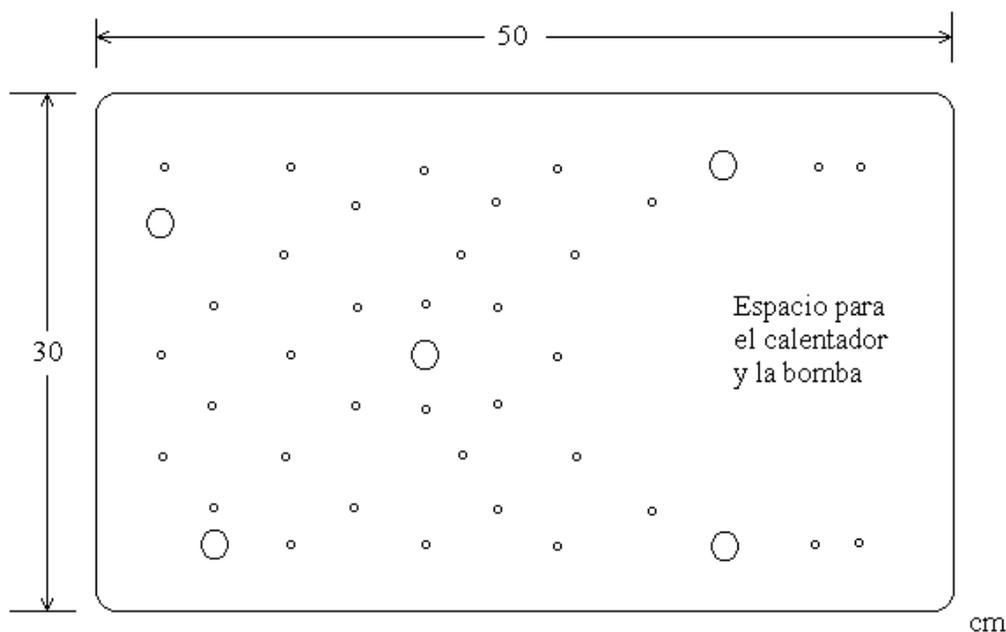


Fig.16. Distribución de probetas y especímenes en un recipiente, en cuya área de planta se puede ubicar las 36. Las dimensiones son de 50 x 30 cm.

**Volumen de solución a utilizar.** Debido a lo expuesto anteriormente y por las dimensiones delimitadas por la selección del recipiente, se debe reajustar el área a recubrir; porque la capacidad del recipiente (22 litros) es menor que la determinada anteriormente (22.63 l, Ec. 26); al evaluar para la carga de la solución ( $35 \text{ ml/cm}^2$ ) y las dimensiones de trabajo del recipiente (50 x 30 x 14 cm) se obtiene un área a recubrir de  $600 \text{ cm}^2$ , para un volumen de solución de 21 litros.

Resumiendo: se necesitan 21 litros de solución para recubrir un área de  $600 \text{ cm}^2$ ; es decir, 29 de las probetas serán enmascaradas (28 para ensayar fatiga y 1 para ensayar tensión) en sus secciones de agarre con un material pasivo ante la solución. En la Fig. 17 se puede ver el recipiente que contendrá las probetas, especímenes y elementos que estarán en contacto con la solución.

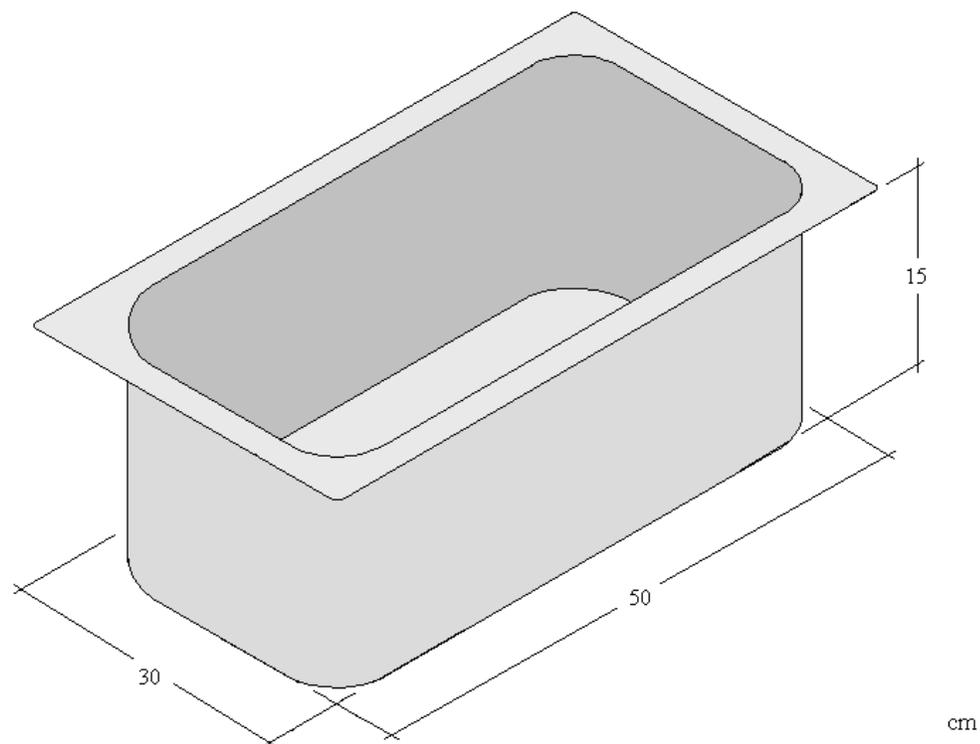


Fig.17. Dimensiones del recipiente que contendrá la solución autocatalítica.

### 2.3.1 SELECCIÓN DE MATERIALES

El uso de una cámara con paredes adiabáticas es muy importante ya que reduce las pérdidas de calor, lo cual contribuye a un mejor aprovechamiento de la energía calorífica generada por el calentador y principalmente en el control de la temperatura de la solución.

Todos los materiales que fueron utilizados para la construcción de la cámara, se seleccionaron en base a su resistencia química a la solución, rigidez, manejo, accesibilidad y economía.

**Cubierta exterior.** Se construyó una cubierta exterior o caja térmica, donde se colocará un material aislante en su interior; también entre el aislante y la pared del recipiente quedó un espacio, que servirá como otra capa de aislante para reducir las pérdidas de calor al ambiente. La cubierta tendrá una estructura de ángulo de hierro estructural de 25.4 mm por 3.18 mm de espesor y las paredes serán de lámina de hierro de 0.8 mm de espesor.

El aislante térmico de la caja que se usará, será fibra de vidrio (VITROCOR), el cual ha sido elegido por su baja conductividad térmica, fácil manejo y bajo costo, el aislante de fibra de vidrio se forma a partir de vidrio fundido y se aglutina con resinas orgánicas. Este tienen una eficiencia térmica buena y es capaz de soportar temperaturas de hasta 204 °C, que es donde el aglutinante inicia su oxidación. La desventaja que posee es el desprendimiento de partículas de fibra de vidrio; aunque se ha seleccionado de un tipo usado para recubrir ductos rectangulares de los sistemas de aire acondicionado, el cual posee una cubierta de poliéster blanca por un lado, para evitar que se desprendan estas partículas y no contaminen el ambiente. El valor de la conductividad térmica ( $k_{\text{fibra}}$ ) de este material es igual a 0.03467 W/m·°C. El espesor es 16 mm.

#### **2.4 CÁLCULO DE LA CARGA TÉRMICA, CONDICIONES DE AGITACIÓN Y DISPOSITIVOS DE CONTROL**

El propósito de la cámara como ya se mencionó antes, es el de conservar la energía calorífica en el sistema y de esta manera facilitar el incremento de temperatura; así como

hacer más estable el sistema en el momento de la deposición. Por lo cual, se realizó un análisis para conocer el espesor de la capa de aire necesario para que la temperatura exterior de la cubierta solamente se encuentre 10 °C arriba de la temperatura ambiente.

En la Fig.18 se presenta la forma del diseño de las paredes de la cámara así como los materiales de la misma, para el cálculo térmico en primer lugar se estableció los parámetros de operación, tomando en cuenta aquellos que representan las condiciones más críticas de trabajo, los cuales se presentan a continuación:

- Temperatura ambiente: 29 °C
- Temperatura máxima de operación. 70 °C
- Temperatura de la superficie exterior de la cámara: 39 °C
- Tiempo de calentamiento de la solución y el sistema: 246 min.

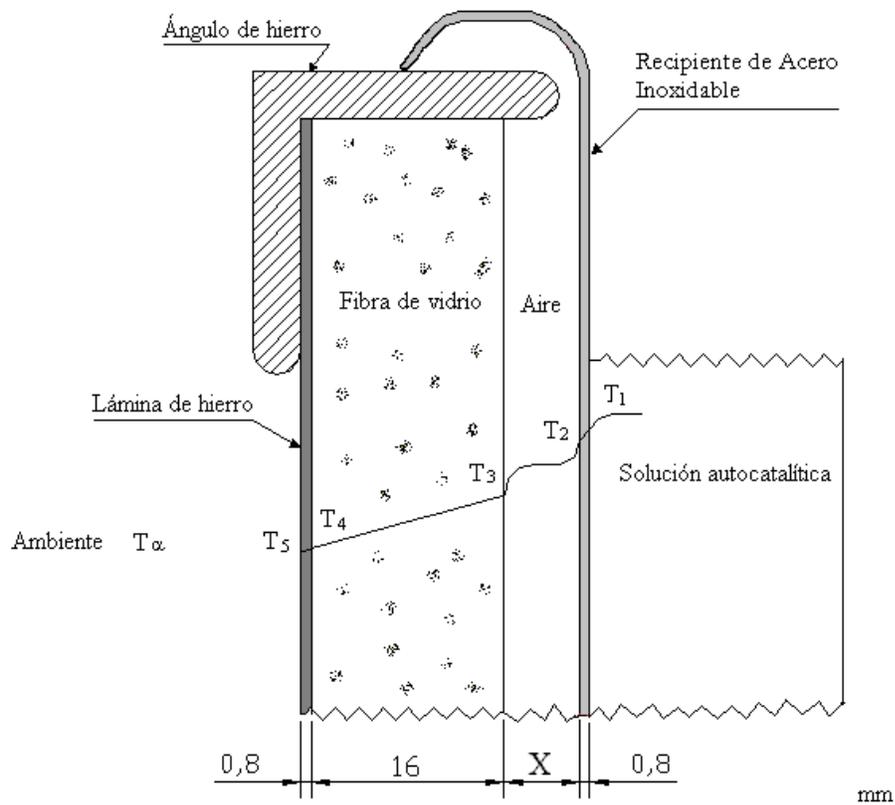


Fig.18. Sección transversal de las paredes de la cámara.

Para poder determinar los requerimientos necesarios de energía para elevar la temperatura de la solución desde la temperatura ambiente 29 °C hasta la máxima temperatura de operación de 70 °C y mantener la misma, se deben distinguir dos etapas principales. La primera etapa para *condiciones inestables*, donde el calentamiento gradual de la solución se incrementará en un  $\Delta T$  aproximado de 10 °C/h (1°C cada 6 min), condición necesaria para asegurar que no se produzca una descomposición repentina en la solución debido a un recalentamiento puntual. La segunda etapa es la *condición estable*, donde se han alcanzado las condiciones de deposición y los especímenes deben sumergirse dentro de la solución autocatalítica en un proceso a temperatura constante (proceso isotérmico); hay que tomar en cuenta que al momento de introducir las probetas y especímenes en la solución, estos deben de estar a una temperatura cercana a la de deposición con la finalidad de evitar un choque térmico y dicho efecto no modifique el proceso de deposición.

El análisis se hizo un instante antes de alcanzar los 70 °C; pues es en ese punto cuando las pérdidas de calor al ambiente son mayores. El proceso a seguir durante el calentamiento de la solución y posteriormente la estabilidad de la temperatura se visualiza en la Fig.19. Así, para conocer la energía necesaria para incrementar la temperatura del sistema y compensar la energía perdida se aplica la primera ley de la termodinámica, la cual se expresa como:

$$Q - W = \Delta E = \Delta U + E_C + \Delta E_P \quad (28)$$

donde:

Q = Calor neto

W = Trabajo neto

$\Delta E$  = Es el cambio de la energía total del sistema

$\Delta U$  = Es el cambio de la energía interna del sistema

$\Delta E_C$  = Es el cambio de la energía cinética del sistema

$\Delta E_P$  = Es el cambio de la energía potencial del sistema.

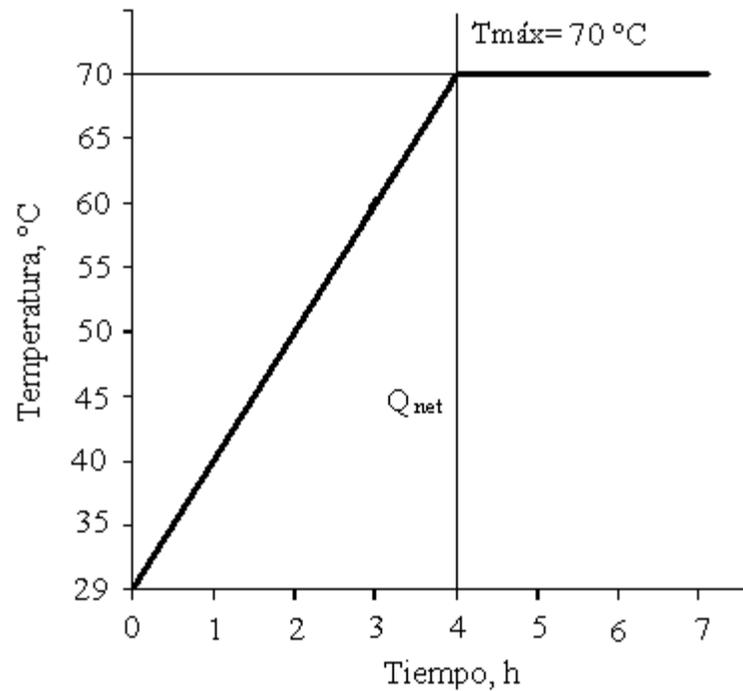


Fig.19. Incremento de la temperatura del sistema con respecto al tiempo.

Las consideraciones que se presenta a continuación son tomadas a cuenta para encontrar el  $Q_{neto}$  solución de la Ec. 28:

- Por ser un sistema cerrado el trabajo realizado por la bomba puede despreciarse debido a que no existe desplazamiento alguno fuera de las fronteras
- El sistema esta en reposo por lo que la energía cinética del sistema es cero
- El cambio de la energía potencial es cero.

Sustituyendo en la Ec. (28) queda:

$$Q_{\text{entrando}} - Q_{\text{saliendo}} = \Delta U \quad (29)$$

donde:  $\Delta U$  puede ser encontrado mediante Tablas o haciendo uso de la siguiente Ec.:

$$\Delta U = \frac{\sum m C_p \Delta T}{t} \quad (30)$$

donde:

$m$  = masa total del sistema

$C_p$  = Calor específico de cada material del sistema

$\Delta T$  = Es el cambio de la temperatura en los materiales del sistema

$t$  = Es tiempo de duración del proceso.

Considerando todos los elementos del sistema que experimentan cambio de temperatura, la Ec. 30 queda expresada de la forma siguiente:

$$\Delta U = \frac{(m C_p \Delta T)_{\text{sol}} + (m C_p \Delta T)_{\text{cal}} + (m C_p \Delta T)_{\text{rec}} + (m C_p \Delta T)_{\text{cub ext}} + (m C_p \Delta T)_{\text{fibra}}}{t} \quad (31)$$

En la Ec. anterior: el subíndice  $\text{sol}$  se refiere a la solución autocatalítica,  $\text{cal}$  indica propiedades del material del cual esta construido el calentador;  $\text{rec}$  indica lo referente al recipiente que contiene la solución;  $\text{cub ext}$  se refiere al material de la cubierta exterior de la cámara y  $\text{fibra}$  se refiere a las paredes del aislante térmico.

Con la Ec. (31) se encuentra la energía necesaria para incrementar la temperatura del sistema desde la temperatura ambiente ( $29^\circ\text{C}$ ) hasta  $70^\circ\text{C}$  por unidad de tiempo, si se tratase de un sistema adiabático. Por otro lado, para poder determinar la energía, es necesario conocer todos los materiales que están incluidos en el sistema, así como su masa, calor específico, incremento de temperatura y tiempo.

Para la obtención de los datos se harán las siguientes suposiciones:

- Se despreciará la cantidad de solución que se evapora al ambiente durante el calentamiento, por lo cual la masa permanece constante
- El calor específico permanece constante durante el proceso de calentamiento
- El  $\Delta T$  para cada elemento será tomado desde la temperatura ambiente hasta el valor medio de su totalidad, considerando que la pared exterior de la caja se encuentra a  $39\text{ }^{\circ}\text{C}$
- El calor específico de la solución será tomado como el del agua, ya que en un  $92.5\%$  es agua
- Algunos valores han sido estimados en base a sus valores medios
- Los calores específicos del acero inoxidable, de la caja y del calentador se consideraran iguales.

Los datos para cada uno de los materiales se presenta a continuación:

1) Solución autocatalítica:

$$m = 21 \text{ kg}$$

$$C_{p(\text{sol})} = 4.184 \text{ kJ/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{amb}} = 342 - 302 = 41\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

2) Calentador:

$$m = 3.8 \text{ kg}$$

$$C_{p(\text{cal})} = 0.450 \text{ kJ/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{amb}} = 342 - 302 = 41\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

3) Recipiente:

$$m = 1 \text{ kg}$$

$$C_{p(\text{rec})} = 0.450 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{amb}} = 342 - 302 = 41 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

4) Aislante térmico:

$$m = 0.2 \text{ kg}$$

$$C_{p(\text{fibra})} = 0.837 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{amb.}} = 313 - 302 = 11 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

5) Cubierta exterior:

$$m = 7 \text{ kg}$$

$$C_{p(\text{cub ext})} = 0.450 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{amb.}} = 308 - 302 = 6 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

El gradiente de temperatura de la fibra de vidrio se supondrá de 11 °C, si se desea mayor exactitud se puede obtener mediante el cálculo de transferencia de calor a través de las paredes, el cual se hará posteriormente. Con ese dato se puede calcular las temperaturas en ambas paredes de la fibra de vidrio y calcular el promedio  $\Delta T$ .

Sustituyendo los datos en las Ecs. (31) y (30) para un tiempo de 14,760 segundos se tiene:

$$\Delta U = 251 \text{ W}$$

Debido a que el análisis de transferencia de calor por convección se realizó para el caso más crítico de pérdidas de calor, éste se calculará a la temperatura de 70 °C en las paredes del recipiente con la solución, haciendo las siguientes suposiciones:

- Existen condiciones de estado estacionario
- El material de las paredes tiene conductividad térmica constante
- Se desprecian los efectos de pérdida de calor a través de las aristas y las esquinas

- Se tiene flujo de calor unidimensional en las paredes de la cámara
- La temperatura en la parte exterior de la cámara es de 39 °C y la del ambiente de 29 °C, las cuales permanecen constantes.

Para el cálculo de flujo de calor producido por convección en las paredes externas de la cámara se usará la ley de enfriamiento de Newton.

$$Q = A h_m (T_0 - T_\infty) \quad (32)$$

donde:

Q: Flujo de calor, W

A: Área de transferencia de calor, m<sup>2</sup>

$h_m$ : Coeficiente convectivo medio de la transferencia, W/ m<sup>2</sup>·°C

$T_0$ : Temperatura de contacto de la pared, °C

$T_\infty$ : Temperatura ambiente, °C

En la determinación del respectivo coeficiente convectivo de transferencia de calor, se aplicó la correlación empírica de **Adams** [1954], para la convección libre en una placa vertical:

$$Nu = \frac{h_{\text{aire}} L}{k_{\text{aire}}} = C(GrPr)^n \quad (33)$$

donde:

Nu: Número de Nusselt medio durante el proceso

$h_{\text{aire}}$ : Coeficiente convectivo medio del aire entre las paredes del recipiente y el aislante, W / m<sup>2</sup>·°C

$k_{\text{aire}}$ : Conductividad térmica del aire, W / m·°C

L: Longitud vertical de la pared, m

Gr: Número de Grashof

Pr: Número de Prandtl

C y n: variables dependientes del flujo (de carácter laminar o turbulento).

Conociendo el valor promedio de temperatura en la pared de 39 °C, se tiene un  $\Delta T$  que correspondería a la diferencia entre la temperatura promedio de la pared y la temperatura ambiente considerada de 29 °C.

Calculando las propiedades del aire a la temperatura media de  $(39 + 29) / 2 = 34$  °C y a un valor de presión de una atmósfera se tiene:

$$k_{\text{aire}} = 0.02751 \text{ W / m}\cdot\text{°C}$$

$$v_{\text{aire}} = 0.16987 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$Pr_{\text{aire}} = 0.7021$$

Calculando el número de Grashof, considerando una pared vertical con  $L = 0.14$  m (valor mínimo de altura en el recipiente con solución).

$$Gr_{\text{aire}} = \frac{g \beta (T_0 - T_\infty) L^3}{\nu^2} \quad (34)$$

donde:

Gr: Número de Grashof

g: Valor de la gravedad,  $\text{m} / \text{s}^2$

$\beta$ : Coeficiente de expansión, que es igual  $1 / T_\infty$ ,  $^\circ\text{C}^{-1}$

$T_0$ : Temperatura de contacto de la pared,  $^\circ\text{C}$

$T_\infty$ : Temperatura ambiente,  $^\circ\text{C}$

L: Longitud vertical de la pared, m

$\nu$ : Viscosidad cinemática,  $\text{m}^2 / \text{s}$

Sustituyendo en la Ec. 33 se tiene:

$$Gr = \frac{9.8 (1/307) (39-29) (0.14)^3}{(0.16987 \times 10^{-4})^2} = 3.039 \times 10^6$$

$$Gr Pr = 2.133 \times 10^6$$

Con el valor de Gr Pr ( $2.133 \times 10^6$ ) se escogen los valores de C y n en la Tabla 11.

$$C = 0.59$$

$$n = 1/4$$

Despejando y sustituyendo los valores en la Ec. 33 se obtiene el coeficiente convectivo medio.

$$h_m = \frac{C (Gr Pr)^n k}{L} = \frac{(0.59) (2.133 \times 10^6)^{1/4} (0.02751)}{0.14} = 4.43 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}$$

Tabla 11. Constante C y exponente n para la convección libre desde una placa o un cilindro vertical a temperatura uniforme. (Copiado del libro transferencia de calor. **Ozicik** [1980])

Tipo de flujo	Rango de Gr Pr	C	n
Laminar	$10^4$ hasta $10^9$	0.59	$1/4$
Turbulento	$10^9$ hasta $10^{12}$	0.10	$1/3$

El flujo de calor (Ec. 32) por unidad de área es:

$$Q/A = h_m \Delta T = (4.43)(39 - 29) = 44.3 \text{ W/m}^2$$

Una vez conocido el flujo calor por unidad de área, es posible conocer el espacio de aire necesario para cumplir con la condición de 39 °C en la parte externa de la cámara.

La Ec. que describe el flujo de calor a través de las paredes es la siguiente:

$$\frac{Q}{A} = \frac{T_1 - T_{amb}}{\frac{\Delta X_1}{k_{rec}} + \frac{\Delta X_2}{k_{aire}} + \frac{\Delta X_3}{k_{fibra}} + \frac{\Delta X_4}{k_{cub ext}} + \frac{1}{h}} \quad (35)$$

donde: (ver Fig.21)

$$\Delta X_1: \text{Espesor del recipiente} = 0.8 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\Delta X_2: \text{Espesor de la capa de aire} = ?$$

$$\Delta X_3: \text{Espesor del aislante} = 16 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\Delta X_4: \text{Espesor de la lámina externa} = 0.8 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$k_{\text{rec}}: \text{Conductividad del recipiente} = 53.6 \text{ W / m} \cdot \text{°C}$$

$$k_{\text{aire}}: \text{Conductividad del aire} = 0.0285 \text{ W / m} \cdot \text{°C}$$

$$k_{\text{fibra}}: \text{Conductividad de la fibra de vidrio} = 0.03467 \text{ W / m} \cdot \text{°C}$$

$$k_{\text{cub ext}}: \text{Conductividad del hierro} = 53.6 \text{ W / m} \cdot \text{°C}$$

$$h: \text{Coeficiente convectivo del aire} = 4.43 \text{ W / m}^2 \cdot \text{°C}$$

Despejando  $\Delta X_2$  de la Ec. 35 y evaluando, se obtiene el espesor de la capa de aire siguiente:

$$\Delta X_2 = \mathbf{6.81 \text{ mm}}$$

El flujo de calor (Ec. 32) que sale a través de las paredes es el siguiente:

$$Q = A h_m \Delta T = (0.224) (4.43) (10) = \mathbf{9.92 \text{ W}}$$

Luego es necesario hacer el análisis del flujo de calor en la parte superior (superficie libre de la solución). La parte superior se analizó como una placa horizontal, es por ello que el cálculo se realizó bajo dicho modelo.

Las propiedades físicas del aire a una presión de una atmósfera y a la temperatura de  $49.5 \text{ °C}$   $\{ (29 + 70) / 2 = 49.5 \}$  son:

$$k_{\text{aire}} = 0.0285 \text{ W / m} \cdot \text{°C}$$

$$v_{\text{aire}} = 0.1836 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$Pr_{\text{aire}} = 0.70$$

Sustituyendo en la 33 para una longitud del cuadrado de  $L = 0.4 \text{ m}$

$$Gr = \frac{g \beta (T_0 - T_a) L^3}{\nu^2} = \frac{9.8 (1/322.5) (70 - 29) (0.4)^3}{(0.1836 \times 10^{-4})^2} = 8.11 \times 10^7$$

$$Gr Pr = 5.68 \times 10^7$$

Con el valor de  $Gr Pr$ , de la Tabla 12 se verifica flujo turbulento y se escogen los valores para  $C$  y  $n$ .

$$C = 0.14$$

$$n = 1/3$$

Despejando y sustituyendo los valores se tiene:

$$h_m = \frac{C(Gr Pr)^n k}{L} = \frac{(0.14) (5.68 \times 10^7)^{1/3} (0.0285)}{0.4} = 3.83 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}$$

Tabla 12. Constante  $c$  y  $n$  para la convección libre desde una placa horizontal a temperatura uniforme. (Copiado del libro transferencia de calor. **Ozicik** [1980])

Tipo de flujo	Orientación de la placa	Rango de $Gr Pr$	$c$	$n$
Laminar	Superficie superior caliente	$10^5$ hasta $2 \times 10^7$	0.54	$1/4$
	Superficie inferior fría			
Turbulento	Superficie superior caliente	$2 \times 10^7$ hasta $3 \times 10^{10}$	0.27	$1/3$
	Superficie inferior fría			
Laminar	Superficie superior caliente	$3 \times 10^5$ hasta $3 \times 10^{10}$	0.27	$1/4$
	Superficie inferior fría			

Calculando la transferencia de calor.

$$Q = A h_m \Delta T = (0.5 \times 0.3) (3.83) (41) = \mathbf{23.55 \text{ W}}$$

Por lo tanto, el calor total que se pierde una vez que la temperatura ha alcanzado los  $70^\circ\text{C}$  es:

$$Q_{\text{saliendo}} = 9.92 + 23.55 = \mathbf{33.47 \text{ W}}$$

Debido a que el calentador debe ser capaz de proporcionar la energía necesaria para incrementar la temperatura de la solución, así como para suplir las pérdidas a 70 °C. Por lo tanto, estos dos valores se suman:

$$Q_{\text{neto}} = 251 + 33.47 = \mathbf{284.5 \text{ W}}$$

A este valor se le aplicó un factor de seguridad de 3 con la finalidad de disponer de potencia extra que compense la energía en cualquiera de los siguientes casos:

- La rampa de calentamiento sea mayor de 10 °C / h
- Se trabaje con un  $\Delta T$  mayor
- Cualquier combinación de las anteriores.

Por lo tanto, se debe seleccionar un calentador con una potencia mínima de:

$$\mathbf{Q = 853.5 \text{ W}}$$

**Selección de la bomba del sistema.** Las condiciones necesarias para seleccionar la bomba serán: poderse pasivar ante la solución y ser capaz de remover todo el volumen de la solución (21 litros) en un tiempo menor de 4 min y mayor de 1 min; por lo tanto, se necesita una bomba con un caudal promedio de 8.4 l/min para evitar calentamientos puntuales en la solución o que pueda darse turbulencia excesiva.

La bomba trabajará con un flujo permanente; es decir, no hay cambios de velocidades en el tiempo de trabajo. Por lo tanto, basta con una bomba que posea un caudal cerca del promedio, aún cuando la mayoría poseen más de una velocidad de trabajo (Alta /Baja). Así, una bomba centrífuga convencional, la cual tiene una entrada del flujo de admisión axial e impulsado por un rodete que dirige el flujo radialmente hacia la salida, son muy utilizadas para demandas de gastos pequeños, con carga

constante como en este caso. La agitación no es necesaria para lograr la deposición del Ni-P pero si es conveniente para un recubrimiento de mejor calidad (evitar la adherencia de burbujas formadas por hidrógeno) como lo cita la literatura, además todo el proceso se lleva a cabo dentro de la cámara (cuyas dimensiones se especifican en su diseño); por lo tanto, se hace necesario, direccionar la salida del flujo para una mejor homogenización de la temperatura de la solución y agitación constante alrededor de los especímenes, siendo necesario que el tubo de la salida de la bomba pueda direccionarse en varias posiciones.

Cuando el área de transferencia está entre 200 a 500 dm<sup>2</sup> es recomendable el uso de un calentador de inmersión para calentar soluciones. Comercialmente, estos calentadores incluyen una bomba para recircular la solución y homogenizar la temperatura en toda la solución. Para este caso en particular y de acuerdo a lo expuesto anteriormente, el calentador más indicado es uno **de inmersión**, resistente a la corrosión y con una superficie sumergible capaz de pasivarse ante la solución.

Evaluando las condiciones termodinámicas, disponibilidad y costos se seleccionó el siguiente recirculador, el cual es calentador y bomba a la vez, considerando que cumpla con las características antes descritas y que además logre una estabilidad en la temperatura de  $\pm 1$  °C (ver Fig. 20).

#### **Especificaciones técnicas:**

- Resistencia tubular de acero inoxidable resistente a las temperaturas de trabajo, corrosión química y puede pasivarse ante la solución:
  - \* Diámetro circular de 95 mm (3 ¾ pulg)
  - \* Diámetro de la resistencia = 6.35 mm (1/4 pulg).



Fig.20, Unidad de calentamiento y agitación.

- Voltaje = 120 V
- Frecuencia = 60 Hz
- Potencia = 1000 W
- Rango de temperatura de operación: 5 °C arriba de la temperatura ambiente hasta 100 °C
- Lectura de temperatura: por medio de termómetro de mercurio
- Protección para alta temperatura (ajustable desde 40 a 120 °C)
- Protección para bajo nivel de líquido
- Sensor de temperatura de platino RTD (resistance temperature detector)
- Intervalo de temperatura de 10 ° a 120 °C
- Control de temperatura: Proporcional

- Puntualización de temperatura: Analógico
- Estabilidad de la temperatura:  $\pm 0.2$  °C
- Bomba construida de acero inoxidable.
- Succión de la Bomba: directamente desde el fondo.
- 2 velocidades a la salida (“High/Low”) = (7 / 15 litros por minuto)
- Presión a la salida (“High/Low”) = 17.93 / 10.34 kPa
- $\phi$  de entrada de la bomba = 7.94 mm (5/16 pulg)
- $\phi$  interno en la conexión de salida de la bomba = 9.92 mm (25/64 pulg)
- Diferencia de altura en la bomba = 25 mm
- Tubería de salida direccionable.

El recirculador trabaja con un nivel mínimo de solución; por la razón que, la salida de la bomba deberá estar sumergida completamente en la solución, lo cual asegura que el calentador también lo estará. Evitando con ello que la bomba trabaje con aire y el calentador se recaliente.

## **2.5 SELECCIÓN DEL MEDIDOR DE pH Y TEMPERATURA DEL SISTEMA**

El proceso de deposición del Ni-P demanda suma precisión en el control del pH y temperatura, es por ello que para la medición de estos valores en la solución, se seleccionó el siguiente medidor de pH (que a la vez mide temperatura), junto con sus accesorios (ver Fig.21).

### **Especificaciones técnicas:**

- Conector: Cable tipo BCN (phono jack)

- Precisión =  $\pm 0.1$  pH
- Electrodo sensor con cable de 0.5 m
- Diámetro del electrodo = 15.9 mm (5/8 pulg)
- Resolución: digital con incrementos de 0.01 pH
- Buffers para calibración de 7.00 y 10.00 pH.
- Termómetro bimetalico, de inmersión parcial
- Compensación por temperaturas de trabajo de 0.0 a 100 °C
- Resolución: digital, con incrementos de 0.1 °C.



Fig.21. Medidor de pH y temperatura

## 2.6 REACTIVOS QUÍMICOS A UTILIZAR EN EL SISTEMA

A continuación se presenta los elementos químicos a ser utilizado en el sistema, referido a la cantidad y su función dentro del proceso. Los laboratorios productores de estos reactivos ordenan la información de cada uno de ellos en hojas con formato conocido como los registros técnicos para la seguridad en el transporte y uso del material (“Material Safety Data Sheet”: MSDS) de cada reactivo, en las cuales se encuentra información referida a las condiciones de seguridad en el trabajo, al manejo y a su grado de toxicidad que ellos poseen, la combinación de información analítica presentada en el MSDS y de seguridad en la etiqueta ayuda a que los reactivos en la industria no sean causas de accidentes o enfermedades.

En las Tablas 13 y 14 se presenta el significado del color de la etiqueta de un reactivo para su almacenamiento, así como la clasificación general de los productos químicos y el grado de cuidado que se debe tener por su código.

Tabla 13. Código de colores de las etiquetas para la compatibilidad del almacenaje. El color de fondo indica el tipo de almacenamiento requerido.

Azul	Almacenar en un área segura para químicos venenosos.
Rojo	Almacenar en un área segura para líquidos inflamables.
Amarrillo	Almacenar separadamente y lejos de materiales combustibles e inflamables.
Blanco	Almacenar en un área a prueba de corrosión.
Naranja	Almacenar en el área reservada para todos los químicos no peligrosos
A rayas	Ubicar en un área individualmente. Una etiqueta con rayas indica que el material es incompatible con otros materiales con la mismo clase de color

Tabla 14. Clasificación general de los productos químicos

Salud (Color azul)		
4	Peligroso	Puede ser fatal en cortos períodos de exposición. Equipo de protección especial es requerido
3	Precaución	Toxico o corrosivo. Evite contacto con la piel o inhalación
2	Precaución	Puede ser dañino si es absorbido o inhalado
1	Cuidado	Puede ser irritante
0		Sin riesgo inusual
Inflamabilidad (Color rojo)		
4	Peligroso	Gas o líquido extremadamente inflamable
3	Precaución	Líquido con punto de inflamabilidad abajo de 212 °C (100° F)
2	Cuidado	Combustible líquido con punto de flama desde 212 °C
1		Combustible si es calentado
0		Incombustible
Reactividad (Color amarillo)		
4	Peligroso	Material explosivo aún a temperatura de trabajo
3	Peligroso	Puede ser explosivo si absorbe movimientos bruscos, si es calentado bajo confinamiento o mezclado con agua
2	Precaución	Inestable o puede reaccionar violentamente si es mezclado con agua
1	Cuidado	Puede reaccionar si es calentado o mezclado con agua pero no violentamente
0	Estable	No reacciona cuando es mezclado con agua
Especificaciones especiales (Color blanco)		
W		Agua reactiva
Oxy		Agente oxidante

### 2.6.1 REACTIVOS DE LA SOLUCIÓN AUTOCATALÍTICA

En la preparación de la solución autocatalítica, se requiere de reactivos de buena calidad, los cuales se enuncian a continuación:

#### 1) Identificación del reactivo: agua destilada

Sinónimos: Óxido hidrógeno; óxido dihidrógeno

Composición: 100 % agua

MSDS: #W0600

Chemical Abstracts Service (CAS): # 7732-18-5

**Etiquetado preventivo:** Sistema Baker SAF-T-DATA<sup>(tm)</sup>

Código de almacenamiento: verde (ver Tabla 13)

Grado del efecto nocivo contra la salud: 0 (ver Tabla 14)

Grado de reactividad: 1 (ver Tabla 14)

Grado de efecto nocivo al contacto con el cuerpo: 0 (ver Tabla 14)

Equipo de protección recomendado en su utilización:

- Gabacha con mangas largas
- Gafas claras para protección completa (con protección lateral).

**Propiedades físicas y químicas:**

Apariencia: Cristalina, líquido incoloro

Olor: sin olor

Solubilidad: completa (100%)

% de volátiles por volumen a 21 °C: 100 (se evaporará completamente)

pH: 7.0

Punto de evaporación: 100 °C a la presión atmosférica

Punto de fusión: 0 °C a la presión atmosférica

Presión de vapor: 17.5 mm de Hg, a una temperatura de 20 °C

**2) Identificación del reactivo: cloruro de níquel**

Sinónimos: Cloruro níquel (II), hexa-hidruro (1:2:6); cloruro niqueloso, 6-hidruro.

Composición: 94 % de cloruro de níquel; 6 moléculas de agua.

MSDS: # N3000

CAS: # 7718-54-9

Nocivo: si

**Etiqueta de identificación al riesgo.** ¡Peligro! Dañino si es digerido o inhalado. Causa irritación a la piel, ojos y las vías respiratorias. Puede causar efectos alérgicos a la piel o a la reacción respiratoria. Riesgo de cáncer, el peligro a contraer cáncer depende de la duración que el individuo se exponga en contacto con este compuesto químico y del nivel de exposición al que se vea expuesto.

**Etiquetado preventivo:**

Código de almacenamiento: Azul

Clasificación del daño contra la salud: 3

Clasificación del efecto de inflamabilidad de la sustancia: 0

Grado de reactividad: 0

Grado de efecto nocivo al contacto con el cuerpo: 2

Equipo de protección recomendado en su utilización:

- Mascarilla (respirador) con filtro
- Gabacha con mangas largas
- Gafas claras para protección completa (con protección lateral)
- Guantes de caucho (neopreno, polivinílico o vinilo).

**Propiedades físicas y químicas:**

Apariencia: cristales amarillos o verde claro

Olor: sin olor

Solubilidad: 2.54 kg/l a 20 °C

Gravedad específica: 3.55

pH: 4 Amperios de corriente alterna (ca) aplicados en una solución acuosa

% de volátiles por volumen a 21 °C: 0 (no se evaporará nada)

Punto de evaporación: 973 °C a la presión atmosférica. Se dará sublimación (sólido a gas)

Punto de fusión: 1001 °C a la presión atmosférica

Presión de vapor: 1 a 671 °C.

### 3) Identificación del reactivo: hipofosfito de sodio

Sinónimos: ácido fosfórico, sal sódica, monohidruro, químico NA- 47

Composición: 99 % de hipofosfito de sodio; 1 molécula de agua

MSDS: # A5724

CAS: # 7681-53-0

Nocivo: si.

**Etiqueta de identificación al riesgo.** ¡Peligro! Descomposición de este compuesto produce gas fosfito tóxico e inflamable. Fuerte agente reductor. Puede ser dañino si se ingiere o inhala. Causa irritación a la piel, ojos y las vías respiratorias.

#### **Etiquetado preventivo:**

Código de almacenamiento: Naranja

Clasificación del daño contra la salud: 1

Clasificación del efecto de inflamabilidad de la sustancia: 0

Grado de reactividad: 2

Grado de efecto nocivo al contacto con el cuerpo humano: 1

Equipo de protección recomendado en su utilización:

- Gabacha con mangas largas

- Gafas claras para protección completa (con protección lateral).

**Propiedades físicas y químicas:**

Apariencia: cristales blancos

Olor: sin olor

Solubilidad: 100 g en 100g de agua

% de volátiles por volumen a 21 °C (294 K): 0 (no se evaporará nada)

Punto de evaporación: no aplicable

Punto de fusión: 200 °C (473 K) a la presión atmosférica. Descompuesto pierde el agua.

**4) Identificación del reactivo: cloruro de amonio**

Sinónimos: sal de amoníaco, muriato de amonio

Composición: 100 % de cloruro de amonio

MSDS: #S4130

CAS: # 12125-02-9

Nocivo: si.

**Etiqueta de identificación al riesgo.** ¡Peligro! Causa irritación a la piel, ojos y las vías respiratorias. Nocivo si es ingerido o inhalado.

**Etiquetado preventivo:**

Código de almacenamiento: Naranja

Clasificación del daño contra la salud: 1

Clasificación del efecto de inflamabilidad de la sustancia: 0

Grado de reactividad: 0

Grado de efecto nocivo al contacto con el cuerpo: 1

Equipo de protección recomendado en su utilización:

- Gabacha con mangas largas
- Gafas claras para protección completa (con protección lateral).

**Propiedades físicas y químicas:**

Apariencia: polvo blanco

Olor: sin olor

Solubilidad: 29.7 g en 100 g de agua a 0 °C (273 K)

Gravedad específica: 1.53

pH: 5.5 (1% de solución acuosa); 5.1 (3% de solución acuosa); 5.0 (10% de solución acuosa)

Punto de evaporación: 520 °C (793 K) a la presión atmosférica

Punto de fusión: 338 °C (611 K) a la presión atmosférica. Sublimación (sólido a gas)

Densidad de vapor: 1.9 (comparado con el valor del aire = 1)

Presión de vapor: 1 mm de hg a 160 °C (433 K).

**5) Identificación del reactivo: citrato de sodio**

Sinónimos: Citrosódina; citrato trisódico; ácido cítrico, sal trisódica; 2-hidróxido-1,2,3-ácido propanetricarboxílico, sal trisódica dihidratada; citrato de sodio dihidratado.

Composición: 98 % de cloruro de amonio y 2 moléculas de agua

MSDS: # S3386

CAS: # 68-04-2 (anhídrido); # 6132-04-3 (Dihidruo)

Nocivo: si.

**Etiqueta de identificación al riesgo.** ¡Precaución! Causa irritación a la piel, ojos y las vías respiratorias. Nocivo si es ingerido o inhalado.

Código de almacenamiento: verde)

Clasificación del daño contra la salud: 1

Clasificación del efecto de inflamabilidad de la sustancia: 1

Grado de reactividad: 0

Grado de efecto nocivo al contacto con el cuerpo: 1

Equipo de protección recomendado en su utilización:

- Mascarilla (respirador) con filtro
- Gabacha con mangas largas
- Gafas claras para protección completa (con protección lateral)
- Guantes de caucho (neopreno, polivinílico o vinilo).

**Propiedades físicas y químicas:**

Apariencia: polvo blanco

Olor: sin olor

Solubilidad: 72 g en 100g de agua

Densidad: 1.7 (comparado con el valor del aire = 1)

pH: 8.0 Amperios de corriente alterna (ca) aplicados en una solución acuosa

Punto de evaporación: se descompone al calor radiante

Punto de fusión: 150 °C (423 K) a la presión atmosférica.

Las hojas completas (MSDS) de cada reactivo mencionado se encuentran disponibles en paginas del ciberespacio. Es recomendable revisar cada una de ellas para tener un conocimiento más amplio del comportamiento de cada reactivo con respecto a

las reacciones químicas entre ellos, con respecto al contacto con la piel humana y el efecto que causa al ambiente donde se manipulen.

En la Tabla 15 se presenta un resumen con respecto a los datos técnicos de estos reactivos que forman parte de la solución autocatalítica.

Tabla 15. Reactivos químicos utilizados en la preparación de la solución autocatalítica.

Reactivos	Función	Formula química	Masa, g/l	% peso	Peso, mol	mol-g	% mol
Agua destilada	Solvente	H <sub>2</sub> O	880.00	0.88	18.02	48.83	0.37
Cloruro de Níquel	Catión de níquel	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	21.00	0.02	237.7	0.09	2690.54
Hipofosfito de Sodio	Agente reductor	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	24.00	0.02	105.99	0.23	468.08
Cloruro de Amonio	Agente acomplejante	NH <sub>4</sub> Cl	30.00	0.03	53.49	0.56	95.37
Citrato de Sodio	Agente estabilizador	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	45.00	0.05	294.1	0.15	1922.11
Agua total /litro de solución			925.00	0.93	18.02	51.33	0.35
Agregado		Total	1000.00	100.00	709.30	49.86	5176.46
Hidróxido de potasio al 10%	Agente retenedor	KOH	100.00	0.10	56.11	1.78	31.48

## 2.6.2 REACTIVOS UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE PROBETAS Y EL SISTEMA ANTES DEL RECUBRIMIENTO

La activación de la superficie a recubrir y la pasivación de los elementos del sistema en contacto con la solución autocatalítica, requiere de la preparación de soluciones diluidas en agua destilada. Las Tablas 16 y 17 presentan el listado de reactivos utilizados para realizar los subprocesos de pasivación y activación respectivamente, los cuales son necesarios en la deposición autocatalítica.

Se debe revisar los MSDS de los reactivos antes mencionados, para conocer los riesgos y cuidados que se tienen en la manipulación de ellos, algunos de ellos son muy corrosivos y reaccionan vigorosamente al contacto con el agua.

Tabla 16. Compuestos químicos utilizados en la limpieza y activación.

Nombre, reactivos	Función	Formula química	Masa, g/l	Peso, mol
Agua destilada	Enjuague y solvente	H <sub>2</sub> O	1000	18.02
Ácido clorhídrico al 20 %	Activar la superficie	HCl al 33 %	200	36.46 + 18.02
Soda cáustica al 10%	Limpieza final	NaOH al 10 %	100	40 + 18.02
Jabón alcalino neutro	Limpieza inicial		30 a 120	
Jabón líquido al 5 %	Prelimpieza		5 a 10	

Tabla 17. Compuestos químicos utilizados en la pasivación del sistema.

Nombre, reactivos	Función	Formula	Masa, g/l	Peso, mol
Agua destilada	Enjuague y solvente	H <sub>2</sub> O	1000	18.02
Ácido nítrico al 15 %	Activar la superficie	HNO <sub>3</sub> al 50 %	150	63.01 + 18.02

### **3 CONSTRUCCIÓN, ENSAMBLE Y MANUALES DEL SISTEMA**

En esta etapa, se presenta lo referente a los procesos seguidos en la construcción de la cámara del sistema, haciendo énfasis en el proceso de producción seguido hasta obtener las piezas para su ensamble.

También se proporciona la secuencia para ensamblar el sistema para el proceso de la deposición autocatalítica; luego se presentan los manuales utilizados en el proceso, necesarios para la seguridad en el manejo de los químicos y sus desechos; finalmente para evitar que en futuras deposiciones se obtengan resultados adversos se incluye un resumen de causas-efectos.

#### **3.1 CONSTRUCCIÓN DE LA CÁMARA DEL SISTEMA DE DEPOSICIÓN**

Para poder realizar la cámara del sistema se han seguido las siguientes etapas:

- Diseño
- Compra de materiales
- Construcción
- Ensamble
- Otros: almacenamiento, mantenimiento, desensamble.

El diseño, fue presentado en la sección 2.1; la compra u obtención de los materiales implica cotizar, tomando en cuenta los datos del diseño para luego realizar la compra del siguiente listado de materiales:

- Lámina de acero estructural de 1 x 1 m x 0.8 mm de espesor
- Ángulo estructural de 25 x 25 x 4 mm x 4.5 m a 90°
- Aislante térmico de fibra de vidrio
- Barra de acero inoxidable de  $\phi$  12.7 x 250 mm
- 2 tuercas rosca de 12.7 mm (1/2 pulg) UNC 24
- Electrodo de 3.18 mm (1/8 pulg) E 6013

**Elementos del sistema.** Los elementos que forman parte de la cámara son los siguientes:

- Cubierta exterior de cámara, ver en el anexo el plano numerado 1 y 4
- Barra de soporte para la unidad calentador-agitador, ver en el anexo el plano numerado 2
- Aislamiento térmico, ver en el anexo el plano numerado 3
- Recipiente de la cámara, ver la Fig. 17 de la sección 2.3
- Cubierta superior (tapadera / sostenedor de los especímenes), ver en el anexo el plano numerado 5.

La construcción, de la cámara se realizó según lo presenta la hoja de proceso de las Tablas 18 y 19, en las cuales se indica lo principal de cada proceso, con el fin de que pueda ser construida o reconstruida por un ente interesado en el proceso de deposición.

En la construcción se le dió la forma específica a algunas partes de la cámara. Luego para protegerlas de la oxidación fue necesario recubrir con pintura o con aceite anticorrosivo algunos elementos, otros se limpiaron y se almacenaron adecuadamente para la siguiente etapa (ensamble del sistema).

Tabla 18. Secuencia de los procesos principales en la construcción de la cubierta exterior.

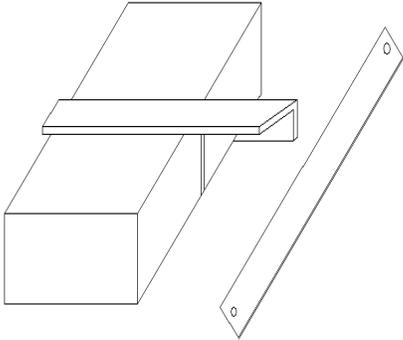
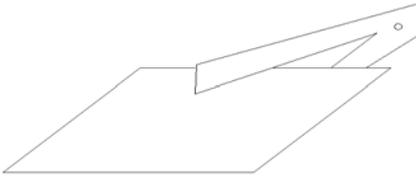
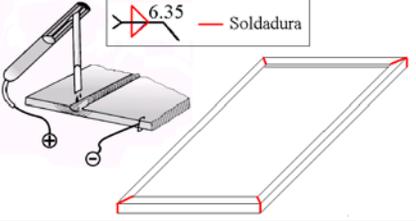
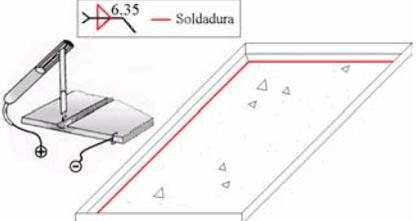
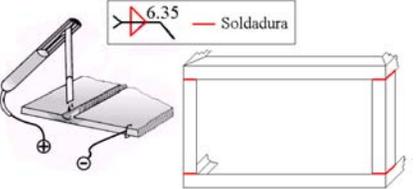
<b>Hoja de proceso # 1 – 1</b>									
<b>Nombre: Cubierta exterior</b>		<b>Materiales:</b> - Ángulo de 25.4 x 1.6 mm (1 x 1/16 pulg) - Lámina de 4.75 mm espesor. (3/16 pulg) - Barra de acero inoxidable de 12.7 mm - Electrodo de 3. 18 mm (1/8 pulg)							
<b>Nº</b>	<b>Operación/ tiempo</b>	<b>Esquema</b>	<b>Máquina o herramienta</b>						
1	Corte a 45° en ambos extremos del ángulo <table border="1"> <tr> <th>Cantidad</th> <th>Dimensión</th> </tr> <tr> <td>2</td> <td>554 mm</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>384 mm</td> </tr> </table> Tiempo: 15 min	Cantidad	Dimensión	2	554 mm	2	384 mm		- Prensa de tornillo - Segueta manual - Escuadra - Cinta métrica
Cantidad	Dimensión								
2	554 mm								
2	384 mm								
2	Corte recto en ambos extremos del ángulo <table border="1"> <tr> <th>Cantidad</th> <th>Dimensión</th> </tr> <tr> <td>4</td> <td>133 mm</td> </tr> </table> Tiempo: 15 min	Cantidad	Dimensión	4	133 mm				
Cantidad	Dimensión								
4	133 mm								
3	Corte de la lámina <table border="1"> <tr> <th>Cant.</th> <th>Dimensión</th> </tr> <tr> <td>1</td> <td>545 x 374 mm</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>1836 X 180 mm</td> </tr> </table> Tiempo: 15 min	Cant.	Dimensión	1	545 x 374 mm	1	1836 X 180 mm		- Cortadora de lámina - Cinta métrica - Rayador
Cant.	Dimensión								
1	545 x 374 mm								
1	1836 X 180 mm								
4	Soldar los ángulos para formar 2 marcos de 554 x 384 mm. Tiempo: 15 min		- Equipo de protección para soldar - Aparato para soldadura de arco - Escuadra						
5	Soldar la lámina de 545 x 374 mm, por interior de un marco. Tiempo: 25 min								
6	Soldar los ángulos perpendicularmente sobre un marco a rostro y luego soldar el otro marco. Tiempo: 20 min								

Tabla 18. Secuencia de los procesos principales en la construcción de la cubierta exterior. (continuación)

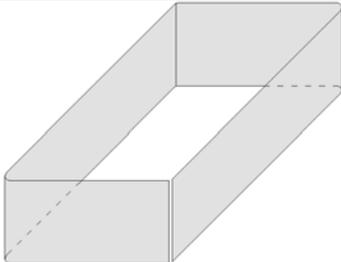
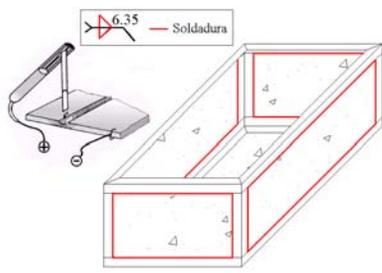
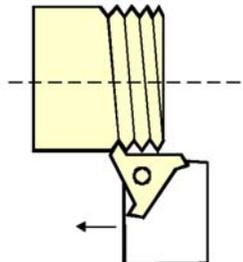
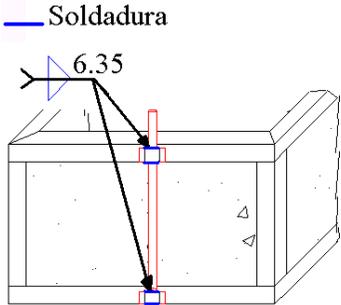
Hoja de proceso # 1 - 2											
Nombre: Cubierta exterior											
Nº	Operación	Esquema	Máquina o herramienta								
7	Doblar la lámina de 1840 x 180 mm, para formar un rectángulo de 544 x 374 mm.		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dobladora de lámina</li> <li>- Cinta métrica</li> <li>- Rayador</li> </ul>								
8	Introducir la lámina doblada en el interior de la estructura y soldarla externamente.		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equipo de protección para soldar</li> <li>- Aparato para soldadura de arco</li> <li>- Electrodo de 1/8</li> <li>- Escuadra</li> </ul>								
9	Elaboración de rosca exterior NPT, en la barra de acero inoxidable.		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Torno</li> <li>- Buril para rosca exterior</li> </ul>								
10	Soldar tuercas para colocar la barra roscada en la parte exterior de la caja.		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equipo de protección para soldar</li> <li>- Aparato para soldadura de arco</li> <li>- Electrodo de 1/8</li> </ul>								
11	<p>Pulir, pintar la caja y cortar la fibra de vidrio</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cant.</th> <th>Dimensión</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2</td> <td>550 x 180 mm</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>354 x 180 mm</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>520 x 354 mm</td> </tr> </tbody> </table>	Cant.	Dimensión	2	550 x 180 mm	2	354 x 180 mm	1	520 x 354 mm		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equipo de protección</li> <li>- Brocha</li> <li>- Lijadora de disco</li> <li>- Espátula</li> <li>- Cuchilla</li> </ul>
Cant.	Dimensión										
2	550 x 180 mm										
2	354 x 180 mm										
1	520 x 354 mm										

Tabla 19. Secuencia de los procesos principales en la construcción de la cubierta superior (tapadera).

Hoja de proceso # 2			
Nombre: Cubierta exterior		Materiales: Acrílico de 5 mm de espesor	
Nº	Operación	Esquema	Máquina o herramienta
1	Marcar y cortar el acrílico de 605 x 350 mm, con la forma del esquema		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rayador</li> <li>- Cinta métrica</li> <li>- Cortadora</li> </ul>
2	Marcar y luego taladrar los agujeros (47 de $\phi = 2$ mm, 5 de $\phi = 19$ mm) para la ubicación de probetas y especímenes		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rayador</li> <li>- Cinta métrica</li> <li>- Escuadra</li> <li>- Taladro de mano</li> </ul>
3	Lijar rebordes y limpieza de la pieza		Lima

### 3.2 ENSAMBLE DEL SISTEMA DE DEPOSICIÓN

La secuencia de ensamble es la siguiente: primero, construida la cubierta exterior, se corto el material aislante, según las dimensiones internas de la cubierta, procediendo a colocarlo en su posición (entre el recipiente y la cubierta exterior; ver en anexo el plano numerado 1). Luego se colocó el depósito de acero inoxidable que sirve como recipiente (tanque) de la cámara. La cámara sin su cubierta superior, se coloca en una mesa amplia, luego se debe colocar cuidadosamente el calentador-agitador en la barra dispuesta para su fijación en el sistema. Finalmente se debe colocar en la cubierta superior cada uno los especímenes en la cámara (ver la Fig. 22), ya preparada el área a

recubrir, la cubierta superior está lista para ser colocada sobre la parte superior de la cámara, en la posición para la cual ha sido diseñado.

### **3.3 MANUALES DE TRABAJO DEL SISTEMA**

En el manejo de los productos químicos peligrosos esta asociada la exposición a diversos riesgos inherentes, que pueden conducir a que se produzca una lesión, producto de un accidente en la manipulación y uso, o una enfermedad causada por los efectos inherentes al proceso; es decir, lo que se debe evitar dentro de las consecuencias más comunes de accidentes y efectos a largo plazo que ocurren. Por lo cual, puede suceder lo siguiente: reacciones violentas que provocan incendios y explosiones; lesiones en la piel y ojos por contacto o proyección de sustancias químicas, como: irritaciones, quemaduras y dermatitis; intoxicaciones por inhalación, ingestión o absorción a través de la piel de sustancias tóxicas con posibilidad de muerte en casos críticos; depresión del sistema nervioso central con dolor de cabeza, mareos, náusea, vómitos y vértigo; efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos entre otros.

Considerando las razones mencionadas; en esta sección se presentan los manuales de trabajo del sistema, orientados a prever los accidentes o las enfermedades y poder utilizar el sistema de una forma segura y eficiente, tanto para el operario, como para los elementos del sistema. Los manuales que se presentan son: el de operación y mantenimiento del sistema, el cual señala lo necesario en la preparación del sistema para, durante y después de realizar el proceso autocatalítico; el manual de limpieza y pasivación de los componentes en contacto con la solución autocatalítica; también el manual de limpieza y activación de la superficie a recubrir, el cual presenta las etapas y

cuidados que se deben tener durante ese proceso; finalmente se presenta un manual útil durante la práctica, referente a los problemas y sus posibles soluciones, que toma en cuenta también la seguridad e higiene en el proceso de deposición.

### 3.3.1 MANUAL DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO DEL SISTEMA PARA DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA DE Ni-P

**Advertencia:** Antes de usar el sistema para deposición autocatalítica de Ni-P se tenga que leer detenidamente el manual de operación; en el cual se plantean los pasos a seguir para la preparación del sistema, así como su uso durante la operación de deposición y mantenimiento del mismo.

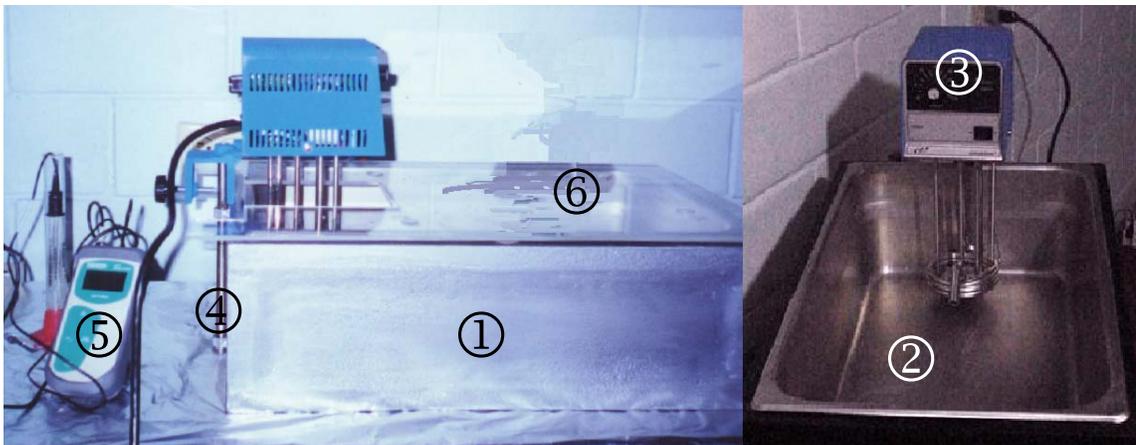


Fig. 22. Elementos del sistema para la de deposición autocatalítica.

**Preparación del sistema.** Debido a que las paredes de aislante térmico se deterioran más rápidamente al sustraerlos y recolocarlos de su posición dentro de la cubierta exterior, es muy recomendable dejarlas permanentemente ensambladas dentro de la cubierta. Por lo tanto, en éste manual se asume que la fibra de vidrio está colocada permanentemente.

**Pasos:**

1. Colocar la cubierta exterior (numerado con el 1 en la Fig. 22) en una mesa, adecuada para colocar los elementos del sistema, la cual debe estar cerca de un toma corriente con voltaje de 110 V.
2. Revisar que la cubierta tenga colocada adecuadamente la fibra de vidrio. Si no es así debe colocarse; evitar el contacto de la fibra de vidrio con la piel. Al momento de colocar la fibra debe de hacerse con la cubierta de poliéster hacia el centro de la caja de manera tal de evitar desprendimiento de fibras de vidrio.
3. Realizar la limpieza del recipiente (numerado con el 2 en la Fig. 22) que contendrá la solución y del recirculador de la solución (numerado con el 3 en la Fig. 22). La limpieza debe realizarse con jabón líquido, con agua y frotar un material suave (esponja) para evitar rayar o golpear la superficie del recipiente y del recirculador; el último enjuague deberá ser realizado con agua destilada.
4. Colocar el soporte del recirculador (barra roscada, numerado con el 4 en la Fig. 22). Alinear y enroscar con la mano; por lo cual, es muy recomendable dejarlo permanentemente ensamblado a la cubierta exterior, con ello se evitará que la rosca sea dañada al trasroscarla. Además, su posición en la cubierta no obstaculiza la movilización o almacenamiento de la cubierta, evitando con ello que cada vez deba ajustarse a la posición para lograr que al ensamblar el recirculador no haga contacto con el fondo del recipiente o caso contrario quede muy alejado del fondo.

5. Colocar el recirculador; sujetarlo de la parte que se ajustará al soporte y evitar golpear algún elemento de él.
6. Preparación del medidor de pH y temperatura (numerado con el 5 en la Fig. 22), es decir: conectar el electrodo sensor del pH y la conexión para la entrada de señales del sensor de temperatura; colocar rápidamente el electrodo del pH dentro de un depósito con agua destilada y mantenerlo allí durante todo el período de uso, evitando con ello que el bulbo del electrodo se seque.
7. Es necesario revisar que el recirculador y el medidor de pH y temperatura funcionen correctamente (ver el manual de usuario del fabricante).
8. Calibrar el medidor de pH (ver el manual de usuario del fabricante), es muy recomendable realizar esta operación cada cierto número de ocasiones en las cuales se ha utilizado el sistema.
9. Pasivar los elementos del sistema que estarán en contacto con la solución autocatalítica de Ni-P (ver manual de limpieza y pasivación del sistema).
10. Prepara la solución autocatalítica.
11. Lavar la cubierta superior (numerada con el 6 en la Fig. 22) con una solución de agua y jabón líquido asegurándose que quede bien limpia, aplicándole un enjuague final con agua destilada; colocarla en su posición, con el propósito de ser útil para colocar un embudo de vidrio para vaciar o filtrar la solución.
12. Colocar la solución autocatalítica adentro del recipiente, sea ya filtrada o filtrarla al momento, usando un embudo de vidrio dentro del cual se coloca papel filtro de una medida 0.5 micrómetros. El usar el embudo colocado

dentro de los agujeros de  $\phi = 19$  mm de la cubierta superior ayudará a evitar el contacto del operario con la solución autocatalítica o que ésta se derrame.

13. Calentar la solución autocatalítica a una velocidad de  $1$  °C cada 6 minutos. La velocidad de agitación recomendada durante el calentamiento es la de menor flujo. El incremento de temperatura se tiene que hacer manualmente, mediante la perilla de control de la temperatura. Procurar que el pH se incremente proporcionalmente, tal como se hace con la temperatura hasta alcanzar el valor de 8.
14. Faltando aproximadamente 30 minutos antes de alcanzar la temperatura deseada, se debe comenzar la preparación de la superficie a recubrir (revisar el manual de limpieza y activación del área a recubrir).

### **Operación durante la deposición**

#### **Pasos:**

- 1- Cuando se ha alcanzado el valor de temperatura y pH es importante mantener estos valores en un margen de  $\text{pH} \pm 0.2$  y temperatura  $\pm 0.5$ , pues estos factores influyen considerablemente en los resultados.
- 2- Colocar las probetas activadas dentro de la solución autocatalítica.
- 3- Utilizar la velocidad de mayor agitación en el recirculador.
- 4- La temperatura de la solución se mantendrá controlada por el circuito eléctrico del recirculador; sin embargo, si ésta se sale del margen establecido habrá que controlarla manualmente.
- 5- El valor de pH tenderá a cambiar durante el proceso de deposición, normalmente disminuirá y será necesario agregarle a la solución

autocatalítica, un pequeño volumen de solución de hidróxido de potasio (KOH) diluida al 20 % en volumen.

- 6- Verificar que el nivel de la solución nunca sea menor de 25 mm por arriba de la salida de la bomba, ya que de lo contrario podría quemarse la resistencia eléctrica.
- 7- Finalizado el proceso, almacenar la solución autocatalítica en un recipiente adecuado (ejemplo: un recipiente de vidrio opaco, con su tapadera).

## **MANTENIMIENTO DEL SISTEMA**

**Cubierta exterior.** Protege y da soporte a todo el sistema.

Cuidados a tener en cuenta:

- Se recomienda dejar permanentemente ensamblado el soporte del recirculador a la cubierta, pues ayudará en su mantenimiento
- No someter ningún elemento a esfuerzos que puedan deformarlos
- Limpiarla periódicamente con un paño húmedo. No utilizar abrasivos ya que esto puede deteriorar el recubrimiento que posee
- Pintarla si se observan inicios de corrosión.

**Fibra de vidrio.** La fibra de vidrio son 5 paredes que ayudan al aislamiento térmico del sistema.

Cuidados a tener en cuenta:

- Si se presenta desprendimiento considerable de fibra de vidrio, se debe cambiar la pieza dañada

- Se recomienda que la fibra de vidrio quede permanentemente ensamblada a la cubierta exterior, y desensamblar sólo en caso necesario.

**Recipiente de la cámara.** El depósito debe contener la solución autocatalítica a usar en el proceso.

Cuidados a tener en cuenta:

- Se debe limpiar con una solución de jabón líquido de pH neutro diluido en agua, haciendo uso de una esponja; esto debe realizarse antes y después de cada proceso de deposición. Finalmente enjuagarlo siempre con agua destilada, una vez realizado esta operación debe secarse con un flujo de aire y utilizarse en el proceso o guardarse adecuadamente
- Evitar en lo posible, rayar o deformar la superficie en contacto con la solución, pues esto causa efectos serios en contra del proceso. Si eso sucediera, reemplazar el recipiente por otro nuevo de igual tamaño e idéntico material.

**Cubierta superior (tapadera).** La cubierta superior ha sido diseñada para colocar en ella, durante el proceso de deposición a la superficie a recubrir.

Cuidados a tener en cuenta:

- No colocar cualquier superficie a recubrir, cuyo peso pueda deformar de manera permanente al acrílico.
- No someter éste material a temperaturas o vapores que puedan calentar al acrílico arriba de los 100 °C.

**Recirculador.** Su función es calentar y agitar la solución durante el proceso de deposición.

Cuidados a tener en cuenta para su buen funcionamiento:

- Se debe lavar cuidadosamente, antes y después de cada proceso de deposición con una solución diluida de jabón con pH neutro.
- Mantenerlo almacenado adecuadamente, pues la humedad puede dañarlo (ver el manual de usuario del fabricante).
- Revisar su funcionamiento, antes de cada inicio del proceso de deposición.

**Medidor de pH y temperatura.** Convierte la señal de entrada a valores de pH y temperatura.

Cuidados a tener en cuenta para su buen funcionamiento:

- Debe de ser calibrado después de cada cierto número de veces utilizado, usando de preferencia buffer con valores de pH arriba y por debajo del valor con que se trabajará. Además, debe tomarse en cuenta que el control de pH lo hace a través de un factor de corrección de temperatura. Observar que el resultado de la calibración del pH es el que muestra en la viñeta del buffer (ver el manual de usuario del fabricante)
- Asegurarse de que las baterías (triple A) del medidor posean el voltaje adecuado, recambiarlas en caso de que en la pantalla de lectura lo sugiera (ver el manual de usuario del fabricante)
- Lavar con agua destilada el electrodo del pH y el sensor de temperatura, antes y después de cada proceso de deposición

- Antes de iniciar el proceso: revisar que el medidor funcione correctamente, en caso de fallas revisar el manual de usuario del fabricante
- Cuando se ha finalizado el proceso, después de la limpieza con agua destilada: se deberá colocar el electrodo en su almacenamiento protector; Al sensor de temperatura debe eliminársele la humedad, preferiblemente con flujo de aire evitando con esto, que pueda dañarse. Guardar el equipo en su almacenamiento respectivo.

### **3.3.2 MANUAL DE LIMPIEZA Y PASIVACIÓN DE LOS ELEMENTOS DEL SISTEMA EN CONTACTO CON LA SOLUCIÓN AUTOCATALÍTICA**

Antes de realizar el siguiente proceso, se debe recordar que trabajar con soluciones ácidas demanda utilizar equipo adecuado y cumplir con las normas de seguridad del proceso. El objetivo del proceso es: evitar que la solución interactúe químicamente con la superficie de los elementos en contacto con la solución.

#### **Pasos:**

- Ya ensamblado el recirculador sobre la cubierta exterior (ver manual de operación y mantenimiento del sistema), se debe preparar una solución diluida de ácido nítrico al 20 % de su volumen, la cantidad necesaria es de 15 l. Utilizar el equipo respectivo en la preparación de la solución (revisar el manual de problemas y probables soluciones)
- Hacer recircular la solución de ácido nítrico por todos los componentes del sistema en contacto con la solución autocatalítica. Realizarlo durante 10 min

aproximadamente, asegurándose que las superficies sean remojadas adecuadamente

- Desensamblar el recirculador, colocándolo de forma tal que no se dañe y los residuos líquidos que derrame caigan sobre un depósito que soporte los efectos del ácido (ejemplo: un recipiente de plástico)
- Evacuar la solución ácida, siguiendo las recomendaciones mencionadas en el MSDS de este tipo de solución. La solución debe ser almacenada y etiquetada adecuadamente en un contenedor apropiado (ejemplo: recipiente de vidrio opaco, con su tapadera). Revisar la sección 4.6 con respecto a los residuos ácidos
- Reensamblar el recirculador a su posición normal, teniendo el cuidado de no tocar con la piel la superficie mojada por la solución ácida
- Colocar una cantidad aproximada de 15 l de agua destilada en el recipiente y hacerla recircular durante 5 min, sirviendo esto como enjuague para eliminar la capa de solución ácida del proceso anterior
- Evacuar el agua del primer enjuague y disponerla como desecho en un recipiente apropiado o evaluarla con referente al pH y algunos iones metálicos que pueden haberse desprendido de la superficie, según recomienda la norma salvadoreña NSO 13.07.03:98 antes de verterla a un cuerpo receptor
- Colocar una segunda cantidad de agua destilada en el recipiente, tal como en el paso 6 y hacerla recircular durante 5 min

- Evacuar el agua del segundo enjuague según el paso 7 y medirle el pH; si el pH de esa agua tiene un valor entre 6 y 7, el proceso ha finalizado; si el pH es debajo de 6, es necesario un tercer enjuague según lo expresa el paso 7 y 8
- Se recomienda revisar la norma de la ASTM de asignación A967, referente a las especificaciones para la el proceso de pasivación en partes de acero inoxidable.

### **3.3.3 MANUAL DE LIMPIEZA Y ACTIVACIÓN DE LA SUPERFICIE A RECUBRIR**

Para realizar el siguiente proceso, se debe seguir las indicaciones referentes al manejo de reactivos y soluciones químicas.

#### **Pasos:**

- Utilizar papel lija (carburo de silicio) sobre la totalidad de la superficie de las probetas o especímenes en aplicaciones sucesivas desde el numerado con el 100 hasta el 1200, esto implica asegurarse que la superficie quede libre de los sólidos gruesos que pudiesen haber sobre la superficie; éste paso determina el acabado superficial que tendrá la superficie a recubrir
- Realizar la prelimpieza, esto se logra al colocar la totalidad de la superficie a recubrir adentro de un recipiente adecuado, que contenga una solución de jabón líquido al 5 % en volumen, con agua destilada a la temperatura ambiente. El tiempo recomendado para este proceso es de aproximadamente 5 min, frotando la superficie con una esponja en la solución jabonosa

- Retirar los especímenes a recubrir de la solución jabonosa y realizar dos enjuagues de agua destilada, tratando que la superficie no se oxide; por lo tanto, es recomendable agitar la superficie durante el tiempo de aplicación de los enjuagues (por ejemplo, 3 min)
- Retirar los especímenes del último enjuague aplicado y resecaarlos con un flujo de aire, asegurando ante todo que ningún residuo de agua quede sobre la superficie a recubrir
- Evacuar la solución jabonosa y el agua de los enjuagues para verterla a un cuerpo receptor o disponerla como desecho, en un recipiente apropiado
- Realizar la etapa del enmascaramiento de una parte de la superficie que no se desee recubrir, esto se logra al cubrir adecuadamente con cinta teflón dicha superficie. Esta etapa es opcional; pues si se desea recubrir toda la superficie, no es necesario enmascarar
- Preparar los especímenes para poder colocarlos en la cubierta superior
- Sobre la cubierta superior sujetar el área a recubrir, esto ayudará en la ejecución de las etapas posteriores
- Realizar la etapa de limpieza intermedia, esto se logra al colocar la superficie adentro de una solución de jabón alcalino al 10 % en volumen, la solución deberá estar a una temperatura de 60 °C, durante 10 min Es necesario agitar la superficie, para evitar que el hidrógeno molecular pueda afectarla.
- Retirar la superficie de la solución de jabón alcalino y aplicarle dos enjuagues con agua destilada, los dos enjuagues deberán estar a una

temperatura de 60 °C, el tiempo de aplicación por enjuague es de aproximadamente 3 min, tratando en lo posible que la superficie no se oxide.

- Evacuar la solución de jabón alcalino y el agua de los enjuagues para verterla a un cuerpo receptor o disponerla como desecho, en un recipiente apropiado.
- Realizar la etapa de limpieza final, colocando la superficie adentro de una solución diluida de soda cáustica al 15 % en volumen, la solución deberá estar a una temperatura de 70 °C y el tiempo de aplicación es de 5 min; deberá agitarse frecuentemente la superficie para evacuar el hidrógeno que pueda formarse en el proceso.
- Retirar la superficie de la solución del hidróxido de sodio y realizar dos enjuagues con agua destilada, el primero a 50 °C y el segundo a la temperatura ambiente, el tiempo de cada enjuague es de aproximadamente 3 min, tratando en lo posible que la superficie no se oxide.
- Evacuar la solución de hidróxido de sodio y almacenarla en un recipiente apropiado, puede reutilizarse unas cuantas veces. El agua de los enjuagues puede verterse a un cuerpo receptor o disponerla como desecho, en un recipiente apropiado. Revisar la sección 4.6 con respecto a los residuos.
- Realizar la activación de la superficie, al sumergirla dentro de una solución diluida de ácido clorhídrico al 20 % en volumen. Deberá tenerse mucho cuidado al realizar este proceso, pues el ácido clorhídrico diluido es muy corrosivo y daña cualquier tejido humano que entre en contacto con ésta

solución; por lo cual, deberá revisarse el MSDS de éste tipo de solución. El tiempo recomendado es de aproximadamente 1 min.

- Retirar la superficie de la solución ácida y aplicarle dos enjuagues con agua destilada, el primer enjuague deberá estar a la temperatura ambiente y el segundo deberá estar a la misma temperatura a la cual se depositará; el tiempo de aplicación por enjuague es de aproximadamente 3 min, tratando en lo posible de evitar que la superficie no se corroa.
- Retirar la superficie activada del segundo enjuague y sin esperar que la superficie llegue a resecarse, introducirla en la solución autocatalítica; la cual deberá estar a las condiciones de deposición. Verificando que no se observen manchas u óxidos sobre ella.
- Evacuar la solución de ácido clorhídrico y almacenarla en un recipiente apropiado, puede reutilizarse varias veces. Al agua de los enjuagues debe verificársele el pH, si es muy bajo, debe neutralizarse con soda cáustica para poder verterse a un cuerpo receptor o disponerla como desecho en un recipiente apropiado o evaluarla por algunos iones metálicos que pueden haberse desprendido de la superficie, según recomienda la norma salvadoreña NSO 13.07.03:98 antes de verterla a un cuerpo receptor. Revisar la sección 4.6 con respecto a los residuos ácidos.

### 3.3.4 MANUAL DE PROBLEMAS Y SUS POSIBLES SOLUCIONES

Detalles de las posibles dificultades obtenidas durante la realización de los recubrimientos aparecen resumidas en la Tabla 20, en la cual se presentan las fallas más comunes con el proceso, como reconocerlas y medidas para rectificarlas, obviamente estas instrucciones son muy generales y pueden ser modificadas en casos particulares. También, se presenta las fallas más comunes relacionadas con los elementos del sistema (Tablas 21 y 22).

Tabla 20. Problemas relacionados con la deposición autocatalítica.

Problema / efecto	Causa	Acción a tomar
I Bajo volumen de deposición	Concentración demasiado baja de Ni	Analizar la concentración del Ni y ajustar la concentración de $[Ni^{2+}]$ para conseguir el valor correcto
	Concentración de hipofosfito demasiado baja	Añadir más hipofosfito
	Concentración del estabilizador demasiado alta	Remover si fuere posible (simulando deposición)
	pH de deposición demasiado bajo	- Ajuste del pH (agregar $NH_4OH$ ó $NaOH$ ) - Valor equivocado de pH para la composición de la solución
	Temperatura de deposición de la solución demasiado baja	- Asegurar que el medidor de temperatura funcione correctamente - Verificar que el calentador funcione correctamente
	Impurezas en la solución	- Investigar la naturaleza de la impureza y tomar medidas para evitarlo - Limpiar los recipientes para enjuagues y los usados en la limpieza y activación - No realizar deposición sobre piezas recubiertas con Cd, Pb o Zn - Revisar la limpieza del aire y agua utilizados

Tabla 20. Problemas relacionados con la deposición autocatalítica. (continuación)

Problema / efecto	Causa	Acción a tomar
I Bajo volumen de deposición	Solución demasiado utilizada	Desechar y reemplazar
	Carga de la solución demasiado baja	- Insertar más área a recubrir para aumenta la carga de la solución - Incrementar la carga de trabajo de la solución
II Turbidez de la solución.	pH demasiado alto	Rebajar el pH con una solución ácida
	Agitación deficiente en el proceso de filtrado	Realizar el proceso con mayor agitación
	Exceso de hipofosfito añadido	Verificar la proporción de Ni/H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	Solución demasiado vieja	desechar y reemplazar la solución
	Concentración de acomplejante demasiado baja	Incrementar la concentración del acomplejante
	Impurezas en el aire de agitación	Limpiar el filtro del aire
	Impurezas del agua utilizada	Uso de agua destilada
	Impurezas por degradación de la solución	Mejorar la calidad del enjuague
III Deposición no uniforme	Impurezas de Fe, Al o Zn	La solución debe ser descontaminada
	Parámetros de operación de la solución fuera de los límites establecidos	Revisar la temperatura, pH y las concentraciones de Ni e hipofosfito
	Impurezas metálicas (especialmente Al y Zn)	Analizar el contenido de la solución
	Limpieza o activación defectuosa	Verificar los pasos de limpieza y activación
IV Depósitos rugosos	Interferencia por pares galvánicos	Revisar y corregir la posición de la superficie dentro de la solución
	Contaminantes orgánicos (restos de soluciones ácidas)	Enfriar abajo de 60 °C y filtrar la solución a través de carbón vegetal activo
	Filtrado de la solución deficiente	Refiltrar la solución varias veces con un filtro de 0.5 µm
	Agitación insuficiente	Incrementar el flujo de agitación, manualmente o mecánicamente
	Solución sobre activada	Reducir la velocidad de deposición

Tabla 20. Problemas relacionados con la deposición autocatalítica. (continuación)

Problema / efecto	Causa	Acción a tomar
IV Depósitos rugosos	Aspereza en la superficie de la cara superior	Cambiar de posición las piezas de forma tal que la superficie afectada no quede en esa posición
	Solución contaminada por partículas arrastradas en el aire	- Localizar la fuente de suciedad y eliminarla - Cubrir el recipiente, incluso si solamente fuera parcialmente
	Magnetismo residual en la pieza	Desmagnetizar previamente la pieza
	Composición de la solución en contacto directo con el calentador	Recircular la solución
	Preparación pobre de las piezas	Verificar el pretratamiento y recambiar agua de los enjuagues
	Material del recipiente no adecuado al proceso	Verificar la superficie de acero inoxidable por la impurezas, reemplazarlo si es necesario
	Contenido de estabilizador demasiado bajo	Incrementar la concentración del estabilizador
V Daños en el recipiente contenedor de la solución	Acero inoxidable no pasivado	- El % de ácido nítrico para pasivar debe ser > 25 % - Incrementar el tiempo para la pasivación - Establecer un potencial a 0.8 V
	Material del recipiente rayado y oxidado	- Electropulir el recipiente de acero inoxidable - Reemplazar el recipiente
	Baja concentración de estabilizador	Añadir estabilizador
VI Pobre adhesión	Pretratamiento incorrecto	Seguir un método correcto de pretratamiento
	Contaminación de la solución por mal limpieza de las piezas a recubrir	Descartar la solución y reemplazarlos
VII Depósitos porosos	Impurezas orgánicas (restos de las soluciones ácidas)	Localizar el problema: - Usar filtro para la entrada del aire - Usar enjuagues limpios para el pretratamiento
	Materia sólida suspendida en la solución	- Mejorar filtración - Proceder como el literal IV

Tabla 21. Problemas relacionados con el recirculador de fluidos.

Problema / efecto	Causa	Acción a tomar
No enciende el piloto que indica funcionamiento	Circuito eléctrico de encendido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Revisar la entrada de potencia</li> <li>- Asegurarse que el circuito este activado (“Circuit breaker: ON”)</li> <li>- Reemplazar la unidad</li> </ul>
Bomba no funciona	Motor eléctrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Revisar que la palanca del contacto de activación de la bomba este correctamente hacia arriba o hacia abajo</li> <li>- Revisar que el eje de rotación y el rodete no tengan obstruido su movimiento y eliminar la obstrucción</li> <li>- Revisar el nivel del fluido en el recipiente y agregar más si faltara</li> <li>- Reemplazar la unidad</li> </ul>
Bombeo insuficiente	Motor eléctrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Revisar el voltaje de servicio</li> <li>- Revisar el tubo de salida</li> </ul>
La solución no se calienta	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Circuito eléctrico de control de temperatura</li> <li>- Bomba dañada</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Revisar que la bomba funcione correctamente, sino revisar por problemas de la bomba</li> <li>- Revisar en el control, la temperatura a la cual se encuentra programado</li> <li>- Revisar que el nivel del fluido cubre el calentador, sino agregar hasta cubrirlo</li> </ul>
Calentamiento insuficiente	Circuito eléctrico de control de temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Revisar que la bomba funcione correctamente, sino revisar por problemas de la bomba</li> <li>- Revisar el voltaje de servicio</li> <li>- Revisar con respecto al aislamiento térmico de la cámara</li> </ul>

Tabla 22. Problemas relacionados con el medidor de pH y temperatura.

Problema / efecto	Causa	Acción a tomar
Error en pantalla	Electrodo dañado o mal conectado	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconectar el electrodo</li> <li>- Cambiar el electrodo</li> </ul>
Señales de “Ur”, “Or” o “°C” en pantalla	<ul style="list-style-type: none"> <li>- PH fuera de rango</li> <li>- Temperatura fuera de rango</li> <li>- Electrodo dañado o mal conectado</li> <li>- Sensor de temperatura dañado o mal conectado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuera de rango, cambiar por otro medidor que pueda sensar en esos rangos</li> <li>- Reconectar</li> <li>- Reemplazar electrodo o sensor de temperatura</li> </ul>
Señal en pantalla de batería con bajo voltaje	Batería	Recambiar las baterías

Tabla 22. Problemas relacionados con el medidor de pH y temperatura. (continuación)

Problema / efecto	Causa	Acción a tomar
No funciona	Circuito eléctrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No contiene baterías, colocarlas</li> <li>- Polaridad equivocada de las baterías, relocalarlas y revisar</li> <li>- Cambiar el medidor</li> </ul>
Lectura en pantalla cambia y no se estabiliza en un valor definido	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electrodo dañado, mal conectado o sucio</li> <li>- Profundidad insuficiente del electrodo y el sensor dentro de la solución</li> <li>- Efectos externos:               <ul style="list-style-type: none"> <li>* Movimiento de la superficie donde esta colocado el equipo</li> <li>* Ruido y vibraciones</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconectar el electrodo</li> <li>- Cambiar el electrodo</li> <li>- Limpiar el electrodo</li> <li>- Introducir correctamente dentro de la solución</li> <li>- Cambiar de ubicación a un lugar más estable</li> </ul>
Señal de lectura en pantalla muy retardada	Electrodo con suciedad	Limpiar el electrodo

### 3.3.5 MANUAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRATAMIENTO DE LOS REACTIVOS

Pueden existir muchas causas que propician los accidentes y las enfermedades relativas al uso de sustancias químicas, las más comunes son desatender las reglas, descuidos y/o por no informarse.

Es por lo expuesto, que deben existir mecanismos preventivos tendientes a que el personal potencialmente expuesto, no llegue a sufrir un accidente o enfermedad de origen laboral, esto a través de factores de control de exposición por diseño de las instalaciones, elaboración de procedimientos de trabajo seguro y uso de equipos de protección personal.

**Control de exposición.** Para el control de la exposición a sustancias químicas, se debe en general, considerar las siguientes medidas:

1) El personal que maneje los productos químicos, debe tener:

- Conocimientos básicos de química
- Buena concentración
- Capacitado en prevención de riesgos, con conocimiento de los riesgos asociados a los productos que utilice, de las medidas preventivas y los procedimientos para casos de emergencia.

2) Los procedimientos y medios de información:

- Aplicar procedimientos de trabajo seguro para cada tarea en particular, establecidos por escrito
- Mantener los envases con sus respectivas etiquetas, que señalen contenido, riesgos y consideraciones de seguridad
- Disponer de las fichas de seguridad química MSDS asociadas a las sustancias químicas que utilicen.

3) Ventilación:

- Trabajar en un lugar con buena ventilación, sea natural o forzada
- En general, deben utilizarse siempre campanas, cuando se trabaje con los reactivos químicos más peligrosos, asignados en alguna de las categorías con grados de riesgos 3 y 4.

4) Prevención de riesgos:

- En el manejo de reactivos y soluciones químicas

- Sobre los reactivos y soluciones químicas, se deben considerar los siguientes aspectos:
  - Nunca se debe pipetear un reactivo o solución con la boca. Se debe usar pipetas automáticas
  - No dejar los reactivos expuestos a la luz solar, fuentes de calor y sustancias químicas incompatibles
  - Usar porta envases para trasladar los reactivos o soluciones químicas. En caso que se utilicen las manos para tomar los envases, se debe hacer sosteniéndolos firmemente alrededor del cuerpo del recipiente
  - Al trasegar, se debe usar embudo y bandeja contenedora de posible derrame
  - Nunca agregar agua al ácido, sino lo contrario, lentamente y agitando
  - Cada vez que se desocupe un envase, se debe lavar y dejarlo sin etiqueta.

5) Reglas para el manejo seguro de productos químicos. Se deben considerar, en general, las siguientes reglas para el manejo seguro de productos químicos:

- Verifique que se está usando la sustancia química correcta. Lea bien el rótulo. Existen sustancias con el mismo aspecto, pero diferentes
- Determinar el tipo y grado de riesgo al manipular los reactivos
- Recurrir a las etiquetas y fichas de seguridad química, para determinar el o los riesgos y severidad relacionada con los productos químicos a utilizar
- Mantenerlos separados de condiciones y productos incompatibles
- Utilizar los elementos de protección personal apropiados, tales como guantes, lentes de seguridad y protección respiratoria

- Compruebe que la sustancia química no ha cambiado en potencia o concentración. Recordar que existen factores que producen cambios en la sustancia química, tales como el tiempo, evaporación, temperatura y contaminación.
- Conozca como va a reaccionar la sustancia química. Se tiene que saber como actúa normalmente una sustancia química y estar preparado a posibles cambios, producto de reacciones químicas y efecto de temperatura
- Conozca como reconocer condiciones que pueden conducir a situaciones de emergencia
- Conozca bien los procedimientos a seguir en caso de que ocurra una emergencia.

**Equipos de protección personal.** En general, se deben utilizar los siguientes medios de protección personal:

- Indumentaria de trabajo resistente a los productos químicos
- Protección respiratoria para casos en que se sobrepasen los límites permisibles ponderado o absoluto. Deben ser específicos para retener las sustancias químicas comprometidas
- Guantes de protección impermeables y que no sean atacados por el reactivo o solución química
- Lentes de seguridad resistentes contra salpicaduras de la sustancia química
- Se debe considerar la utilización de estos medios de protección, tanto en trabajos normales, como en situaciones accidentales de fugas o derrames y el manejo de los residuos químicos.

**Protección respiratoria.** Al utilizarse un protector respiratorio, se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- Selección de la protección a través de un profesional especializado, que considere:  
Normas de selección y certificación de calidad. Uso de máscaras desechables, mascararas de medio rostro o máscaras de rostro completo adecuadas para retener gases, vapores, o partículas y adecuadas a las concentraciones existentes en el medio. En general, se debe usar filtro tipo mecánico para partículas y de carbón activado para gases o vapores
- Usar correctamente el equipo de protección respiratoria, cubriendo adecuadamente la nariz y boca cuando se usa una máscara de medio rostro, y nariz, boca y ojos cuando se utilice una máscara de rostro completo
- Reemplazar los filtros de la protección respiratoria cuando no se pueda respirar adecuadamente o cuando sienta olor al producto
- Guardar los elementos de protección en un lugar sin contaminación, limpiarlos cada vez que se va a utilizar.

**Guantes de protección.** Respecto a los guantes de protección, se debe considerar lo siguiente: Selección con el apoyo de un profesional especialista; elemento normalizado y que cuente con certificación de calidad; considerar el tamaño de los guantes de acuerdo a la mano del trabajador y largo, en función al área a proteger; los guantes deben ser reemplazados cuando se deterioren; se deben guardar en lugares sin contaminación y lavarlos cada vez que se usen.

Escogerlos en función al producto químico a utilizar, pudiendo ser de:

- Goma natural
- Neopreno
- Nitrilo

- Látex
- PVC (cloruro de polivinilo)
- PVA (alcohol de polivinilo)
- NBR (copolímero de butadieno-acrilonitrilo)

Se señalan a continuación algunos ejemplos de tipos de guantes en función a sustancias químicas con rendimiento de bueno o excelente:

**Goma natural:** Soluciones de ácido clorhídrico, ácido acético, ácido láctico, alcohol etílico, amonio hidróxido, trietanolamina, acrilonitrilo y glicerina.

**Neopreno:** ácido málico, alcohol metílico, acetona, cloroformo, pentano, tricloroetileno y ciclohexanol.

**PVC:** ácido cítrico, ácido nítrico al 10%, ácido oxálico, formaldehído, isopropanol y etilenglicol.

**PVA:** ácido esteárico, benzaldehído, estireno, éter etílico, metilisobutilcetona y turpentina.

**NBR:** ácido sulfúrico al 10%, alcohol isobutílico, hidróxido de Sodio al 50%, hidróxido de potasio al 50%, anilina y benceno.

**Equipos de protección individual para el manejo de las soluciones utilizadas.** A continuación se incluye información sobre la protección individual, de la que sería ideal disponer en el transporte y manipulación de los residuos de laboratorio:

**Ácidos orgánicos:**

- *Ropas y equipos de protección:* guantes de caucho, protector facial, delantal de laboratorio. Es necesario tener a disposición protectores corporales y aparatos respiratorios autosuficientes.
- Eliminación de todas las fuentes de ignición.

**Álcalis y amoníaco:**

- *Ropa y equipos de protección:* guantes de caucho, protección total de la cara (usar un filtro respiratorio para todo uso o en especial para amoníaco). Delantal de laboratorio
- *Sólidos.* Recoger, diluir y neutralizar con HCl 6M. Verter al desagüe diluida en bastante de agua
- *Disolución.* Neutralizar. Eliminar por el desagüe diluida en bastante agua.

**Sales inorgánicas:**

- *Ropa y equipos de protección:* guantes de caucho, gafas de seguridad, delantal de laboratorio
- *Disoluciones.* Cubrir con carbonato sódico, mezclar y barrer dentro de un vaso de precipitados con agua. Neutralizar con HCl 6M y verter en el desagüe diluida con bastante de agua
- *Sólidos.* Disolver en gran cantidad de agua. Adicionar carbonato sódico y mezclar. Si el vertido contiene un fluoruro, adicionar cal apagada además del tratamiento anterior.

**Agentes oxidantes:**

- *Ropa y equipo de protección:* guantes de caucho, protección facial, delantal de laboratorio, protección corporal para los agentes más activos. Sustitución de la protección facial por aparatos respiratorios autosuficientes para agentes tales como el cloro y el bromo.

## **4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

En esta etapa se presenta lo más relevante de la experimentación en el reactor y el sistema, los resultados obtenidos son ordenados con el propósito de obtener una base de datos y comprobar con ello que el sistema es funcional. Al analizar los resultados obtenidos puede verificarse lo que cita la literatura al respecto; los resultados de la deposición realizada en el sistema se analizan con la finalidad de conocer la dureza y espesor del recubrimiento.

### **4.1 PASOS REALIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN**

A continuación se mencionan los principales pasos seguidos durante el desarrollo de la etapa experimental del trabajo: en primer lugar fue necesario preparar las condiciones para la deposición autocatalítica en un reactor, luego se realizó una secuencia de 24 deposiciones bajo ciertos parámetros de trabajo que se definirán posteriormente.

#### **4.1.1 PROCESO DE DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA EN UN REACTOR**

En el reactor se realizaron pruebas con la finalidad de conocer la velocidad de deposición en dos aceros bajo ciertos parámetros de trabajo. Los especímenes a recubrir en un reactor con la solución autocatalítica, tienen la forma y dimensiones que se

presenta en la Fig. 11. En el proceso de construcción de los especímenes, es recomendado que el acabado superficial (pulido mecánico) sea pulido tipo espejo, según recomienda la norma de la ASTM asignación E8M – 01e1. La Fig. 23 presenta uno de los especímenes a recubrir.

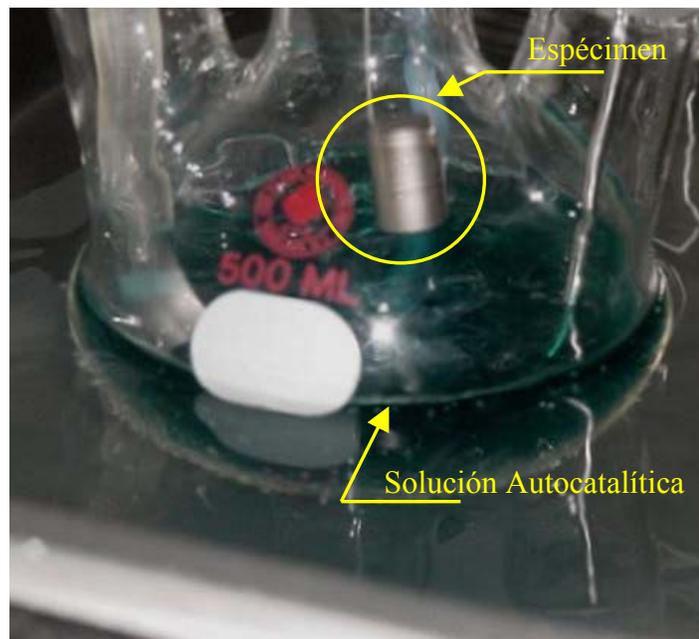


Fig. 23. Fotografía de un espécimen preparado para ser recubierto en el reactor.

#### Listado de equipo y materiales:

- Un reactor de vidrio con 4 cuellos, de 500 ml de capacidad
- 4 recipientes de 500 ml de acero inoxidable
- Un vicker de 0.5 l, con graduación 50-500 ml
- Un recipiente con agua que será calentada (“baño de maría”)
- Reactivos para preparar 385 ml de solución autocatalítica (ver Tabla 15)
- Reactivos para limpieza y activación del espécimen (ver Tabla 16 y 17)

- Un embudo de vidrio
- Un medidor de pH
- Dos termómetros
- Una bomba neumática para agitación
- Papel filtro de 1  $\mu\text{m}$
- Una balanza
- Un cronómetro.

Condiciones necesarias para la deposición autocatalítica de Ni-P en el reactor:

- Controlar la temperatura de la solución para lograr una rampa de calentamiento de aproximadamente 10 °C/h
- Preparar 385 ml de solución para recubrir el área total del espécimen (1.016 cm<sup>2</sup>) para tener una carga de la solución de 35 ml/cm<sup>2</sup> en el proceso de deposición.

**Proceso de deposición.** En la experimentación en el reactor, se realizaron 12 deposiciones para cada tipo de material (un AISI 1020 y el otro AISI 1045) a 4 temperaturas (40 °, 50 °, 60 ° y 70 °C) y 3 tiempos (60, 120, 180 min) para cada temperatura. El proceso para cada deposición fue el siguiente:

- Preparar 385 ml de la solución autocatalítica
- Dejar reposar la solución, luego filtrarla antes de vaciarla en el reactor
- Colocar el reactor que contiene la solución en un “baño de maría” a temperatura ambiente
- Agitar la solución con burbujas de aire, principalmente durante la deposición
- Medir los parámetros iniciales a controlar ( $T_{\text{ambiente}}$ ,  $T_{\text{solución}}$ ,  $T_{\text{baño de maría}}$ ,  $\text{pH}_{\text{sol}}$ ,  $t_{\text{inicial}}$ )

- Calentar la solución a través de la transferencia de calor entre la solución y el “baño de maría” a una rampa de 10 °C/h hasta alcanzar la temperatura de deposición
- Incrementar de manera controlada el pH de la solución hasta 8, en forma gradual hasta alcanzar la temperatura de deposición. Por ejemplo agregar 3 ml de solución de hidróxido de potasio (KOH) diluida al 20 % cada cierto período de calentamiento
- Iniciar la pre-limpieza del espécimen cuando se alcanza una temperatura de 5 °C por debajo de la temperatura de deposición
- Realizar la limpieza intermedia y limpieza final del área a recubrimiento, según recomienda la norma de la ASTM de asignación B183
- Activar la superficie del espécimen, justo cuando se tengan las condiciones necesarias de deposición
- Introducir el espécimen en la solución, marcando el tiempo de inicio de la deposición
- Mantener constante la temperatura y el pH de la solución
- Al finalizar el tiempo de deposición, sacar el espécimen e introducirlo en agua a 50 °C y luego en alcohol etílico
- Finalmente secar el espécimen con flujo de aire tibio y almacenarlo adecuadamente.

Es necesario saber usar cada equipo a utilizar, en especial el medidor de pH, el cual puede dar lecturas erróneas, debido a una mala ejecución en la toma del valor del pH. En la Fig. 24 se presenta el equipo necesario para experimentar en el reactor.

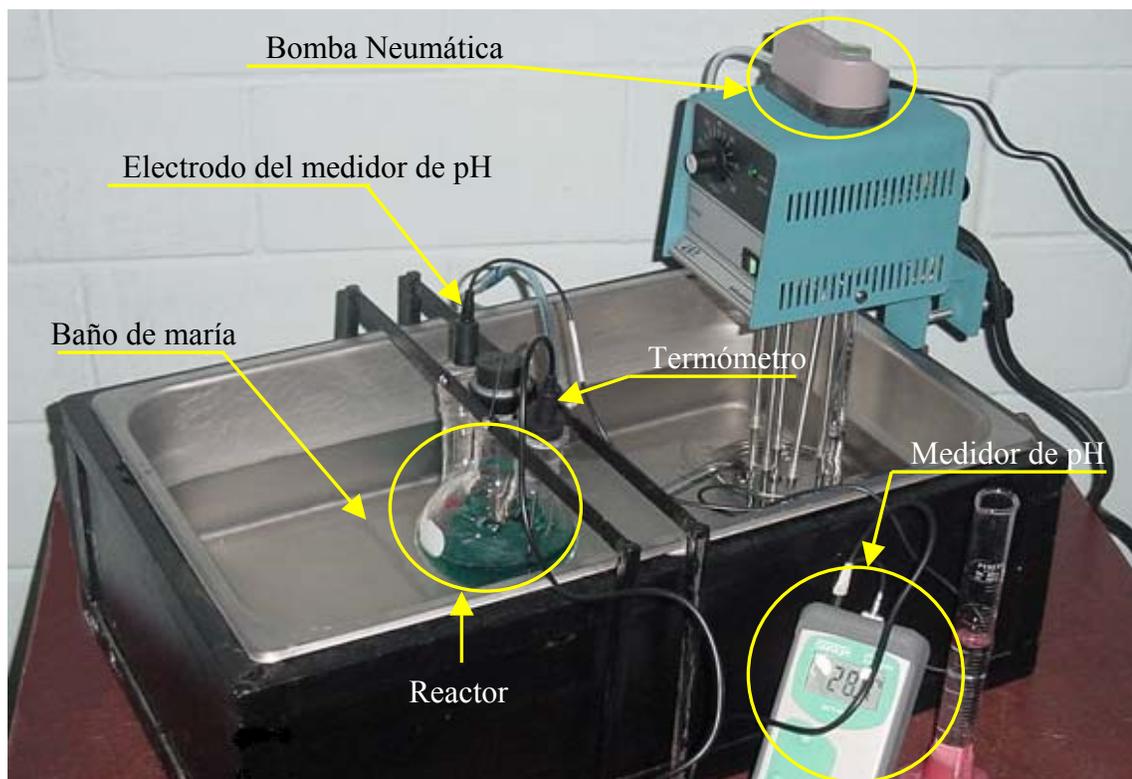


Fig. 24 Equipo necesario para la deposición en el reactor.

El agua utilizada en los subprocesos de enjuagues después de la limpieza intermedia, limpieza final y activación, debe ser obtenida de un proceso de destilación, asegurando con ello que partículas contaminantes no se adhieran al espécimen o contaminen la solución autocatalítica. También el agua usada para preparar las soluciones: autocatalítica, de ácido nítrico, de ácido clorhídrico, de soda cáustica y de hidróxido de potasio a utilizar durante el proceso completo debe ser destilada.

Durante el período de calentamiento y en la deposición, debe tenerse el cuidado de evitar que partículas suspendidas en el aire alcancen el interior del reactor y contaminen el proceso. Por tal razón, al agitar la solución con burbujas de aire, este no debe contener partículas sólidas en suspensión.

#### 4.1.2 PRUEBAS DE DEPOSICIÓN EN EL SISTEMA

Los especímenes a recubrir en la solución, tienen las formas y dimensiones que se presentan en las Figs. 9 - 11.

El propósito de la experimentación en el sistema, es comprobar que cada elemento diseñado o seleccionado, cumpla con los requisitos mínimos necesarios para que el sistema opere eficientemente y la solución no se deposite sobre los elementos en contacto con ella.

Para experimentar en el sistema fue necesario preparar las condiciones mencionadas en los manuales del sistema, especialmente el de operación y mantenimiento. El sistema demanda la preparación de 21 l de solución para un área total a recubrir de 1356.41 cm<sup>2</sup>; es decir, una carga de 35 ml/cm<sup>2</sup>. En el listado siguiente se presenta el equipo, insumos o materiales necesarios para la experimentación en el sistema.

- Unidad compacta calentador de inmersión-recirculador de fluidos
- 3 recipientes de acero inoxidable (ver la Fig. 17)
- Un recipiente plástico
- 26 probetas (13 de cada tipo de acero)
- 10 especímenes para determinar la dureza (5 de cada material)
- Agua destilada (180 l)
- Reactivos para preparar 21 l de solución autocatalítica
- Reactivos para limpieza y activación de los especímenes
- Equipo necesario para preparar la solución autocatalítica (ver manual de procedimiento para preparar la solución)

- Una estufa a gas de dos quemadores
- 1 medidor de pH
- 2 termómetros
- 1 cronómetro.

La temperatura designada de trabajo es de 60 °C, para un tiempo de exposición de 3 horas, la temperatura ambiental del proceso fue de 30 °C, el pH inicial fue de 5.85 y a medida se incrementa la temperatura se aumenta el pH de la solución hasta un valor de 8 (adicionando KOH al 30 % en volumen); se trabajó con una velocidad de agitación de 15 l/min en la unidad de control. El proceso completo realizado en la deposición en el sistema se presenta en la Fig. 25, en la cual se indica la subdivisión en 3 subprocesos referente a la preparación de la superficie a recubrir, la preparación de la solución y la preparación del sistema; en la Fig. 26 presenta las etapas del subproceso para preparar la solución autocatalítica. En lo referente a la preparación del sistema (Fig. 27), se debe verificar que el recirculador y el medidor de pH funcionen correctamente; también, es importante limpiar antes del proceso el recirculador y el recipiente que contendrá la solución, tratando de evitar que la solución pueda contaminarse, luego se deben pasivar los componentes del sistema en contacto con la solución; es decir, hacer fluir 15 l de ácido nítrico al 15 % en volumen (pH aproximado de 0.1) durante 10 minutos; luego se debe filtrar. En la Fig. 28 se presentan fotografías del proceso realizado en la deposición en el sistema.

Luego calentar la solución, tomando en cuenta los parámetros iniciales a controlar ( $T_{amb}$ ,  $T_{sol}$ ,  $pH_{sol}$ ,  $t_{inicial}$ ). Antes de alcanzar la temperatura de deposición, se trabajó en el subproceso de preparación de la superficie a recubrir, primero se realizó la pre-limpieza con jabón líquido diluido al 5 % en volumen de agua.

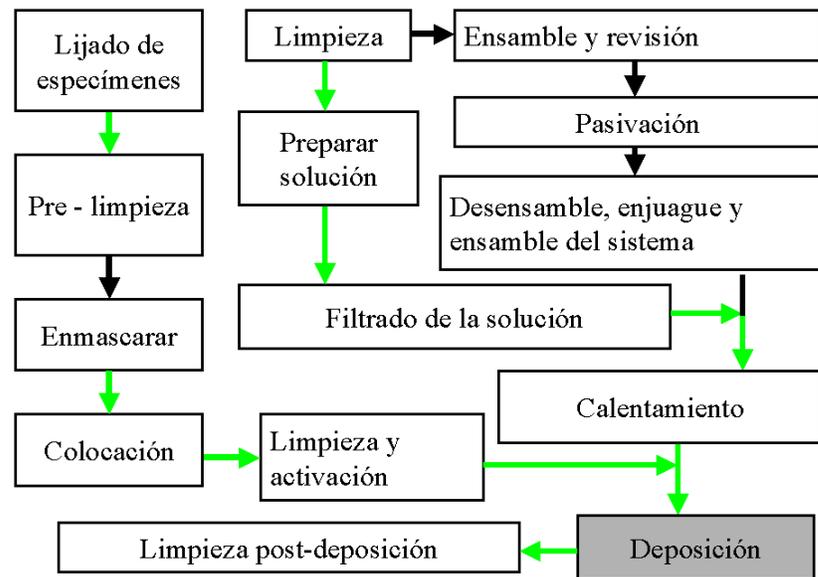


Fig. 25. Diagrama de flujo del desarrollo del proceso de deposición, las flechas en color verde indican las etapas realizadas en la deposición en el reactor, el diagrama completo es como se llevó a cabo el proceso en el sistema.

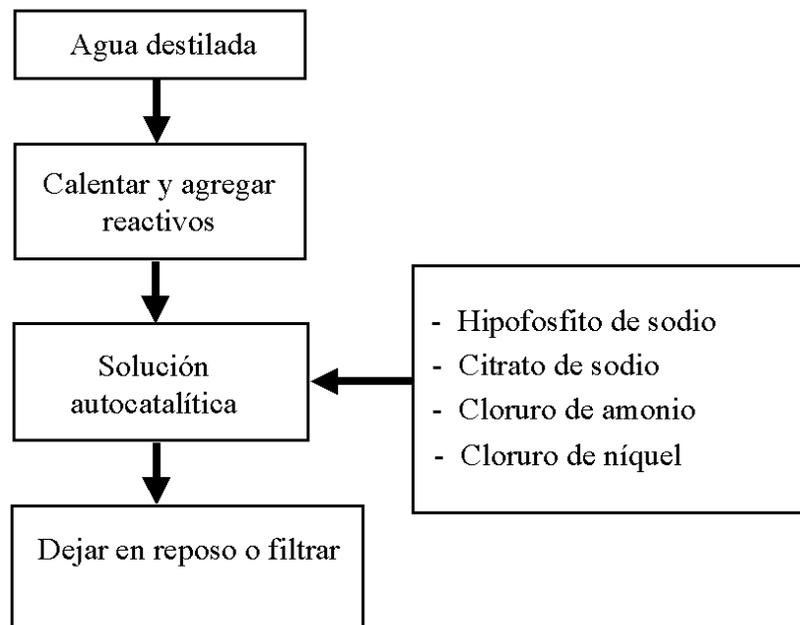


Fig. 26. Diagrama de flujo del desarrollo del subproceso para preparar la solución autocatalítica.

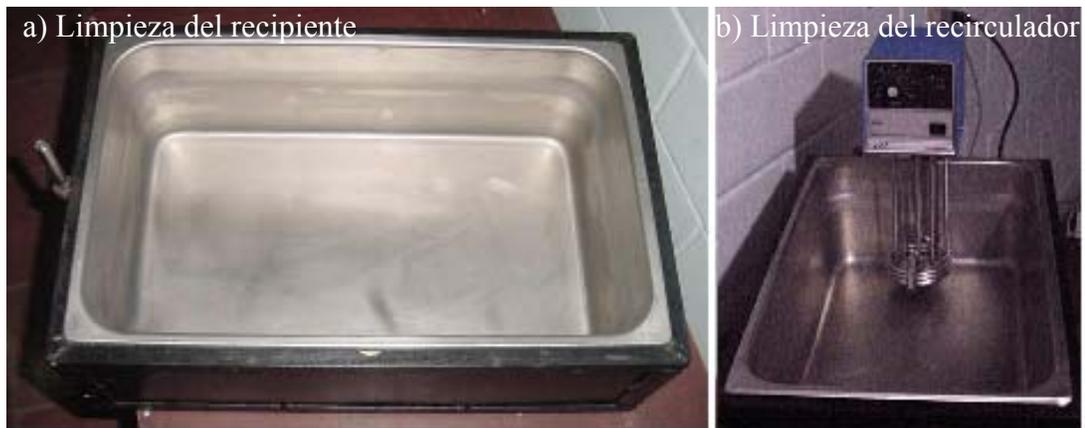


Fig. 27. Limpieza del recirculador y el recipiente antes y después del proceso de deposición.



Fig. 28. Etapas principales del proceso de deposición en el sistema.

Se enmascaró una parte de la superficie a recubrir, con el propósito de obtener la carga de diseño (ver Fig.29). En la Fig. 30 se presentan las etapas de limpieza y activación

que deben realizarse en el área a recubrir, esto se realiza de mejor manera al colocar cada espécimen y probeta para recubrir en la cubierta superior (ver la Fig. 28 d ).

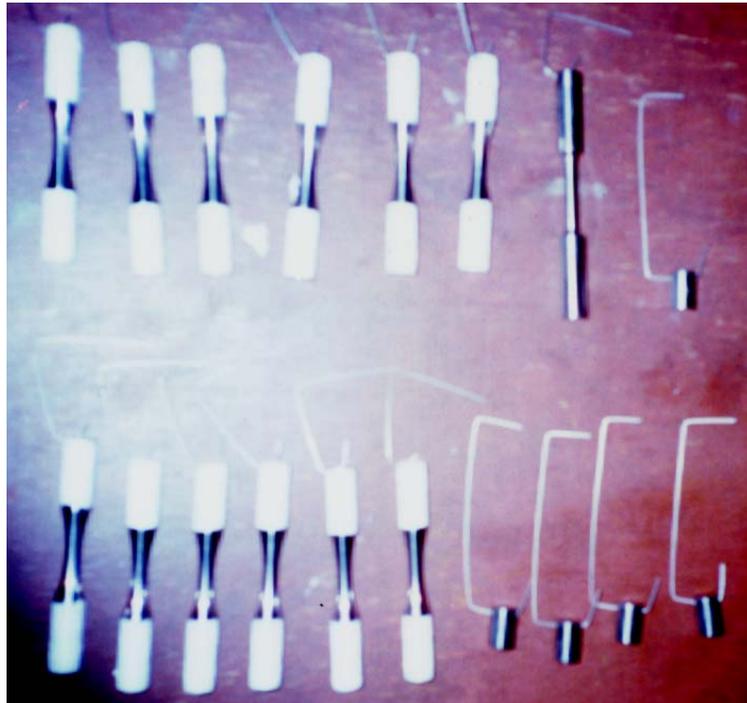


Fig. 29. Probetas y especímenes a recubrir en el sistema.

Al introducir los especímenes y probetas adentro de la solución, se marcó el tiempo de inicio en la deposición; finalmente se mantuvo constante la temperatura y el pH de la solución, durante las 3 horas de trabajo.

En la Fig. 31 se presenta el sistema construido y se enfatiza que se deben de revisar las variables a controlar durante la deposición. Al finalizar el tiempo de deposición, sustraer cada espécimen o probeta e introducirlo en agua a 50 °C (Fig. 31 b), luego en alcohol etílico. Finalmente secarlos con un flujo de aire caliente y almacenarlo adecuadamente para su respectivo análisis, ya que las partículas en el ambiente se pueden adherir a la superficie y mancharla.

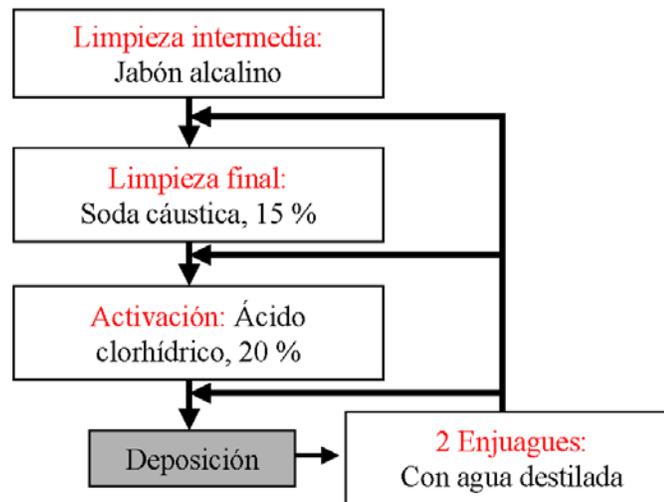


Fig. 30. Diagrama de flujo del subproceso de preparación de la superficie a recubrir.



Fig. 31. Fortografías de: a) control del pH y de la temperatura; b) enjuague después de la deposición.

La cubierta exterior se diseño de tal forma que, en las 4 esquinas del recipiente con la solución sean ubicados 2 especímenes (1 de cada material) para determinar la dureza del recubrimiento y medir la variación del espesor del recubrimiento depositado en esos puntos dentro del recipiente con la solución, también se evaluó la homogeneidad de la temperatura en esos puntos específicos del recipiente. En la Fig. 32 se presenta un

detalle de la posición de cada espécimen recubierto en el sistema, y que fue utilizado para medir el espesor y determinar la microdureza de la deposición.

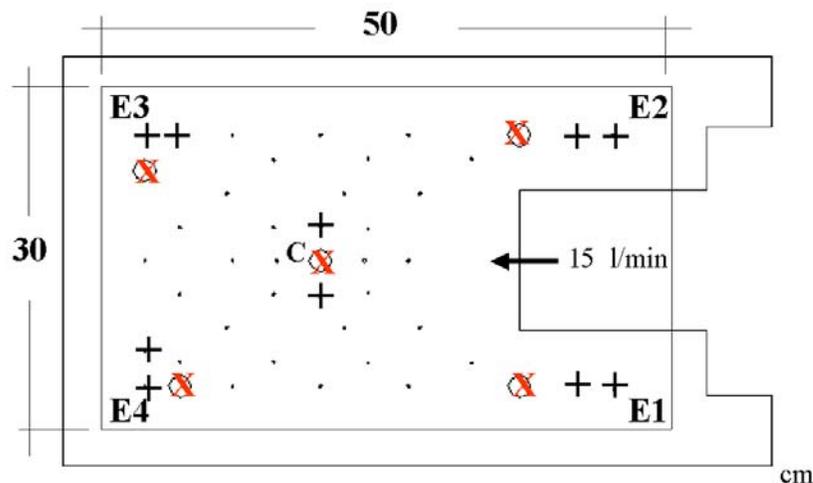


Fig. 32. Esquema de planta de la cubierta superior que indica la ubicación de cada espécimen recubierto en el sistema. E: Esquina del recipiente, C: Centro del recipiente, +: Posición de especímenes, X: Puntos de control de variables.

## 4.2 MEDICIÓN DE ESPESORES DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

Para medir los espesores de cada uno de los especímenes, se usó la técnica metalográfica, en la cual se utiliza el equipo siguiente:

- Microscopio óptico marca Leitz Metollovert
- Secador por flujo de aire
- Cortadora
- Vibro-pulidora de paño fino.

Los insumos utilizados en la preparación de las muestras metalográficas son:

- Papel lija (carburo de silicio) # 80, 100, 150, 220, 400, 600, 1200 y 1500

- Alúmina  $\alpha$  (1 micrón)
- Agua destilada
- Resina poliéster
- Nital al 4 % (ácido nítrico al 4 % diluido en alcohol etílico al 99 %)
- Toallas de papel y de algodón
- Rollo fotográfico.

El procedimiento para realizar la medición de espesores es el siguiente: Cortar los especímenes para luego embutirlos; lijarlos y pulirlos (desde lija # 80 hasta obtener pulido tipo espejo con alúmina en un paño afelpado). Los especímenes fueron atacados químicamente con nital al 4%, para ser observado en el microscopio óptico y así poder medir el espesor del recubrimiento obtenido en cada espécimen. La medida de todos los espesores obtenidos se presentan en la sección 4.4.1.

### **4.3 DETERMINACIÓN DE LA DUREZA SUPERFICIAL**

Para la determinación de la dureza en la superficie de los recubrimiento sobre los especímenes en proceso obtenidos en el sistema, se siguió la secuencia de trabajo especificada en la sección 4.2 referente a la metalografía. Luego usando el indentador de diamante Vickers del microscopio óptico, el cual posee forma de pirámide de base cuadrada de  $136^\circ$  entre caras opuestas, se realizaron 3 indentaciones con una carga aplicada de 50 g durante 15 segundos. Los valores obtenidos de dureza superficial se presentan en los resultados de la sección 4.4.2.

## 4.4 RESULTADOS

En el esquema de la Fig. 33 se presenta como se han organizado los resultados obtenidos en los procesos realizados en el reactor y en el sistema.

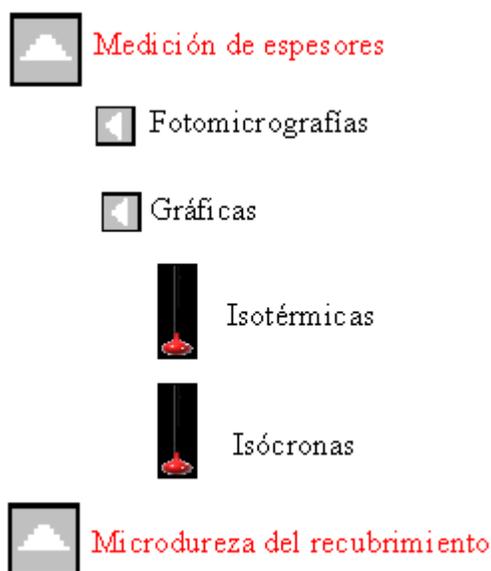


Fig. 33. Esquema de la clasificación de los resultados obtenidos.

### 4.4.1 MEDICIÓN DE ESPESORES

En las Tablas 23 y 24 se presentan un resumen de las condiciones de cada proceso experimental de deposición. Donde  $T_{dep}$  es la temperatura a la cual se realizó el proceso de deposición autocatalítica de Ni-P,  $T_{amb}$  indica la temperatura en el ambiente durante la deposición;  $T_{reactor}$  es la temperatura inicial desde la cual se inició la rampa de

calentamiento de la solución y  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  es el correspondiente valor de la solución después de filtrada.

En la Fig. 34. se presenta una serie de fotomicrografías tomadas con la cámara instalada en el microscopio óptico, realizadas a un aumento de 500 veces. Las Figs. 34a-b corresponden a 2 especímenes recubiertos en el sistema; Figs. 34c-d corresponden a 2 especímenes recubiertos en el reactor; estas fueron recubiertas a las mismas condiciones de temperatura y pH, durante 180 min.

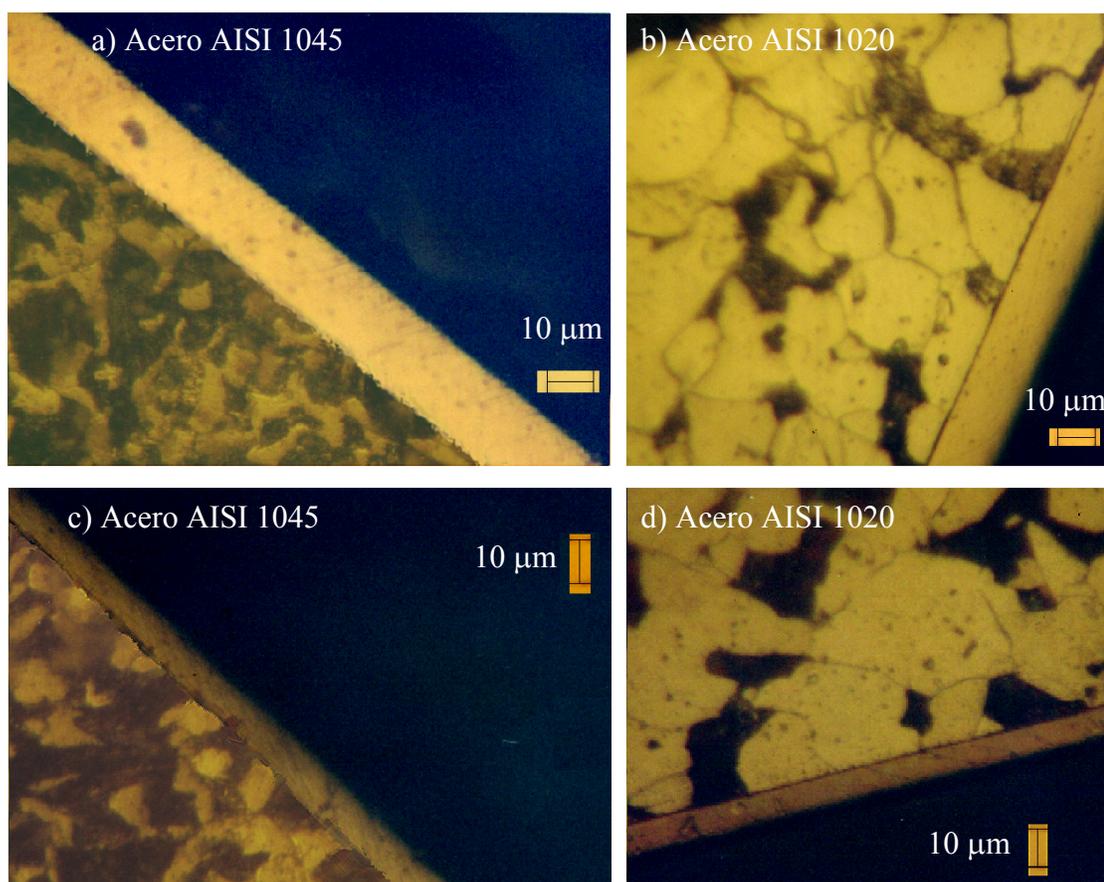


Fig. 34. fotomicrografías tomadas a un aumento de 500 veces; presenta el sustrato-recubrimiento Ni-P, de los especímenes de los 2 tipos de aceros utilizados. a) y b) recubrimientos obtenidos en el sistema; c) y d) recubrimientos obtenidos en el reactor.

Tabla 23. Condiciones a las cuales fue realizado el proceso de deposición en cada espécimen de acero AISI 1020.

T <sub>dep</sub> , °C	T <sub>amb</sub> , °C	T <sub>reactor</sub> , °C	pH <sub>inicial</sub>	t, min
40	29.5	29.0	5.07	60
	31.8	30.1	5.07	120
	29.1	30.8	5.08	180
50	31.0	28.5	5.38	60
	29.5	28.8	5.53	120
	29.0	28.3	5.50	180
60	28.1	27.0	5.50	60
	31.0	30.2	5.40	120
	31.1	29.6	5.33	180
70	30.7	29.9	5.45	60
	28.1	27.6	5.67	120
	27.3	26.8	5.20	180

Tabla 24. Condiciones a las cuales fue realizado el proceso de deposición en cada espécimen de acero AISI 1045.

T <sub>dep</sub> , °C	T <sub>amb</sub> , °C	T <sub>reactor</sub> , °C	pH <sub>inicial</sub>	t, min
40	29.0	30.0	5.25	60
	27.2	29.8	5.24	120
	29.0	27.7	2.24	180
50	32.0	29.7	5.23	60
	28.0	26.8	5.24	120
	31.0	29.3	5.24	180
60	31.0	33.0	5.53	60
	26.0	24.5	5.70	120
	24.5	25.8	5.46	180
70	25.5	25.4	5.60	60
	26.0	25.0	5.53	120
	25.0	28.3	5.42	180

En las Tablas 25 - 27 se presenta los valores de la medida de todos los espesores de los recubrimientos realizados en el reactor y el sistema.

Tabla 25. Espesores obtenidos en cada deposición, para un valor de carga de 35 ml/cm<sup>2</sup> y un pH de 8 sobre los especímenes de acero AISI 1020.

T <sub>dep</sub> , °C	T, min	Espesor, μm	T <sub>máx</sub> y T <sub>mín</sub>
40	60	1.5	T <sub>máx</sub> = 40.3, T <sub>mín</sub> = 40.1
	120	2.5	T <sub>máx</sub> = 40.5, T <sub>mín</sub> = 39.9
	180	3.0	T <sub>máx</sub> = 40.8, T <sub>mín</sub> = 39.8
50	60	2.5	T <sub>máx</sub> = 50.5, T <sub>mín</sub> = 49.9
	120	5.0	T <sub>máx</sub> = 50.9, T <sub>mín</sub> = 49.8
	180	7.5	T <sub>máx</sub> = 51.0, T <sub>mín</sub> = 48.8
60	60	5.0	T <sub>máx</sub> = 60.2, T <sub>mín</sub> = 59.9
	120	7.5	T <sub>máx</sub> = 59.7, T <sub>mín</sub> = 60.4
	180	10.0	T <sub>máx</sub> = 60.4, T <sub>mín</sub> = 59.5
70	60	7.5	T <sub>máx</sub> = 70.4, T <sub>mín</sub> = 70.0
	120	12.5	T <sub>máx</sub> = 70.4, T <sub>mín</sub> = 69.5
	180	19.0	T <sub>máx</sub> = 70.5, T <sub>mín</sub> = 69.0

Tabla 26. Espesores obtenidos en cada deposición, para un valor de carga de 35 ml/cm<sup>2</sup> y un pH de 8 sobre los especímenes de acero AISI 1045.

T <sub>dep</sub> , °C	t, min	Espesor, μm	T <sub>máx</sub> y T <sub>mín</sub>
40	60	1.0	T <sub>máx</sub> = 41.0, T <sub>mín</sub> = 39.8
	120	2.5	T <sub>máx</sub> = 40.6, T <sub>mín</sub> = 40.0
	180	3.0	T <sub>máx</sub> = 40.5, T <sub>mín</sub> = 39.9
50	60	2.5	T <sub>máx</sub> = 50.8, T <sub>mín</sub> = 49.5
	120	5.0	T <sub>máx</sub> = 51.1, T <sub>mín</sub> = 49.8
	180	7.5	T <sub>máx</sub> = 50.6, T <sub>mín</sub> = 50.0
60	60	5.0	
	120	7.5	
	180	10.0	T <sub>máx</sub> = 60.5, T <sub>mín</sub> = 59.7
70	60	7.5	
	120	15.0	T <sub>máx</sub> = 70.4, T <sub>mín</sub> = 60.4
	180	17.5	T <sub>máx</sub> = 71.7, T <sub>mín</sub> = 69.3

Tabla 27. Valores de la medida de los espesores obtenidos experimentalmente al depositar en el sistema, con valor de carga de  $35 \text{ ml/cm}^2$ , a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y un pH de 8, durante 180 min de deposición.

Posición	Material	HVN <sub>50</sub>	e, $\mu\text{m}$
E1	1020	693.89	18.0
	1045	720.65	18.0
E2	1020	721.71	19.0
	1045	728.12	15.0
E3	1020	687.92	18.0
	1045	754.64	15.0
E4	1020	732.44	23.0
	1020	723.84	23.0
C	1045	717.49	20.0
	1045	679.12	19.0
	Promedio	715.98	18.8

Al graficar los valores medidos de espesor de recubrimiento depositado sobre los especímenes en el reactor, se pueden obtener las gráficas: espesor-tiempo de deposición a temperatura constante y espesor-temperatura a un tiempo de deposición constante.

En seguida se presentan las gráficas espesor-tiempo de exposición de los datos en las Tablas 25 y 26, correspondientes a cada acero (Fig. 35 y 36). En la Fig. 37 se presentan los puntos de todos los valores de ambos aceros. Las ecuaciones de la Tabla 28 pertenecen a las curvas de la Fig. 37, la tendencia de esas curvas es logarítmica.

Al graficar los datos de espesores vs temperatura se generan las curvas isócronas las cuales se presentan en la Fig. 38, las ecuaciones equivalentes de las curvas se presentan en la Tabla 29, la tendencia de esas curvas es una exponencial.

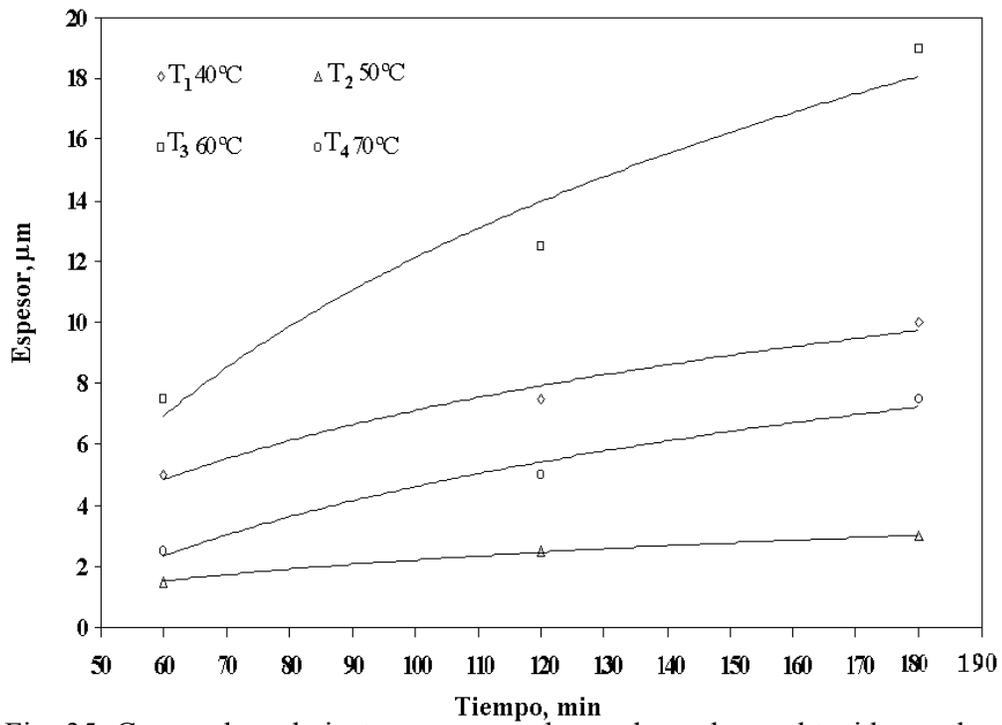


Fig. 35. Curvas de cada isoterma, generada con los valores obtenidos en los especímenes del acero AISI 1020. Los datos corresponden a la Tabla 25.

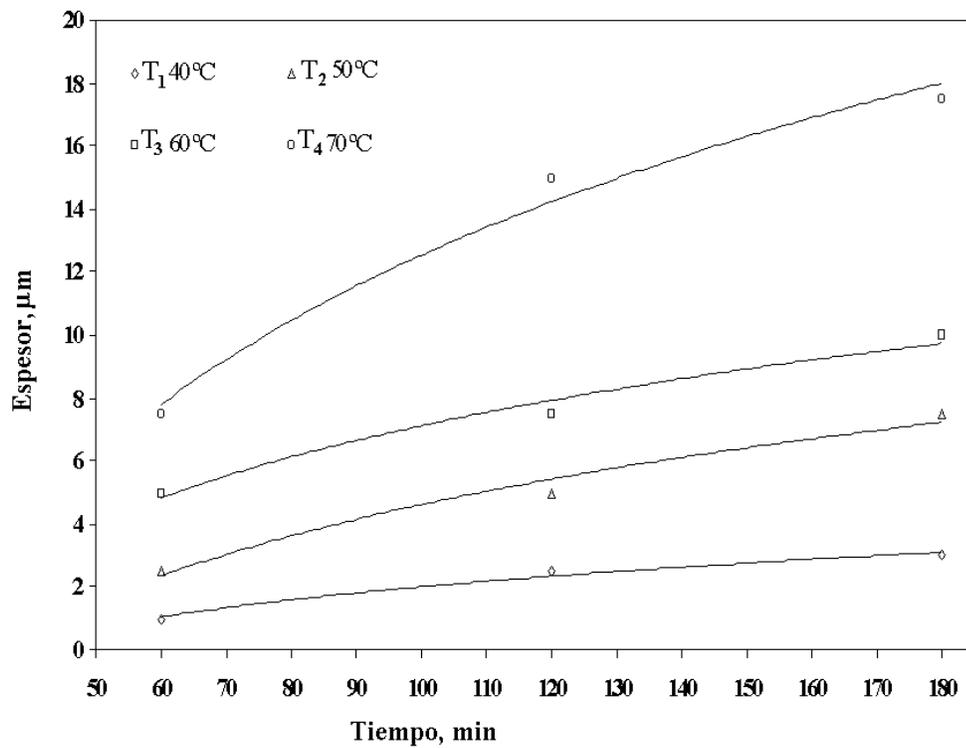


Fig. 36. Curvas espesor de los recubrimientos vs tiempo de deposición para los especímenes del acero AISI 1045, a temperatura constante. Los datos corresponden a la Tabla 26.

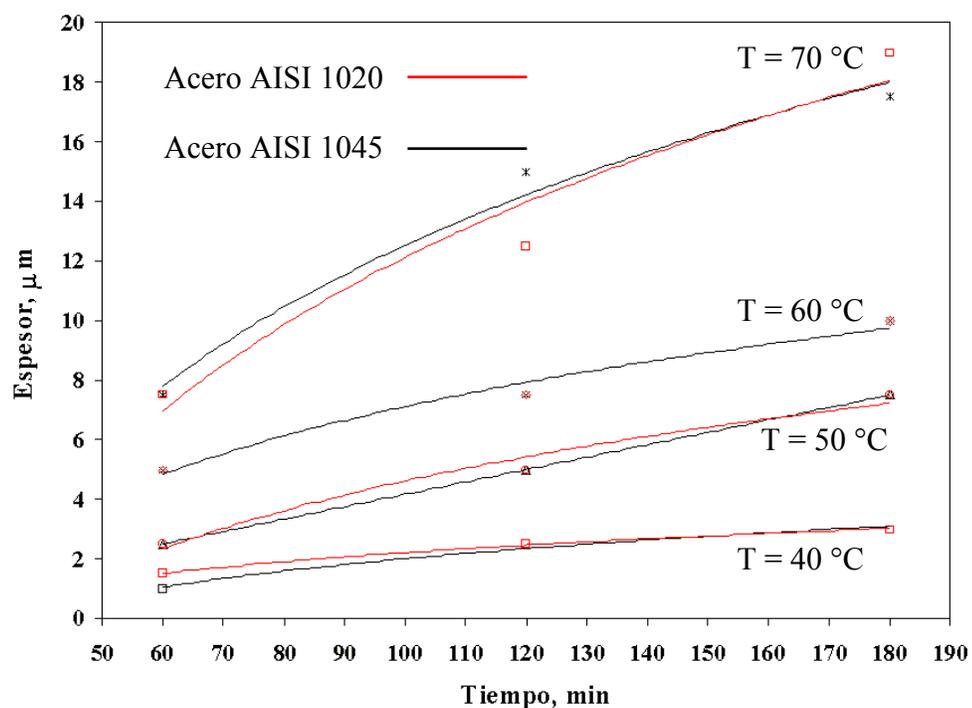


Fig. 37. Curvas de espesor de los recubrimientos vs tiempo de deposición para ambos tipos de acero.

Tabla 28. Ecuaciones de cada curva de la Fig. 37.

T, °C	Ec. de curvas, especímenes de acero 1045	R <sup>2</sup>	Ec. de curvas, especímenes de acero 1020	R <sup>2</sup>
40	$e = 1.37 \ln(t) - 4.11$	0.998	$e = 1.37 \ln(t) - 4.11$	0.998
50	$e = 4.45 \ln(t) - 15.87$	0.978	$e = 4.45 \ln(t) - 15.87$	0.978
60	$e = 4.45 \ln(t) - 13.37$	0.978	$e = 4.45 \ln(t) - 13.37$	0.978
70	$e = 9.29 \ln(t) - 30.24$	0.983	$e = 10.12 \ln(t) - 34.46$	0.950

Tabla 29. Ecuaciones de cada curva de la Fig. 38.

T, min	Ec. de curvas, especímenes de acero 1045	R <sup>2</sup>	Ec. de curvas, especímenes de acero 1020	R <sup>2</sup>
60	$e_{60} = 0.07 e^{0.0674 T}$	0.978	$e_{60} = 0.16 e^{0.0552 T}$	0.991
120	$e_{120} = 0.45 e^{0.0456 T}$	0.961	$e_{120} = 0.33 e^{0.0523 T}$	0.988
180	$e_{180} = 0.37 e^{0.0558 T}$	0.956	$e_{180} = 0.33 e^{0.0583 T}$	0.962

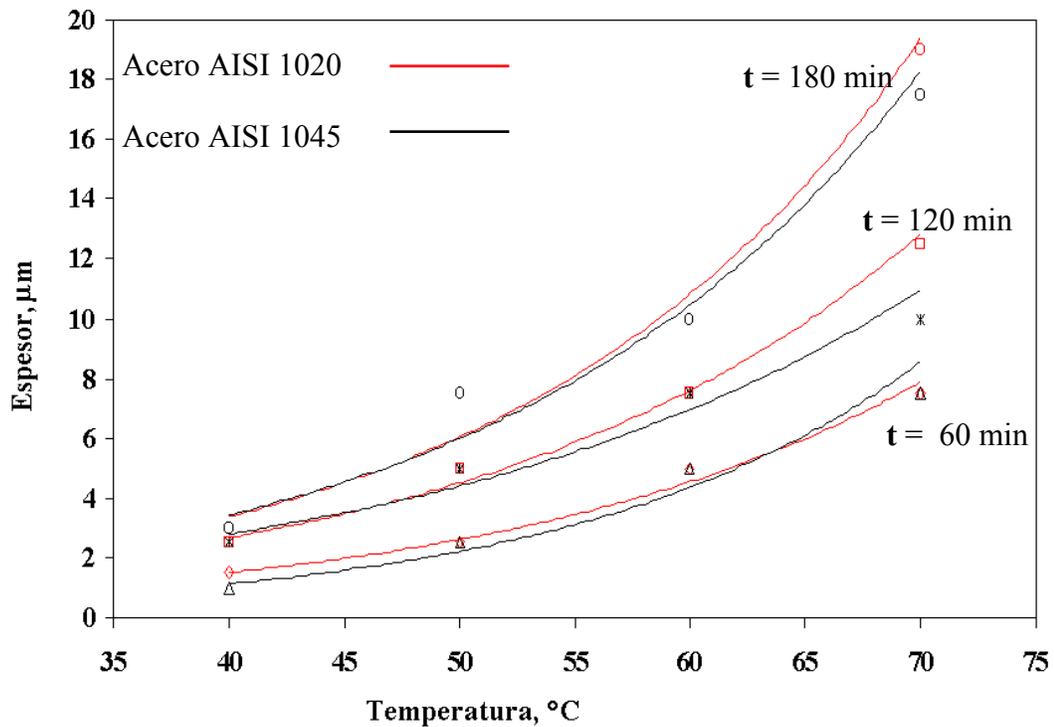


Fig. 38. Curvas isócronas de espesor de los recubrimientos vs temperatura de deposición para ambos tipos de acero, los datos pertenecen a las Tablas 25 y 26.

#### 4.4.2 DETERMINACIÓN DE LA DUREZA SUPERFICIAL

Los resultados de la determinación de la dureza en la superficie de los recubrimientos realizados en el sistema, se obtiene aplicando la Ec. 36 para determinar microdureza según la escala Vickers; es decir:

$$HV = \frac{1.854 * \text{carga aplicada}}{d_v^2} \quad (36)$$

Donde: HV es el valor determinado, según la escala de microdureza Vickers,  $d_v^2$  es la diagonal de la marca generada por la carga. En la Tabla 30, se presentan los valores obtenidos en la medición de las diagonales en cada una de las 3 indentaciones realizadas y su respectiva desviación estándar (Ds).

Tabla 30. Datos obtenidos de las indentaciones realizadas con la escala Vickers del microdurometro.

Posición	Material		Inden 1	Inden 2	Inden 3	Ds	Prom.	$d_v, \mu\text{m}$	HV
E1	1045	Diag. 1	11.45	11.75	11.50	0.13	11.56	11.55	693.89
		Diag. 2	11.60	11.80	11.25	0.22	11.55		
	1020	Diag. 1	11.35	11.30	11.50	0.08	11.38	11.34	720.65
		Diag. 2	11.10	11.40	11.40	0.14	11.30		
E2	1045	Diag. 1	11.50	11.00	11.75	0.31	11.41	11.33	721.71
		Diag. 2	11.25	11.00	11.50	0.20	11.25		
	1020	Diag. 1	11.65	11.10	11.40	0.22	11.38	11.28	728.12
		Diag. 2	11.10	11.15	11.30	0.08	11.18		
E3	1045	Diag. 1	11.60	11.45	11.75	0.12	11.60	11.60	687.92
		Diag. 2	11.50	11.50	11.85	0.16	11.61		
	1020	Diag. 1	11.50	11.00	11.80	0.33	11.43	11.08	754.64
		Diag. 2	10.80	10.50	10.90	0.17	10.73		
E4	1045	Diag. 1	11.05	11.40	11.40	0.16	11.28	11.25	732.44
		Diag. 2	11.20	11.10	11.35	0.10	11.21		
	1045	Diag. 1	11.35	11.40	11.45	0.04	11.40	11.31	723.84
		Diag. 2	11.20	11.20	11.30	0.04	11.23		
C	1020	Diag. 1	11.50	11.30	11.50	0.09	11.43	11.36	717.49
		Diag. 2	11.40	11.10	11.40	0.14	11.30		
	1020	Diag. 1	11.75	11.60	11.80	0.08	11.71	11.68	679.12
		Diag. 2	11.25	11.80	11.90	0.28	11.65		

#### 4.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

**Deposiciones realizadas en el reactor.** Las curvas de las Figs. 37 y 38, han sido elaboradas a partir de 3 y 4 puntos, aún cuando se sabe que una tendencia debe de ser determinada por una mayor cantidad de puntos y cada punto debería de ser un promedio con su desviación estándar de al menos 5 experimentaciones realizadas bajo idénticas condiciones de trabajo.

También para poder reportar resultados confiables, la precisión del control de la temperatura de las soluciones autocatalíticas de Ni-P es de mayor importancia, aunque se debe considerar también cada una de las variables mencionadas en la sección 1.2. En la experimentación realizada se observaron variaciones de temperatura de 0.1 °C, lo cual es excelente. En las Tablas 25 y 26 se presenta un resumen de las diferentes variaciones de la temperatura durante cada proceso de deposición en el reactor.

El espesor máximo obtenido en las deposiciones realizadas en el reactor, para los aceros AISI 1020 y 1045 son de 19 y 17  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Estos obtenidos a una temperatura de deposición de 70 °C y depositados durante 180 min. El valor mínimo obtenido es de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  y corresponde a la deposición realizada a 40 °C durante 60 min en ambos tipos de aceros (ver en las Tablas 25 y 26 y en la Fig. 37).

Las curvas isotérmicas (Fig. 37) confirman que la velocidad de deposición se incrementa al se incrementar la temperatura, tal como se cita en la literatura. También, para un mismo valor de carga de la solución, la velocidad de deposición a una determinada isoterma tiende a ser la misma para ambos tipos de aceros. La pendiente de éstas curvas es el valor de la velocidad de deposición, la cual tiende a cero a medida el tiempo de deposición se incrementa considerablemente.

La velocidad de deposición a 40 °C fue de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ ; entre 50 y 60 °C fue de 2.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ; a 70 °C la velocidad fue entre 5 a 6  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Así, estos resultados son muy similares a los reportados en la literatura.

Al comparar las curvas de las Fig. 1 y 2 obtenidas con una carga de 10 y 60  $\text{ml}/\text{cm}^2$ , se observa que para 60 y 70 °C se obtuvieron aproximadamente los mismos

valores de espesor, es de hacer notar que éstas Figs. son el resultado de depositar con una solución ácida.

En las curvas isócronas (Fig. 38) se presenta que a medida se incrementa el tiempo de deposición se incrementa el espesor; esto es así, mientras la solución contenga suficiente níquel y fósforo para la deposición sobre la superficie.

**Análisis de resultados de las deposiciones en el sistema.** En la Tabla 27 se presentan los valores de los espesores medidos en los especímenes recubiertos en el sistema, los resultados obtenidos indican que en el sistema todos los especímenes colocados a una determinada posición poseen una pequeña variación en el espesor de los recubrimientos; probablemente debido a la homogeneidad que se produjo durante el proceso; es decir: la agitación mantuvo las condiciones de temperatura y pH de forma homogénea en toda la solución y durante el tiempo de deposición. La variación entre los valores, puede deberse a que la agitación fue mayor en las esquinas numeradas 1 y 2 (ver la Fig. 32), ya que se obtuvo una disminución de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  durante las 3 horas de deposición. En los especímenes colocados en la esquina numerada 4 (Fig. 32) se obtuvo un espesor mayor que en las otras 3 esquinas y que en el centro de la cámara.

**Comparación de los valores obtenidos a las mismas condiciones de deposición, en el reactor y en el sistema.** Los recubrimientos depositados en el sistema presentan espesores de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  mayores que los obtenidos en el reactor y bajo las mismas condiciones. Esto probablemente fue por causa de que el hipofosfito utilizado en las experimentaciones en el reactor no fue de excelente calidad, pues éste influye grandemente

en la velocidad de deposición en el proceso; la literatura cita que para dos o más condiciones de deposición con el pH constante, la velocidad de deposición es una función directa de la concentración de hipofosfito, el mecanismo de las reacciones principales depende primordialmente del hipofosfito; mientras que el hipofosfito utilizado en la deposición en el sistema fue de calidad reactivo.

También, la agitación de la solución del proceso en el reactor no fue muy adecuada en algunos experimentos, aún cuando siempre se evitó que las burbujas de hidrógeno se adhirieran a la superficie autocatalítica, nunca se logró homogeneidad en toda la solución; mientras que en el sistema, con la velocidad de agitación de 15 l/min se logró homogenizar la temperatura de la solución. En la literatura se cita que la agitación de la solución o el movimiento de las piezas a recubrir no es absolutamente necesario, pero se logra una mayor convección del calor y el transporte de los reactantes a la superficie de trabajo a ser recubierta es más eficaz y se mejora la remoción de los productos agotados hacia puntos diferentes de la superficie activa. Aunque según **Stallman** [1986] en el caso de depósitos de Ni-P sean éstos ácidos o alcalinos, el incremento en la velocidad de recirculación de la solución conduce a un decremento en la velocidad de deposición, formándose un depósito muy abrigado, tal es el caso de los espécimenes ubicados en las 3 esquinas (numeradas: E1, E2, E3. Ver Fig. 32) y en el centro adentro del recipiente, lo cual es evidenciado por el valor de espesor obtenido. En la esquina numerada E4, los espécimenes tuvieron mayor valor de espesor, indicando que probablemente y según la distribución mostrada en la Fig. 32 el flujo de recirculación fue mayor en los otros lugares donde se ubicaron los espécimenes, aún cuando existe un contraste en las esquinas numeradas E2 y E3, donde los espesores de

los 2 espécimenes tienen una diferencia de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  entre ambos, los espécimenes con menor valor de espesor pertenecen al mismo material (AISI 1045), lo cual podría ser que el proceso de activación utilizado es más efectivo para los aceros de bajo carbono que para los aceros de medio carbono. Por otro lado en la literatura se cita que para producir un depósito uniforme, no se recomiendan los flujos con alta velocidad, sino más bien una agitación intensa cerca de la superficie de trabajo.

Con respecto al brillo de los recubrimientos, se conoce que en todo proceso de recubrimiento, el brillo de la superficie depende del pulido de la pieza antes de recubrir; es decir, entre más pulido este el substrato, más brillante será el recubrimiento. En éste caso el acabado fue excelente, debido a que las probetas recubiertas son para ensayos de fatiga y tracción; en tal sentido en las normas de la ASTM se recomienda que el pulido de la superficie de la sección a ensayar sea pulido tipo espejo.

**Análisis de los resultados de la microdureza superficial.** Los valores de microdureza presentados en la Tabla 27, indican que la dureza del recubrimiento de los espécimenes está entre 680 a 755 en la escala Vickers, aún cuando dichos valores extremos poseen una desviación estándar de  $\sim 0.2$ . En la medición de las diagonales de las indentaciones es necesario tener un buen enfoque con el lente del microscopio; por lo tanto, puede decirse que el promedio de la dureza superficial es de  $716 \pm 0.16 \text{ HVN}_{50}$ .

Con respecto a los resultados obtenidos de microdureza por ubicación de las probetas (Fig. 32) durante la deposición en el sistema, sólo puede observarse que los espécimenes con un espesor de 15  $\mu\text{m}$  (mínimo valor medido de recubrimiento) poseen una dureza superficial mayor, comparada con los otros espécimenes donde se obtuvo mayor

espesor; por lo anterior, puede parecer que recubrimientos obtenidos bajo un flujo mayor del fluido tienen menor espesor pero poseen mayor dureza. Finalmente al comparar los valores de microdureza obtenidos, con los valores que aparecen en la Tabla 1, los obtenidos en este trabajo son mayores a los citados en la referencia [<http://www.pvi.com/plating.htm>], aunque cabe destacar que la microdureza varía con respecto al contenido de P en el recubrimiento, además depende de si la estructura del recubrimiento es amorfa o cristalina; aunado a las incertezas de las mediciones, las cuales aumentan o disminuyen el valor determinado.

#### **4.6 CÁLCULOS TEÓRICOS DE DESECHOS GENERADOS EN EL PROCESO**

Para desechar una solución química, es necesario saber que se debe evaluar primero: el reciclaje, reutilización, recuperación y neutralización antes de clasificarla como un desecho. También debe considerarse el reactivo limitante de esa solución.

En los procesos autocatalíticos, se generan las siguientes soluciones químicas: solución autocatalítica, solución de ácido nítrico al 15 % en volumen, producto de la pasivación de los elementos en contacto con el sistema; solución de ácido clorhídrico al 20 % en volumen, producto de la activación de la superficie a recubrir; solución de soda cáustica al 15 % en volumen, producto de la limpieza final de la superficie a recubrir.

Teniendo en cuenta: las propiedades fisicoquímicas de los residuos, las posibles reacciones de incompatibilidad en caso de mezcla y el tratamiento final de los mismos, se establece que las soluciones antes mencionadas están agrupadas según la clasificación de la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) en el Grupo III: Disoluciones acuosas, Grupo IV: Ácidos y Grupo VII: Especiales.

Las soluciones acuosas básicas (grupo III) son en éste caso: Hidróxido sódico, hidróxido potásico y la solución acuosa de metal pesado (Ni-P). A los ácidos (grupo IV) corresponden a este grupo los ácidos inorgánicos y sus soluciones acuosas concentradas (más del 10% en volumen) como lo son las 2 soluciones que resultan del proceso. Por otro lado, se destacan las sustancias clasificadas como cancerígenos (grupo VII), ya que el trabajo con este tipo de sustancias y en consecuencia con sus residuos, está regulado por la EPA sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo, tal es el caso del cloruro de níquel usado durante la preparación de la solución autocatalítica.

**Análisis químico de la solución autocatalítica.** La solución autocatalítica utilizada, puede seguir reutilizándose y recargándose (agregando más cloruro de níquel), pero se debe tener en cuenta que uno de los productos (ortofosfito) que afectan el proceso se va acumulando en la solución como resultado de las reacciones principales en el proceso de la deposición. Por lo tanto, para la recuperación de la solución es necesario reducir la concentración del ortofosfito (el cual tiene efectos adversos sobre la deposición del níquel), sin afectar los otros constituyentes de la solución, particularmente la concentración del níquel.

La solución se agota de varias formas. El agua se evapora durante el proceso y los químicos esenciales para el proceso se extraen de la solución en el recubrimiento de la superficie principalmente.

Además los químicos contaminantes se introducen cuando las piezas no están completamente enjuagadas. Cuando la eficacia de la solución disminuye, se puede verter parte de la solución y añadirle más agua y químicos nuevos, para reemplazar lo que se

ha perdido. Se puede procesar la solución autocatalítica para recubrimientos de Ni-P con un tratamiento de recirculación en dos celdas diseñadas especialmente, el proceso es conocido como electrodiálisis.

En una solución autocatalítica a base de hipofosfito se tienen: Cationes de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y aniones de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  y otros compuestos que se enuncian a continuación.

El hidruro metálico NaH es muy difícil que pueda formarse durante el proceso, pues se forma cuando el hidrógeno se combina con un metal. En éstos compuestos el hidrógeno actúa en estado de oxidación de -1. Los hidruros de metales pertenecientes al Grupo 1 se obtiene por reacción directa a partir de los elementos a temperaturas elevadas ( $\text{NaH}$ , 400 °C, bajo presión de  $\text{H}_2$ ). Estas elevadas temperaturas son requeridas debido a la elevada energía de disociación del dihidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Las entalpías de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ) son mucho más exotérmicas en el caso de los haluros que en el de los hidruros correspondientes:

$$\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}) = -410.9 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ(\text{NaH}) = -56.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La diferencia entre ambas hay que atribuirla a la entalpía de formación del ion hidruro es positiva, mientras que para los haluros es negativa:



Esta diferencia se debe, a la elevada energía de disociación de la molécula de dihidrógeno y a su desfavorable electroafinidad. Por lo tanto, puede formarse sal diluida o en estado acuoso, pero será en poca cantidad. En la Tabla 31 se presenta algunos valores de entalpías de formación, indicando cuales compuestos pueden formarse durante el proceso.

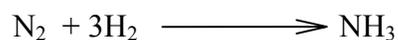
Tabla 31. Entalpías estándar de formación de algunos compuestos.

Compuestos inorgánicos	$\Delta H_f^\circ$
$H_2O_{(g)}$	-241.8
$H_2O_{(l)}$	-285.8
$HCl_{(g)}$	-92.3
$NaCl_{(s)}$	-411.0
$CaO_{(s)}$	-635.1
$CaCO_3_{(s)}$	-1206.9
$CO_{(g)}$	-110.5
$CO_2_{(g)}$	-393.5
$NO_{(g)}$	+90.4
$NH_3_{(g)}$	-46.2

Los hidruros salinos son, además, especies reductoras muy energéticas debido al bajo potencial de reducción ( $E^\circ$ ) del par  $H_2/H^-$ :



También, se pueden formar hidruros no metálicos cuando el hidrógeno se combina con un no metal. En estos compuestos el hidrógeno actúa con un estado de oxidación: +1, como lo citan las reacciones principales del proceso autocatalítico.



Es muy probable que algunas trazas de los hidruros no metálicos se formen durante el proceso, estos productos ayudarán a evacuar el hidrógeno molecular; el amoníaco sí disocia hidrógeno molecular en muy pequeñas cantidades; pero el fósforo

tenderá a ser depositado en el sustrato, según las ecuaciones principales de reducción planteadas, habiendo menos posibilidades para que se forme el  $\text{PH}_3$ .

El hidrácido que puede formarse a partir de la reacción entre el hidrógeno con un halógeno en su menor estado de oxidación, es el producto gaseoso cloruro de Hidrógeno (hidruro no metálico), que al ser disuelto en agua es un ácido no oxigenado:



Producto Gaseoso  $\longrightarrow$  Disuelto en agua

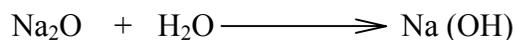
Cloruro de Hidrógeno  $\longrightarrow$  Ácido clorhídrico

El  $\text{Cl}^-$  es base débil (base conjugada del HCl, un ácido fuerte) y sólo reacciona con un ácido fuerte. En el caso que se produzca este otro producto hará que el pH tienda a bajar durante el proceso, o pueda neutralizarse al agregar KOH o NaOH que pueda formarse en el proceso; así lo importante es que este producto absorbe hidrogeno molecular.

Óxidos básicos. Un elemento metálico (en este caso sodio) reacciona con oxígeno de la superficie libre a la atmósfera para producir un óxido, en este caso el óxido será metálico y se denominará óxido básico.



Si el óxido básico formado en la reacción anterior, reacciona con el agua producirá la sustancia que se denomina hidróxido o base.



Si este producto se genera, contrarrestará al efecto ácido anterior, algunas trazas de este efecto puede producirse debido a la agitación del proceso. Toda sal se obtiene a partir de la reacción entre un ácido y un hidróxido, pudiendo ser el ácido un ácido oxigenado (oxácido) o no oxigenado (hidrácido).



Con respecto a los óxidos ácidos un elemento no metálico (en este caso el fósforo) reacciona con oxígeno para dar un óxido, en este caso el óxido será no metálico y se denominará óxido ácido. El fósforo cuando forma óxidos lo hace con los números de oxidación 3 y 5, de acuerdo a como reaccione con el oxígeno actuará con uno u otro número de oxidación. Este efecto puede producirse debido a la oxidación de la solución en la superficie libre y aumentado por la agitación de la solución.

Si actúa con N° de oxidación: 3



Si actúa con N° de oxidación: 5



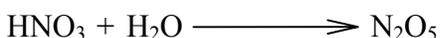
Finalmente, el pH de la solución autocatalítica a la temperatura ambiente está entre el rango de 6.5 a 7.1, dependiendo de cuanta concentración de hidrógeno quede presente al final del proceso.

**Análisis químico de la solución de hidróxido de sodio al 15 % en volumen.** Esta solución resulta de la limpieza final del área a recubrir, la cantidad demandada para el área de diseño (600 cm<sup>2</sup>) es un volumen de 20 l, para que las probetas y especímenes puedan ser sumergidos completamente, esto debido a que el proceso se realiza a 60 °C, durante aproximadamente 5 min.

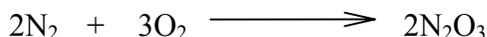
Pueda que queden restos metálicos provenientes de la superficie a recubrir; formarse también Na<sub>2</sub>O (Óxido de sodio) en la superficie libre de la solución. El pH de esta solución es aproximadamente 12 a temperatura ambiente.

**Análisis químico de la solución de ácido nítrico al 15 % en volumen.** Esta solución es necesaria para pasivar los elementos en contacto con el sistema, lo cual puede lograrse con un mínimo de ~15 l, esto debido a que la bomba trabaja con cierto nivel de líquido en el recipiente. El proceso implica que la solución se contaminara con sales minerales y óxidos que puedan estar presentes sobre la superficie a pasivar, principalmente sobre el calentador y dentro de la bomba.

Además, en la superficie libre del fluido se forma un óxido ácido



También, puede formarse el oxácido nitroso, así:



El pH de esta solución es de aproximadamente 0.1 y es muy corrosivo y reactiva.

**Análisis químico de la solución diluida de ácido clorhídrico al 20 % en volumen.**

Esta solución se utiliza para activar la superficie a recubrir; es decir, se necesitan ~18 l para sumergir completamente todas las probetas y especímenes, aún cuando puede prepararse un mínimo de 5 l para activar la superficie total de diseño, esto implica que se active grupos de probetas en un recipiente con las facilidades de realizar el proceso.

La solución, se contamina con partículas de hierro y otros metales provenientes del área a activar; durante el proceso se forma en menor cantidad hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) y cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ).

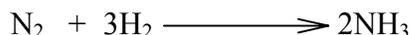
Proveniente de la reacción con la superficie se forma el siguiente óxido básico:



Si actúa con N° de oxidación: 2



También, puede formarse en menor grado, sobre la superficie airada del fluido el hidruro no metálico amoniaco.



El pH de esta solución es de 0.1, la cual a temperatura ambiente, es muy corrosivo.

**Recomendaciones generales.** El tratamiento es la reducción o eliminación de la toxicidad de un residuo químico peligroso por:

- Alteración de los constituyentes tóxicos del residuo a formas menos tóxicas o no tóxicas
- Disminución de la concentración de constituyentes tóxicos en el residuo por procesos distintos a la dilución.

A continuación se exponen algunos ejemplos de destrucción de residuos de laboratorio, más habituales:

- Ácidos orgánicos restituidos: añadir  $\text{NaHCO}_3$  (Bicarbonato de sodio) y agua; verter al desagüe.
- Reductores: añadir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sodio) y agua (hasta suspensión); dejar en reposo (2 horas); neutralizar y verter al desagüe.
- Alcalis cáusticos y amoníaco: neutralizar y verter al desagüe.

- Compuestos no metálicos (tricloruro de fósforo): rociar sobre una capa gruesa de una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y cal apagada; mezclar y atomizar agua; neutralizar y verter al desagüe.
- Hidruros: Mezclar con arena seca, pulverizar con alcohol butílico y añadir agua hasta la destrucción del hidruro; neutralizar (HCl 6M) y decantar; verter al desagüe; el residuo de arena puede enterrarse.

Por otro lado, algunas operaciones químicas muy simples permiten reducir total o parcialmente la peligrosidad de ciertos residuos en el propio laboratorio:

- Neutralizar soluciones acuosas.
- Precipitar metales pesados de soluciones acuosas.
- La destrucción cuidadosa de residuos de metales activos, hidruros, carburos, haluros y óxidos alcalinos mediante isopropanol y luego agua.
- La oxidación de fosfitos y fosfinas con hipoclorito generando fosfatos.

Un problema que se encuentra comúnmente en las soluciones alcalinas es la acumulación de sales carbonatadas. Estas provienen de la disolución en la solución del dióxido de carbono en la atmósfera. Las sales acumuladas, pueden interferir con la eficiencia de esta solución en el proceso de limpieza y reducir su vida útil. La eliminación de estos precipitantes usando la filtración continua puede extender la vida útil de la solución y así reducir el desperdicio que se produce con este proceso.

Siempre revisar las hojas de registro de seguridad y manipulación de materiales (MSDS) para asegurarse de las características peligrosas de un compuesto químico y considerar lo que recomienda la norma salvadoreña NSO 13.07.03:98, antes de verter al desagüe (cuerpo receptor).

## 5 COSTOS DEL TRABAJO DE GRADUACIÓN

La inversión inicial del proyecto inició con la adquisición de todos los activos fijos o tangibles y los diferidos o intangibles necesarios para iniciar las operaciones del proyecto. Los costos están agrupados en áreas las cuales guardan relación entre sí como una actividad o parte del sistema.

Realizar un análisis económico del proceso de deposición autocatódica de Ni-P por unidad de área sería sumamente extenso, ya que habría que hacer un estudio del grado de agotamiento de la solución e investigar cuantas veces es posible recargarla, todo esto bajo ciertos parámetros; por lo cual, Solo se presenta los costos relacionados al presente trabajo de graduación. En las Tablas 32-36 se presenta el listado de cada elemento utilizado con su costo.

En la tabla 33 se presenta los costos que se realizaron para el proceso de deposición, tanto en el sistema como en el reactor; aún cuando los precios tienen una tendencia a la alza, dicho listado es útil para conocer lo necesario para reutilizar el sistema con solución nueva.

La suma de los subtotales de cada tabla, representa el costo total utilizado en la realización del trabajo; el valor total es de \$ 5914.91, el costo de mano de obra de algunos elementos esta incluido en el costo que aparece en las tablas.

Cabe mencionar que en el valor total no está incluido los gastos de asesoría docente y tiempo requerido para la investigación y experimentación.

Tabla 32. Costos de los componentes que conforman el sistema de deposición autocatalítico y equipos utilizados en la preparación de la solución, así como durante el proceso de deposición.

Descripción	Cantidad	Costo unitario, \$	Costo total, \$
Recirculador (calentador de inmersión-bomba)	1	1,000.00	1,000.00
Medidor de pH/termómetro	1	290.00	290.00
Buffer pH 7, 500 ml	1	10.70	10.70
Buffer pH 10, 500 ml	1	8.65	8.65
Reactor de 4 cuellos, 500 ml	1	264.42	264.42
Cubierta exterior	1	86.82	86.82
Agitador magnético con calentador	1	335.00	335.00
Deposito de acero inoxidable de 22 litros	3	54.89	164.67
Estufa eléctrica	1	6.00	6.00
Bomba neumática	1	5.00	5.00
Recipiente de acero inoxidable de 500 ml	4	1.00	4.00
Vicker de 2000 ml	1	20.00	20.00
Vicker de 600 ml	1	6.78	6.78
Recipiente plástico de 22 litros	1	7.00	7.00
Balanza	1	241.00	241.00
Tapadera de acrílico	1	19.43	19.43
Cronómetro	1	3.00	3.00
Subtotal			2,472.47

Tabla 33. Costos de los reactivos y otros utilizados para preparar una cantidad aproximadamente de 40 litros la solución autocatalítica.

Descripción	Cantidad	Costo unitario, \$	Costo total, \$
Cloruro de níquel, 125 g	8	33.15	265.00
Hipofosfito de sodio, 500 g	2	137.00	274.00
Cloruro de amonio, 500 g	4	18.29	73.16
Citrato de sodio, 500 g	4	21.71	86.84
Agua destilada, 220 litros	1	110.00	110.00
Hidróxido de potasio, 500 g	4	7.72	3.88
Ácido nítrico, 20 litros	1	9.00	9.00
Ácido clorhídrico, 20 litros	1	6.00	6.00
Soda cáustica, 450 g	10	0.67	6.70
Jabón alcalino neutro, 250 ml	2	1.91	3.82
Papel toalla	8	0.87	6.96
Papel filtro	4	1.73	6.92
Alambre (acero inoxidable de 0.75 mm de $\phi$ )	1	2.25	2.25
Rollo de cinta de teflón	2	0.30	0.60
Otros	1	38.43	38.43
Subtotal			893.56

Tabla 34. Costos de fabricación de las probetas y especímenes utilizados en el proceso

Descripción	Cantidad	Costo unitario, \$	Costo total, \$
Especímen de acero AISI 1020	20	5	100
Especímen de acero AISI 1045	20	5	100
Probeta para ensayar fatiga, acero AISI 1020	30	25	750
Probeta para ensayar fatiga, acero AISI 1045	30	25	750
Probeta para ensayar tracción, acero AISI 1020	5	25	125
Probeta para ensayar tracción, acero AISI 1045	5	25	125
Subtotal			1,950

Tabla 35. Listado de los elementos y materiales utilizados en el estudio de metalografía

Descripción	Cantidad	Costo unitario, \$	Costo total, \$
Lija de 80 Å, 230 x 280 mm	10	0.45	4.50
Lija de 120 Å, 230 x 280 mm	10	0.45	4.50
Lija de 240 Å, 230 x 280 mm	10	0.57	5.70
Lija de 400 Å, 230 x 280 mm	10	0.57	5.70
Lija de 600 Å, 230 x 280 mm	10	0.57	5.70
Lija de 1200 Å, 230 x 280 mm	10	0.91	9.10
Lija de 1500 Å, 230 x 280 mm	10	0.91	9.10
Resina poliéster, 1/4 de galón	1	20.56	20.56
Nital al 4%, 500 ml	1	2.50	2.50
Toallas de papel	2	0.83	1.66
Fotografías	-	53.56	53.56
Otros	-	25.00	25.00
subtotal			149.58

Tabla 36. Presenta los costos de impresión del trabajo así como otros gastos realizados durante todo el trabajo

Descripción	Costo Total, \$
Impresión	344.00
Costos indirectos	100.00
Subtotal	444.00

Tabla 37. Sumatoria de los subtotales de las Tablas 32-36.

Rubros	Subtotales
Costos de los componentes que conforman el sistema	2,472.47
Costos de los reactivos	893.56
Costos de fabricación de las probetas y especímenes	1,950.00
Listado de los elementos y materiales	149.58
Costos de impresión del trabajo	444.00
Total	5,914.61

## CONCLUSIONES

- Con el sistema construido, es posible realizar deposiciones de recubrimientos de Ni-P en un rango de temperatura entre 40 y 70 °C, con un pH de 8; lo cual quedó demostrado al depositarse en probetas y especímenes de dos tipos de acero.
- Los resultados de la medición del espesor en los especímenes recubiertos mediante el sistema y en el reactor, tienen valores acorde a los citados en la literatura y a los valores recomendados en las aplicaciones industriales, debe tomarse en cuenta que el valor de espesor deseado y el área a recubrir, determinarán las condiciones de operación con el sistema.
- El valor promedio de microdureza Vicker determinado en los recubrimientos obtenidos en el sistema es de  $716 \pm 0.16$  HVN<sub>50</sub>, el cual tiene un valor ligeramente por arriba del citado en la literatura.
- La comparación de los valores medidos de los espesores de los recubrimientos obtenidos en el sistema y en el reactor, a las mismas condiciones de operación de 60 °C, pH 8 durante 180 min de tiempo de deposición, indica que las condiciones de operación en cuanto a homogeneidad y la preparación de la solución fueron realizados de la mejor manera en la deposición en el sistema, que lo realizado durante las deposiciones en el reactor.
- La influencia que tiene la agitación y la calidad del agente reductor (hipofosfito de sodio) en el proceso es muy grande; lo cual se evidenció en los valores de la velocidad de deposición obtenidos en el reactor y el sistema para las mismas condiciones de pH y temperatura.

## RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio con el objetivo de determinar el grado de agotamiento que se da en la solución en un proceso de deposición y obtener así el valor de costo real por deposición.
  
- Utilizar el sistema con la finalidad de realizar deposiciones autocatalíticas en materiales no ferrosos como: aleaciones de aluminio, cerámicos o polímeros entre otros.
  
- Utilizar el sistema con cargas ( $V_{ol}/A$ ) diferentes a  $35 \text{ ml/cm}^2$ , con la finalidad de obtener una base de datos para la comparación referente a la velocidad de deposición en el sistema.
  
- Trabajar con el sistema, utilizando otro tipo de solución autocatalítica, con el fin de poder realizar otros recubrimientos de Ni-P.
  
- Obtener (donación o compra) o desarrollar una forma más confiable para realizar la medición del espesor de recubrimiento obtenido, pues la medición directa con accesorios del microscopio lleva inmersa errores visuales. Una forma más confiable es realizar la medición haciendo uso del Microscopio Electrónico de Barrido “MEB” o aplicando el método de la calota esférica.

## REFERENCIAS

### Bibliográficas

- Argueta, R. A; Proyecto de Ingeniería Mecánica; Diseño de un Sistema para Depositar Recubrimientos Autocatalíticos de Níquel-Fósforo. Universidad De El Salvador (2001)
- Baldwin, C. U. and T. E. Such; *trans. IMF*, 46 (1968), página; 73
- Berríos J. A; Comportamiento a la Fatiga del Acero AISI 1045 Recubierto con un Depósito Autocatalítico de Ni-P. (1998), página; 17-40; 51-59
- Berríos, J. A et. al; *Effect of thickness of an electroless Ni-P deposit on the mechanical properties of an AISI 1045 plain carbon steel* (Surface and coatings Technology 466-472)
- Bogenschutz, A. F and J.L. Jostan; *Galvanotechnik* , (1969), páginas; 507-510
- Borisov, V; and S. A. Vishenkov; *Chemical Nickel Plating*, (1958), página; 37
- Brenner and Riddell; *Proc. American Electroplaters Soc.*33, (1946), página; 16.
- Brenner and Riddell; *Res. Nat. Bur. Stand*, (1946), página; 31-34
- Cengel/Boles; Termodinámica (Tomo I). Mc Graw Hill, 2ª Edición. Colombia 1996
- Duncan, R. N; *Finishing Manage.* (1981), página; p 5.
- Erhöhte, S; *Chemisch-Nickelbädern, Galvanotechnik*, (1991), página; 889
- Gawrilov, G. G; Chemical [Electroless] Nickel Planting, Portcullis press, Redhill, UK, 1979
- Grünwald, P; *Galvanotechnik* (1983), páginas; 1286-1290
- Gutzeit G and E.T. Mapp; *Corrosion Technol.*, (1956), páginas; 331-336.
- Gutzeit, G; *Manual de recubrimiento metálicos* (1976), páginas; 520 – 535.
- Innes, W. P and D. J. Kunces; *Prod. Finishing.* (1979), página; 54-62
- Karlekar, B. V. /Desmond; Transferencia de calor. Editorial Limusa, 2ª Edición
- Keyse and Hammond; Materials Science and Technology (1987), página; 963- 972
- Lukes, R. M; *Plating* (1964), páginas; 969-971
- Matsuoka , M. S; *Imanishi and T. Hayashi; plating and Surface Finishing* (1989), página; 54-58
- Paal, C and Frederici, L Ver; *Deut. Chem.* (1931), página; 1766
- Parker, K.; and H. Shah; *Plating* (1971), página; 230-236
- Puchi, E. S; M. H. Staia, H. Hirtermann, A. pertuz J. Chitty; *Thin Solid Films*, V290-291 (1997), páginas; 370-375
- Randin, J. P. and H. E. Hintermann *Plating* (1957), páginas; 523
- Riedel, W; *Electroless Nickel Planting*, página; 32-63 y 260-307, ASM Internacional, Metal Park, OH, (1991).
- Rorbo K.; *Electroless Nickel Plating* (1962), página; 3-12
- Scholder, R.; and Hacken, H. L Ber. *Deut. Chem*, (1931), página; 2870
- Shawnan, G.; and P. Stapleton; *Galvanotechnik*, (1986), página; 550-559
- Stallman, K. And H. Speckhardt; *Metall*, (1985), página; 238-246
- Turns E. W.; and J. W. Browning; *Plating* , (1975) 463
- Wackernagel, K.; *Techn. Z. f; Practische Metallbearbeitung*, (1966) pp. 54-62

- Wiegand, H.; G. Heinke and K. Schwitzgebel; *Metalloberfläche*, (1968) pp. 304-311
- Wu, Y. Zhang, Y.; and M. Yao; *Plating and Surface Finishing*, (1995) pp. 83-85.
- Wurtz, C, R.; *Seances Acad. Sci.*, 18(1844) p. 702 and 21 (1845), página; 149

### **Instituciones normalizadoras**

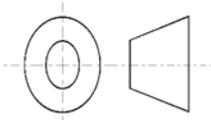
- ASTM Designation; ASTM B733-97. Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal.
- CONACYT; Norma salvadoreña NSO 13.07.03;98
- Gobierno de El Salvador; El Convenio de Basilea
- Gobiernos Centroamericanos; Acuerdo Regional sobre el Movimiento Transfronterizo de Desechos Peligrosos.
- Ministerio del Medio Ambiente y Recursos Naturales (MARN). Ley del medio Ambiente/Gestión de los Recursos Naturales y el Medio Ambiente en El Salvador.
- Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social /Ministerio del Medio Ambiente y Recursos Naturales/ Instituto Salvadoreño del Desarrollo Municipal / alcaldía Municipal de San Salvador /Organización Panamericana de Salud; Análisis Sectorial sobre Residuos Sólidos en El Salvador(Tomo I). Mayo de 1998.
- Ministerio de Salud Publica y Asistencia Social; El Código de Salud
- Poder Ejecutivo; Decreto Constituyente N° 41
- Poder Legislativo; El decreto legislativo N° 233

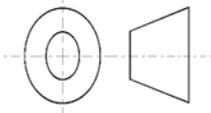
### **Páginas de internet**

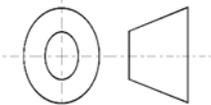
- <http://www.astm.org/>
- <http://www.ccohs.ca/>
- <http://www.cicy.mx>
- <http://www.epa.gov/>
- <http://www.finishes.org.uk>
- <http://www.fortunecity.com>
- <http://www.ilpi.com/msds/>
- <http://www.kpccoatings.com>
- <http://www.mma.es>
- <http://www.oei.es>
- [http://www.orcbs.msu.edu/chemical/nfpa/hazardinformation\(a\).html](http://www.orcbs.msu.edu/chemical/nfpa/hazardinformation(a).html)
- <http://www.osha.gov/>
- <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS>
- <http://www.pvi.com/plating.htm>

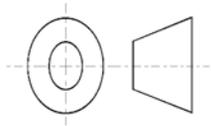
# ANEXOS



<i>Dibujo N°: 2</i>			
<i>Nombre de la pieza: - Tuerca de retención - Soporte de recirculador</i>			
<i>N°</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Material:</i>	
2.1	2	Acero AISI 1020	
2.2	1	Acero Inoxidable 316	
			<i>Unidades: mm</i>

<i>Dibujo N°: 3</i>			
<i>Nombre de la pieza: Aislante térmico</i>			
<i>N°</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Material:</i>	
3.1	1	Fibra de vidrio	
3.2	2	Fibra de vidrio	
3.3	2	Fibra de vidrio	
			<i>Unidades: mm</i>

<i>Dibujo N°:</i> 4		
<i>Nombre de la pieza:</i> Cubierta exterior		
<i>Cantidad</i>	<i>Material:</i>	
1	Ángulo de 125.4 x 25.4	
1	Lámina de acero	
		<i>Unidades:</i> mm

<i>Dibujo N°:</i> 5		
<i>Nombre de la pieza:</i> Cubierta superior		
<i>Cantidad</i>	<i>Material:</i>	
1	Acrílico	
		<i>Unidades:</i> mm