

**VERIFICACIÓN DE LA REACCIÓN DE ELECTROPLATEADO CON
NÍQUEL NEGRO (α -NiSn) A NIVEL DE LABORATORIO**

SANTIAGO GALVIS BURBANO

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2013

**VERIFICACIÓN DE LA REACCIÓN DE ELECTROPLATEADO CON
NÍQUEL NEGRO (α -NiSn) A NIVEL DE LABORATORIO**

SANTIAGO GALVIS BURBANO

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR

WILLIAM BARONA MERCADO

INGENIERO QUÍMICO

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2013

RESUMEN

En este trabajo se realizó el montaje de una celda electrolítica para depositar níquel negro sobre láminas de acero inoxidable. Para desarrollar el proceso se realizó un diseño experimental tipo factorial (2^3); Las variables de entrada del diseño de experimento fueron: Tiempo de exposición, Temperatura y Densidad de Corriente. La variable respuesta fue el Espesor del Recubrimiento, medido por método gravimétrico y con el medidor de espesores ELCOMETER 300. Mediante la aplicación del programa estadístico MINITAB se obtuvo una ecuación matemática que relaciona la variable respuesta con las variables de entrada. En la evaluación de los resultados se hizo también análisis de las interacciones entre las variables de entrada y su efecto sobre la variable respuesta. Se realizó el análisis de varianza con el programa R-PROJECT FOR STATISTICAL COMPUTING. Adicionalmente se evaluó una planta de niquelado negro de rines para autos a nivel industrial haciendo un análisis preliminar de rentabilidad económica. Los baños de la celda electrolítica se prepararon utilizando el compuesto comercial ALLBRITE BLACK 2000, suministrado por la empresa BYCSA S.A.

Palabras claves: Celda Electrolítica, Níquel negro, Diseño Experimental, Análisis de Varianza.

CONTENIDO

1.	OBJETIVO	10
1.1.	OBJETIVO GENERAL	10
1.2.	OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
2.	INTRODUCCIÓN	11
3.	MARCO TEÓRICO	13
3.1.	EL PROPÓSITO DEL ELECTROPLATEADO CON NÍQUEL NEGRO	13
3.2.	MECANISMO DE ELECTRODEPOSICIÓN	14
3.3.	NÍQUEL NEGRO	14
3.4.	ESPESOR DE CAPA	15
4.	METODOLOGÍA. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
4.1.	MONTAJE DE LA CELDA DE NIQUELADO NEGRO	17
4.2.	DISEÑO DE EXPERIMENTO	17
4.2.1.	PROPUESTA METODOLÓGICA.	18
4.2.2.	REACTIVOS PARA NÍQUEL NEGRO	18
4.3.	EXPERIMENTOS REALIZADOS	20
4.3.1.	REPLICA 1	20
4.3.2.	REPLICA 2	23
5.	VERIFICACION DEL ELECTRODEPOSITO A-Ni Sn	27
5.1.	ANÁLISIS CUALITATIVO	27
5.2.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	28
5.3.	ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	31
5.4.	DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA Ni-Sn	39
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1.	ANÁLISIS DESCRIPTIVO	43
6.1.1.	DIAGRAMA DE EFECTOS	43
6.1.2.	FIGURAS DE INTERACCIÓN	44
6.1.3.	ANÁLISIS DE VARIANZA	45
6.1.4.	AJUSTE DEL MODELO 2^k	46
6.2.	SUPUESTOS DEL MODELO	48
6.2.1.	SUPUESTO DE NORMALIDAD DE LOS ERRORES	48
6.2.2.	SUPUESTO DE INDEPENDENCIA DE LOS ERRORES	49
6.2.3.	SUPUESTO DE HOMOGENEIDAD DE VARIANZA	49
6.2.4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
7.	PLANTA DE NIQUELADO NEGRO PARA RINES	53
7.1.	DIMENSIONES DE LOS RINES	53
7.2.	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LOS TANQUES	54
7.3.	RECUBRIMIENTOS INTERIORES	55
7.4.	ESPECIFICACIONES DE LOS TANQUES	56
7.5.	CONTROL DE TEMPERATURA	58

7.6.	DISEÑO DE LOS SOPORTES (RACKS)	60
7.7.	ÁNODOS INSOLUBLES	61
7.8.	DIMENSIONES DE LOS ÁNODOS	61
7.9.	SERPENTINES POR INMERSIÓN	62
7.10.	REQUERIMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA	62
7.10.1.	RECTIFICADORES DE CORRIENTE	63
7.10.2.	ESPECIFICACIONES DEL RECTIFICADOR	64
7.11.	EQUIPOS PARA LA PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE	65
7.12.	CONSIDERACIONES DE INGENIERÍA	67
7.13.	ARREGLO TÍPICO DE UNA PLANTA DE NIQUELADO	67
7.14.	SEGURIDAD INDUSTRIAL	68
8.	ANÁLISIS DE COSTO Y RENTABILIDAD DE LA PLANTA	70
8.1.	COSTO DEL BAÑO DE 200 ml	70
8.2.	COSTO DEL TANQUE DE 900 Litros	70
8.3.	COSTO DE SERVICIOS	71
8.4.	COSTO DE LA PLANTA	72
9.	CONCLUSIONES	74
10.	RECOMENDACIONES	75
11.	REFERENCIAS	76
12.	BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA	77
13.	ANEXOS	78
	ANEXO 1 FICHA TÉCNICA PARA EL USO DEL ALLBRITE BLACK 2000	78
	ANEXO 2 SISTEMA PARA EL CONTROL DE TEMPERATURA	82
	ANEXO 3 RESULTADOS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	83
	ANEXO 4 MARCO TEÓRICO ESTADÍSTICO	91

INDICE DE ILUSTRACIONES

ILUSTRACIÓN 1	ESQUEMA DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN	11
ILUSTRACIÓN 2	RINES DE CARRO, DESPUÉS DE NIQUELADOS EN NEGRO	14
ILUSTRACIÓN 3	COMPUESTOS ALLBRITE BLACK 2000 A	18
ILUSTRACIÓN 4	COMPUESTO ALLBRITE BLACK 2000 WA	19
ILUSTRACIÓN 5	COMPUESTOS ALLBRITE BLACK 2000 B	19
ILUSTRACIÓN 6	MONTAJE DE LA SOLUCIÓN CON NÍQUEL NEGRO	20
ILUSTRACIÓN 7	CELDA CONECTADA A LA FUENTE DC	21
ILUSTRACIÓN 8	MEDICIÓN DEL pH DE LA SOLUCIÓN	21
ILUSTRACIÓN 9	FUENTE DE ENERGÍA A 2.7 V Y 0.63 A	22
ILUSTRACIÓN 10	LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE ANTES DEL PROCESO	22
ILUSTRACIÓN 11	LÁMINAS DESPUÉS DEL PROCESO	22
ILUSTRACIÓN 12	BALANZA ANALÍTICA CON CIFRAS SIGNIFICATIVAS HASTA MILÉSIMAS DE GRAMO	23
ILUSTRACIÓN 13	PIEZAS ANTES DEL PROCESO. REPLICA 2	24
ILUSTRACIÓN 14	MONTAJE PARA LA RÉPLICA 2	24
ILUSTRACIÓN 15	PIEZAS DESPUÉS DEL PROCESO. RÉPLICA 2	24
ILUSTRACIÓN 16	LABORATORIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, UV.	28
ILUSTRACIÓN 17	FOTOGRAFÍA ELECTRÓNICA 1	29
ILUSTRACIÓN 18	COMPOSICIÓN REGIONES 1 Y 2 DE LA FOTOGRAFÍA 1	29
ILUSTRACIÓN 19	FOTOGRAFÍA 2 POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	30
ILUSTRACIÓN 20	COMPOSICIONES DE LAS ZONAS 1 Y 2 FOTO 2	30
ILUSTRACIÓN 21	ESPECTRÓGRAFO DE RAYOS X	31
ILUSTRACIÓN 22	ESTRUCTURA CRISTALINA EN MÁXIMA DIFRACCIÓN	32
ILUSTRACIÓN 23	RESULTADO DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN LA MUESTRA 1 DESPUÉS DEL TRATAMIENTO	34
ILUSTRACIÓN 24	INTERPRETACIÓN DE LA GRÁFICA 1 CON LA BD PARA $A-NiSn$	35
ILUSTRACIÓN 25	PATRÓN DE DIFRACCIÓN PARA $A-NiSn$ Y $B-Sn_2$	36
ILUSTRACIÓN 26	DIFRACCIÓN SOBRE EL RASPADO SUPERFICIAL TOMADO DE LA MUESTRA 2	37
ILUSTRACIÓN 27	GRÁFICA DE LA BD PARA EL RASPADO SUPERFICIAL TOMADO DE LA MUESTRA 2	39
ILUSTRACIÓN 28	DIAGRAMA DE FASE. SISTEMA $NiSn$	40
ILUSTRACIÓN 29	DIAGRAMA DE EFECTOS SIMPLES	43
ILUSTRACIÓN 30	DIAGRAMA DE EFECTOS COMPUESTOS	44
ILUSTRACIÓN 31	ANÁLISIS DE LA NORMALIDAD DE LOS RESIDUOS	48
ILUSTRACIÓN 32	DIAGRAMA DE RESIDUALES VS. ORDEN DE LOS DATOS	49
ILUSTRACIÓN 33	RESIDUALES VS. TEÓRICOS	50
ILUSTRACIÓN 34	DIAGRAMA DE EFECTOS SIMPLES	51
ILUSTRACIÓN 35	DIAGRAMA DE EFECTOS COMBINADOS	52
ILUSTRACIÓN 36	DIAGRAMA DE RESIDUALES	52
ILUSTRACIÓN 37	RINES PARA NIQUELAR	53
ILUSTRACIÓN 38	DETALLE BORDE EXTERIOR DEL TANQUE	55
ILUSTRACIÓN 39	TANQUES PARA LA PLANTA PILOTO	56
ILUSTRACIÓN 40	DIAGRAMA DEL PROCESO	57

ILUSTRACIÓN 41 DETALLE TANQUE PARA EL NIQUELADO NEGRO	58
ILUSTRACIÓN 42 SISTEMA AUTOMÁTICO PARA CONTROL DE TEMPERATURA	59
ILUSTRACIÓN 43 RESPUESTA DE TIEMPO CONTROL DE TEMPERATURA	60
ILUSTRACIÓN 44 SOPORTES PARA LOS RINES	61
ILUSTRACIÓN 45 DIMENSIONES DE LOS ÁNODOS	61
ILUSTRACIÓN 46 DIAGRAMA DEL RECTIFICADOR	64
ILUSTRACIÓN 47 SISTEMA DE VENTILACIÓN	66
ILUSTRACIÓN 48 FLUJO DE DINERO EN EL TIEMPO	73

INDICE DE ECUACIONES

ECUACIÓN 1	$M + n + ne- = M$	13
ECUACIÓN 2	$m = 1.095 alt$	15
ECUACIÓN 3	$S = mdA(10.000) = 109.5alt8.097A = 12.294altA$	16
ECUACIÓN 4	$d = 0.68.908 + 0.47.365 = 8.2908 gcm^3$	16
ECUACIÓN 5	$200 ml \ 1 l / 1000 ml = 0.2 l$	20
ECUACIÓN 6	$240 gl / 0.2 l = 48 g$	20
ECUACIÓN 7	$10 gl / 0.2 l = 2 g$	20
ECUACIÓN 8	$120 ccl / 0.2 l = 24 g$	20
ECUACIÓN 9	$3 ccl / 0.2 l = 0.6 g$	20
ECUACIÓN 10	$Densidad\ de\ Corriente = Corriente / Area$	21
ECUACIÓN 11	$D.Corr. = 2.0 = Corriente / 0.32 \ Corr = 0.60 Amp.$	21
ECUACIÓN 12	$D.Corr. = 0.5 = Corriente / 0.32 \ Corr = 0.16 Amp.$	21
ECUACIÓN 13	$S = mdA / 10.000 = 0.08078.290832 = 0.0003041 = 3.04 \mu M$	25
ECUACIÓN 14	$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n, k, nl$ SIENDO n UN NÚMERO ENTERO	31
ECUACIÓN 15	$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \alpha_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\alpha)_{ik} + (\beta\alpha)_{jk} + \varepsilon_{ijklm}$ PARA $i=1,2; j=1,2; k=1,2;$	42
ECUACIÓN 16	$Espesor (\mu m) = 11.4 + 0.417 Densidad\ de\ Corriente (Ad^2) + 0.844 tiempo (min) - 0.178 temperatura (oC)$	46
ECUACIÓN 17	ÁREA DEL RIN APROXIMADA A UN CILINDRO	53
ECUACIÓN 18	$I = 3 (59.58) A = 178.74 A$	64

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Composición industrial para niquelado negro	15
Tabla 2	Factores y niveles del experimento	18
Tabla 3	Precio por kilo de los compuestos ALLBRITE Black (Noviembre de 2013)	19
Tabla 4	Cálculo del peso de la electrodeposición. Réplica 1	23
Tabla 5	Cálculo del peso de la electrodeposición Réplica 2	25
Tabla 6	Resultados del espesor calculado (μm) para cada tratamiento	25
Tabla 7	Adherencia observada después de un mes	27
Tabla 8	Cálculo de los efectos de dispersión	93
Tabla 9	Análisis de Varianza ANOVA	97
Tabla 10	Análisis de Varianza ANOVA para la verificación del modelo de superficie de respuesta	104

1. OBJETIVO

1.1. OBJETIVO GENERAL

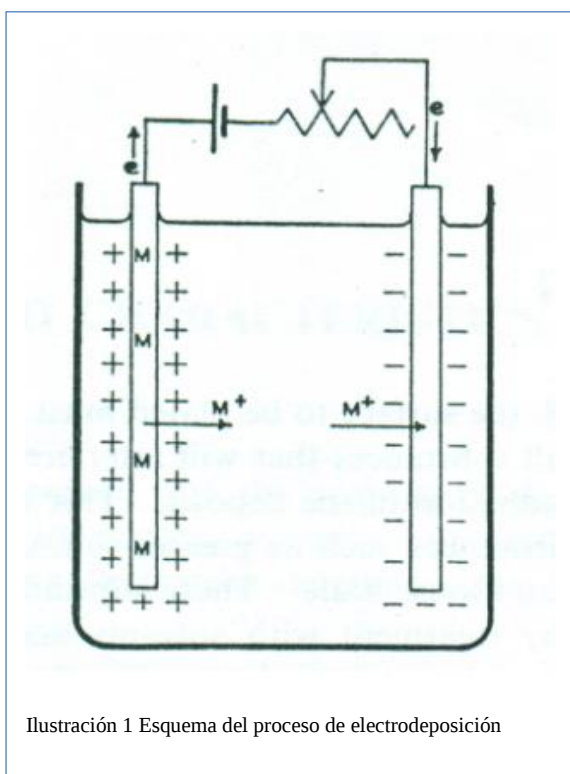
Obtener una ecuación matemática a partir de una celda para depositar una película decorativa de Níquel negro sobre un sustrato metálico a nivel de laboratorio

1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Verificar la reacción de Niquelado negro en metales, usando níquel negro y tomar datos experimentales
- Obtener una ecuación que me permita relacionar los datos experimentales tomados
- Diseñar una planta de Niquelado negro para rines de carro a nivel industrial usando los resultados anteriores
- Hacer el análisis de costo, rentabilidad y viabilidad económica de una planta de Niquelado negro de rines a nivel industrial

2. INTRODUCCIÓN

El electroplateado es una técnica electroquímica, en el cual iones de un metal en solución, se depositan sobre una superficie conductora, gracias a un movimiento generado por un campo eléctrico como se muestra en la Ilustración 1 en la cual se puede observar el ánodo (carga positiva), el cátodo (carga negativa) y iones del metal M desplazándose del ánodo al cátodo. Esta técnica se usa en la industria para recubrir metales que carecen de algunas propiedades que otros metales las poseen y de esta manera, por ejemplo, mejorar la resistencia a la corrosión, la dureza superficial, reducir la fricción durante su uso y permitir, por ejemplo, la adhesión de pinturas o mejorar su apariencia.



El recubrimiento de níquel se produce por electrodeposición, a partir de una solución que contiene níquel negro, diseñado para dar un terminado decorativo negro que sea duro, resistente, fácil de aplicar y que no presente variaciones de color con el tiempo. La electrodeposición es uno de los procesos electroquímicos aplicado a nivel industrial, que tiene mayor importancia en cuanto a volumen de producción, ya que se logra que piezas constituidas por material económico, tengan excelentes bondades como son: buena resistencia al rayado, gran dureza, excelente comportamiento frente a la corrosión y reducción de la fricción entre

superficies metálicas, además de permitir la adhesión de pinturas e incluso mejorar su apariencia.

Una gran fracción de los objetos metálicos que vemos en la vida diaria tales como: componentes de automóviles, utensilios de cocina, envases de alimentos, tornillos, turbinas, engranajes, circuitos impresos, capacitores y contactos, son procesados por vía electrolítica.

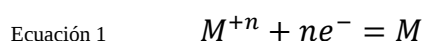
Como resultado se tiene una amplia gama de procesos para mejorar las propiedades de los materiales, así como investigaciones para encontrar nuevas aplicaciones [1].

Para implementar el proceso de niquelado negro de rines en una empresa, se debe primero verificar el fenómeno a nivel de laboratorio, para luego obtener datos que sirvan para el diseño de la planta a nivel industrial, y con esto tener una idea de los costos y la rentabilidad de la planta.

3. MARCO TEÓRICO

En la actualidad, son muchos los estudios que analizan la reacción de la electrodeposición de níquel negro en la resistencia al desgaste de los recubrimientos y la adhesión de pinturas mediante la medida en micrómetros del espesor de la capa, de la misma manera que el estudio del montaje de una empresa de niquelado negro de rines debido a las tendencias actuales en automóviles, y su posible uso como absorbedor solar ha hecho despertar el interés por este componente como método de electrodeposición, sin mencionar las ventajas comerciales que una empresa dedicada a recubrimientos electrolíticos tendrán si entendiera e implementara esta tecnología, sin embargo, estos procesos generalmente requieren uso adecuado de reactivos, corriente eléctrica, y un tiempo definido para llevar a cabo el proceso, por lo que se debe verificar el fenómeno a nivel de laboratorio, para luego obtener datos que sirvan para el diseño de la planta a nivel industrial, la cantidad adecuada de insumos y los efectos de los mismo, costos que conlleva, retorno de la inversión y la rentabilidad de la planta.

La electrodeposición o deposición electroquímica (de metales o aleaciones) involucra la reducción de iones metálicos que se encuentran en electrolitos acuosos, orgánicos o de sales fundidas. En su forma más simple la reacción en medio acuoso en el cátodo se puede describir mediante la Ecuación 1 [2]:



3.1. EL PROPÓSITO DEL ELECTROPLATEADO CON NÍQUEL NEGRO

Algunas de las razones por las cuales los objetos se electro platean son las siguientes:

- Cambio de apariencia
- Mejora de la protección superficial a la oxidación
- Cambia algunas propiedades especiales en la superficie
- Cambiar algunas propiedades mecánicas o de ingeniería

No hay muchas distinciones entre estas categorías, y por supuesto estas categorías se superponen. Un depósito aplicado solamente por apariencia debe ser de alguna medida también para protección.

Algunos acabados son puramente decorativos. Muchos objetos que se usan en interiores, en un ambiente seco en donde el riesgo a la corrosión es leve, son acabados con pinturas de laca, recubrimientos de electroplateado solamente por razones de estética. Hay



Ilustración 2 Rines de carro, después de niquelados en negro

muchas aplicaciones para el electroplateado, algunas de ellas de más importancia, en las que ni la protección a la corrosión o apariencia decorativa son las razones para usar el acabado. (Véase la Ilustración 2)

3.2. MECANISMO DE ELECTRODEPOSICIÓN

El mecanismo de electrodeposición implica, en un primer paso, la reducción de un catión en la superficie del sustrato (ayudado por la aplicación de un potencial o corriente eléctrica), de modo que se forme un adatom (átomo que se deposita sobre una superficie cristalina), y su migración sobre la superficie a un sitio energéticamente favorable. Otros átomos del electro-depósito se agregan con el primero formando el núcleo de una nueva fase. El núcleo crece en forma paralela o perpendicular sobre la superficie (véase la Ecuación 1).

Cualitativamente el proceso es muy similar a la formación de un precipitado en una solución homogénea. La diferencia es en la estructura del precipitado, también como su formación, en una solución homogénea, se ve afectado por el grado de súper saturación y en electrodeposición, por el grado de sobre potencial [3-4].

3.3. NÍQUEL NEGRO

ALLBRITE BLACK 2000 es un reactivo electrolítico que comercializa la empresa BYCSA S.A. para la obtención de depósitos de níquel aleado de color negro característico, el cual

varía desde negro brillante hasta gris metálico que tiene un buen efecto decorativo y es resistente a la corrosión, dependiendo de la apariencia final del brillo y estado del material base. Por supuesto, existen otros métodos para obtener níquel negro que involucran diferentes reactivos y procedimientos, estos pueden revisarse en la literatura [5-6]. La formulación del baño recomendada por la empresa se encuentra en la Tabla 1 (Véase también el Anexo 1):

Tabla 1 Composición industrial para niquelado negro		
Componente	Cantidad	Unidad
ALLBRITE BLACK 2000 A	5 - 10	g/l
ALLBRITE BLACK 2000 B	80 - 120	cc/l
ALLBRITE BLACK 2000 C	180 - 240	g/l
ALLBRITE BLACK 2000 WA	1 - 3	cc/l

3.4. ESPESOR DE CAPA

Los principios de medición de los medidores de espesores de capas son el de la inducción magnética. Los medidores de espesores de capas y de pintura pueden emplearse en superficies de todo tipo de materiales metálicos (metal, hierro, aleaciones de metales no férricos). Los medidores de espesores de capas y de pintura están especialmente indicados para el control de calidad en procesos de anodización, cincado y galvanizado.

La cantidad de níquel que se deposita en el cátodo, es directamente proporcional al producto de la corriente y el tiempo, pudiendo ser calculado con la expresión

Ecuación 2
$$m = 1.095 \alpha I t$$

Donde:

- m Masa que se deposita
- α Razón de eficiencia de corriente
- I Corriente que fluye a través del tanque en Amperios
- t Tiempo durante el cual fluye la corriente en horas

La constante proporcional (1.095) en gramos por amperio hora es igual a M/nF , donde M es la masa atómica de níquel (58,69), n es el número de electrones en la reacción electroquímica, y F es la constante de Faraday, que es igual a 26.799 Ah (más comúnmente como 96,500 C).

La constante de proporcionalidad debe multiplicarse por la eficiencia actual del electrodo si se requieren valores precisos. La eficiencia en el ánodo para disoluciones de níquel, es casi siempre 100% en condiciones prácticas de electroplateado; esto es, $\alpha=1$ cuando se estima las pérdidas de peso en el ánodo.

La eficiencia en el cátodo de diferentes soluciones de plateado con níquel puede variar entre 90% y 97% y de acuerdo a esto, la eficiencia variara de 0,90 a 0,97. Una pequeña parte de la corriente se consume en la descarga de iones hidrogeno del agua. Esto reduce la eficiencia en el cátodo para deposición de níquel de 100% a aproximadamente 96% en electrodeposición de níquel.

Una expresión para calcular el espesor de níquel, S , en micrómetros, puede derivarse de la Ecuación 2 $m = 1.095 aIt$ con el producto de la densidad del depósito d (8.2908 g/cm^3) y el área superficial a ser electroplateada A , y multiplicarla por 10.000 para obtener el espesor en micrómetros.

Ecuación 3
$$S = \frac{m}{dA}(10.000) = \frac{109.5alt}{8.097A} = \frac{12.294alt}{A}$$

La densidad del depósito se calculó con los porcentajes aproximados de Níquel y Estaño

Ecuación 4
$$d = (0.6)(8.908) + (0.4)(7.365) = 8.2908 \frac{g}{cm^3}$$

La razón I/A es la densidad de corriente, y por esto la anterior expresión de la $S = \frac{m}{dA}(10.000) = \frac{109.5alt}{8.097A} = \frac{12.294alt}{A}$ muestra que el espesor de la capa depende de la densidad de corriente y el tiempo, mientras que la cantidad o masa de níquel que se deposita depende de la corriente y el tiempo [7].

4. METODOLOGÍA. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para poder cumplir con los objetivos del proyecto se hizo el montaje de la celda de niquelado negro, se tomaron datos experimentales y se desarrolló la ecuación que relaciona las variables del proceso de electrodeposición con níquel.

4.1. MONTAJE DE LA CELDA DE NIQUELADO NEGRO

El montaje de la celda de niquelado negro se desarrolló en el laboratorio de Ingeniería Química, utilizando la zona donde se encuentre el extractor de gases. Las piezas utilizadas eran de acero inoxidable 304, con unas dimensiones de 32 cm² (2 pulgadas de ancho por 2.5 de largo), funcionando como Cátodos. Se utilizó una pieza de las mismas dimensiones como Ánodo. El recipiente utilizado era de vidrio, con una fuente de tensión variable de 3-12 voltios y hasta 10 amperios de corriente continua.

4.2. DISEÑO DE EXPERIMENTO

El diseño de experimento se hizo con la asesoría de los estudiantes del curso de consultoría estadística del programa académico de estadística. La idea consistió en diseñar un experimento para la evaluación del comportamiento del proceso de electroplateado con Níquel Negro y analizar el efecto causado sobre el espesor de la capa. Se propuso un modelo experimental factorial 2^k , con $k=3$ (factores o variables de entrada).

- Número de Réplicas: Dos
- Variables de Entrada:
 - Tiempo de exposición,
 - Densidad de corriente y
 - temperatura del baño.

El objetivo era identificar el efecto de las variables de entrada (tiempo de exposición, densidad de corriente y temperatura del baño) sobre el espesor de la capa de níquel negro depositada en las piezas de acero inoxidable.

4.2.1. PROPUESTA METODOLÓGICA.

Para hacer el análisis de los efectos del tiempo de exposición, la densidad de corriente y la temperatura del baño sobre el espesor de la capa de recubrimiento de níquel negro en piezas de acero, se propuso un diseño experimental mediante un modelo factorial 2^3 realizando posteriormente el análisis de la varianza o test ANOVA.

- Variable Respuesta: Espesor promedio de la capa formada en la placa, calculada en micrómetros.
- Unidad Experimental: Piezas de acero de 32 cm^2

Los factores o variables del proceso se resumen en la Tabla 2, que muestra los seis puntos de tratamientos combinando los niveles que se evaluaron en cada factor.

Tabla 2 Factores y niveles del experimento			
Nivel	Tiempo de exposición	Densidad de la corriente	Temperatura
Bajo	1 minuto	0.5 A/dm^2	$45\text{ }^{\circ}\text{C}$
Alto	5 minutos	2.0 A/dm^2	$55\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.2.2. REACTIVOS PARA NÍQUEL NEGRO

La solución para llevar a cabo el proceso de níquel negro, de acuerdo con el fabricante, consiste en una mezcla de cuatro componentes que se llaman: ALLBRITE BLACK 2000 A, ALLBRITE BLACK 2000 B, ALLBRITE BLACK 2000 C y ALLBRITE BLACK 2000 WA. Estos compuestos están patentados y los comercializa la empresa BYCSA S.A¹.



¹ Fuente: <http://www.bycsasa.com/web/inicio.html>

ALLBRITE BLACK 2000 A es un polvo blanco soluble en agua en cuanto se agita, es el complejo de estaño, permite el aporte de metal y contribuye al aumento de la resistencia al rayado de la aleación (Ver la Ilustración 3). ALLBRITE BLACK 2000 B (Ver Ilustración 4 es un líquido verde claro, que se disuelve lentamente en la solución, es el complejo de níquel Permite el aporte de metal en forma soluble y contribuye a la obtención del color de la aleación. ALLBRITE BLACK 2000 C, es un polvo blanco que contiene las sales conductoras que permiten mejorar y uniformizar la eficacia en la deposición de la aleación. ALLBRITE BLACK 2000 WA, es un líquido claro, es el responsable de la homogeneidad del brillo del color gris-negro, evitando el manchado durante el secado; estos compuesto se muestran en la Ilustración respectivamente.

Estos reactivos se venden por kilo en bolsas y recipientes de plástico especial para este tipo de compuesto. En la Tabla 3 se presenta la relación de precios a noviembre de 2013.

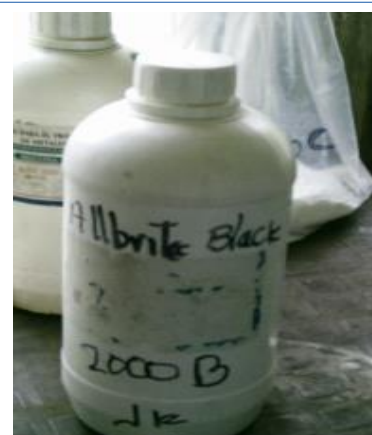


Ilustración 5 Compuestos ALLBRITE BLACK 2000 B



Ilustración 4 Compuesto ALLBRITE BLACK 2000 WA

Tabla 3 Precio por kilo de los compuestos ALLBRITE Black (Noviembre de 2013)	
Compuesto	Precio/kilo (pesos)
ALLBRITE 2000 A	\$ 166.000
ALLBRITE 2000 B	\$ 60.000
ALLBRITE 2000 C	\$ 40.930
ALLBRITE 2000 WA	\$ 36.520

4.3. EXPERIMENTOS REALIZADOS

4.3.1. REPLICA 1

Se procedió hacer la preparación de la solución utilizando las indicaciones recomendadas por la empresa BYCSA SA (Anexo 1). Se preparó una solución de 200 *ml* así:

Ecuación 5
$$200 \text{ ml} \left(\frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \right) = 0.2 \text{ l}$$

ALLBRITE BLACK 2000 C:

Ecuación 6
$$240 \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) 0.2 \text{ l} = 48 \text{ g}$$

ALLBRITE BLACK 2000 A:

Ecuación 7
$$10 \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) 0.2 \text{ l} = 2 \text{ g}$$

ALLBRITE BLACK 2000 B:

Ecuación 8
$$120 \left(\frac{\text{cc}}{\text{l}} \right) 0.2 \text{ l} = 24 \text{ g}$$

ALLBRITE BLACK 2000 WA:

Ecuación 9
$$3 \left(\frac{\text{cc}}{\text{l}} \right) 0.2 \text{ l} = 0.6 \text{ g}$$



Ilustración 6 Montaje de la Solución con Níquel Negro

Con la ayuda de la balanza analítica y una micropipeta se tomaron las cantidades necesarias y se fueron añadiendo al vaso de vidrio hasta preparar la solución como se muestra en la Ilustración 6. Para calentar el baño se utilizó la resistencia eléctrica de una plancha de calentamiento controlada por un sistema electrónico industrial (Véase el Anexo 2).

Las piezas que se utilizaron eran láminas

de acero inoxidable 304. Se les midió para verificar el área y se les tomó el peso inicial antes de llevar al proceso. Por otra parte, se utilizó una piezas de acero inoxidable de las mismas dimensiones como cátodos, conectada a la terminal negativa de la fuente y la pieza bajo tratamiento se utilizó como ánodo, conectada a la terminal positiva de la fuente. De esta manera se completa el



Ilustración 7 Celda conectada a la fuente DC

circuito eléctrico. El montaje completo se muestra en la Ilustración 7. Una vez preparada la



Ilustración 8 Medición del pH de la Solución

solución en el laboratorio se midió el pH, encontrándose que estaba en 8.3 que, de acuerdo con la recomendación del fabricante, debe estar entre 7.5 y 8.5 (Véase la Ilustración 8 y la ficha técnica en el Anexo 1). Las piezas utilizadas en el experimento fueron láminas de acero inoxidable de 2''x 2.5'' (5 pulg²) que equivalen a 32 cm² igual a 0.32 dm².

Por otra parte, dado que la densidad de corriente se define como la cantidad de corriente por unidad de área, es posible calcular la intensidad de corriente que se necesita para cada una de las densidades de corriente del experimento toda vez que el área permanecerá fija en 0.32 dm²):

Ecuación 10
$$\text{Densidad de Corriente} = \frac{\text{Corriente}}{\text{Area}}$$

Entonces:

Ecuación 11
$$D. \text{Corr.} = 2.0 = \frac{\text{Corriente}}{0.32} \Rightarrow \text{Corr} = 0.60 \text{ Amp.}$$

Ecuación 12
$$D. \text{Corr.} = 0.5 = \frac{\text{Corriente}}{0.32} \Rightarrow \text{Corr} = 0.16 \text{ Amp.}$$



Ilustración 9 Fuente de energía a 2.7 V y 0.63 A

Quiere decir que en las pruebas de la réplica 1 en las cuales la densidad de corriente debe ser de 2.0 A/dm^2 es necesario utilizar la fuente en 0,6 Amperios y cuando se requería una densidad de corriente de 0.5 A/dm^2 se utilizará la fuente ajustándola a 0.16 Amperios. En la Ilustración 9 se presenta la fuente y en la

Ilustración 10 se tiene la fotografía de las láminas en su estado inicial.

Después del proceso se puede observar claramente cómo se crea una capa de color negro brillante a medida que se fueron sometiendo al proceso en cuestión cada una de las piezas de acero inoxidable utilizadas en el experimento. La Ilustración 11 muestra la misma secuencia de las láminas pero ya sometidas al proceso. Su color ha cambiado

drásticamente.

Cabe anotar que tanto antes como después de los procesos de la réplica 1 se pesaron cada una de las láminas por medio de una balanza analítica, la cual se constató que tuviera cifras significativas hasta en una diezmilésima de gramo (10^{-4} g) tal y como

se registró en la fotografía de la Ilustración 12. Con estos datos se procedió a calcular la masa m depositada tomando en cuenta que este valor corresponde a la diferencia del peso entre la lámina antes y después del proceso.

Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Con la ayuda de la Ecuación 3, se calcularon de manera indirecta los espesores para cada una de las muestras. Se asumen iguales áreas para cada una de las piezas debido a su construcción (32 cm^2). Los resultados se presentan en la Tabla 4.

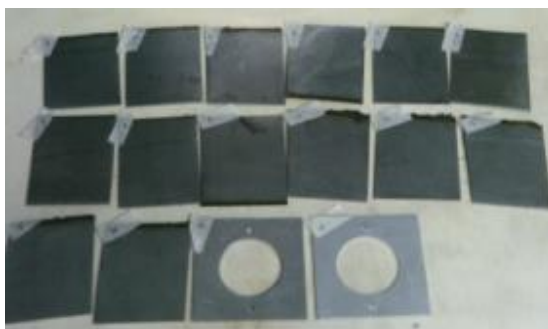


Ilustración 10 Láminas de Acero Inoxidable antes del proceso

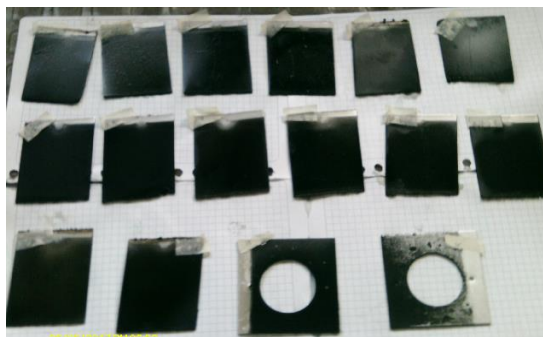


Ilustración 11 Láminas después del proceso

Tabla 4 Cálculo del peso de la electrodeposición. Réplica 1

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia (g)
1	31.4070	31.4877	0.0807
2	31.3813	31.5076	0.1263
3	30.8494	31.0955	0.2461
4	29.9790	30.1936	0.2146
5	30.5205	30.6328	0.1123
6	29.7240	29.8519	0.1279
7	11.9489	12.0124	0.0635
8	11.5018	11.6681	0.1663

Como se podrá observar, el peso ganado es diferente en cada una de las láminas debido a que el proceso utilizado en cada una de ellas tenía diferentes valores en las variables observadas de temperatura, densidad de corriente y tiempo. Estos aspectos se retomarán en el siguiente capítulo, pues son las variables que se utilizarán en el análisis de la varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos, es decir, en el espesor del recubrimiento depositado.

Así mismo, una vez conocida la incidencia de cada variable en los resultados del proceso (en este caso el espesor del recubrimiento) será posible establecer los controles para una producción industrial.

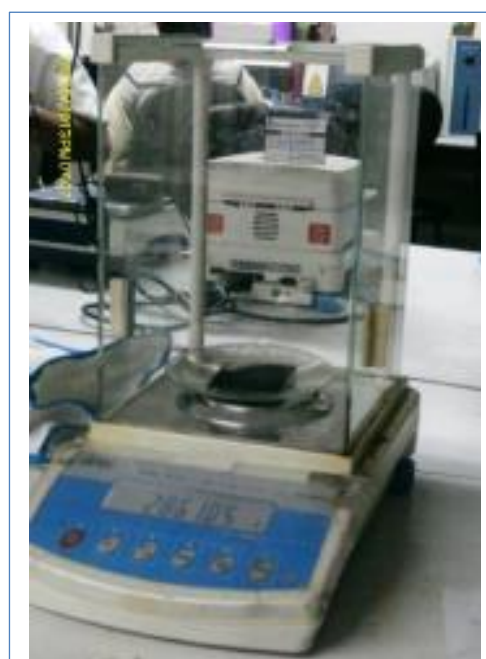


Ilustración 12 Balanza analítica con cifras significativas hasta milésimas de gramo

4.3.2. REPLICA 2

Para la segunda réplica, se preparó la solución de la misma forma que en la primera réplica y se siguió el mismo procedimiento anterior, es decir: Pesar las muestras, antes y después del proceso, y calcular su respectivo espesor de capa. Se utilizaron piezas con aproximadamente la misma área de 32 cm^2 y tomadas de la misma lámina metálica de acero inoxidable con la cual se fabricaron las piezas de la réplica 1.



Ilustración 14 Montaje para la Réplica 2

El montaje de la celda para la réplica 2 se muestra en la Ilustración 14. Las piezas de acero inoxidable utilizadas antes del proceso se muestran en la Ilustración 13 y una fotografía de las piezas después del proceso se muestran en la Ilustración 15. La mancha blanca que aparece en esta fotografía es debida al reflejo de la luz del flash al tomar la fotografía porque las piezas quedaron con muy alta reflexión. Cosa que no ocurrió en la fotografía antes del proceso, donde las piezas son mas opacas y su reflejo es mas difuso. Así, el brillo obtenido es muy bueno para el objetivo buscado. En realidad las

piezas quedan bien cubiertas por una capa negra brillante. Igual que en la réplica 1, cada muestra tiene un proceso diferente en cuanto a las tres variables estudiadas a saber: Temperatura, densidad de corriente y tiempo de proceso.

De la misma manera, se tomaron medidas del peso de cada muestra antes y después del proceso con el fin de estimar el espesor de la capa depositada en su superficie.



Ilustración 13 Piezas antes del proceso. Replica 2

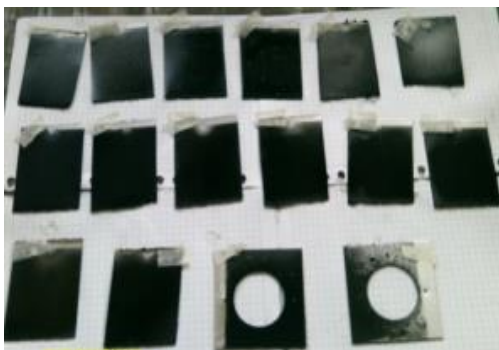


Ilustración 15 Piezas después del proceso. Réplica 2

Los resultados de estas mediciones de peso antes y después del proceso se presentan en la Tabla 5 en donde se puede observar que el peso del material depositado es diferente en cada muestra a pesar de tener la misma superficie y que este peso depende del proceso utilizado, como se pretenderá demostrar mas adelante en el presente trabajo.

Tabla 5 Cálculo del peso de la electrodeposición Réplica 2			
Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia (g)
1	30.4385	30.5278	0.0893
2	30.5961	30.7176	0.1215
3	30.1618	30.4046	0.2428
4	30.3096	30.5714	0.2618
5	30.2782	30.3628	0.0846
6	31.3243	31.4199	0.0956
7	12.0312	12.2471	0.2159
8	11.8571	11.9983	0.1412

Un resumen con las variables y los resultados de los experimentos realizados se presenta en la Tabla 6. De otra manera, esta tabla contiene los resultados del espesor de la capa depositada para cada réplica y con las tres variables acordadas para estudiar: densidad de corriente, tiempo del proceso y temperatura.

Tabla 6 Resultados del espesor calculado (μm) para cada tratamiento					
Muestra	Corriente (A/dm^2)	Tiempo (min)	Tem $^{\circ}\text{C}$	Espesor calculado (μm)	
				Réplica 1	Réplica 2
1	0,5	1	45	3.0	3.3
2	2,0	1	45	4.7	4.5
3	0,5	5	45	9.2	9.1
4	2,0	5	45	8.2	9.8
5	0,5	1	55	4.2	3.1
6	2,0	1	55	4.8	3.6
7	0,5	5	55	2.3	8.1
8	2,0	5	55	6.2	5.3

Por ejemplo, en la Muestra 1, Replica 1, de acuerdo con la Tabla 4 el material depositado pesó $m=0.0807$ gramos. Con la Ecuación 3 se calcula que el espesor mide $3.04 \mu\text{m}$

Ecuación 13
$$S = \frac{m}{dA} (10.000) = \frac{0.0807}{(8.2908)(32)} = 0.0003041 = 3.04 \mu\text{m}$$

Se observa que después de las 16 piezas el baño empieza a tornarse negro y si se intenta niquelar otras piezas estas no salen negras brillantes, es decir que el baño va perdiendo sus

propiedades debido a que se van agotando los componentes a depositar, en especial el níquel y el óxido de estaño.

5. VERIFICACION DEL ELECTRODEPOSITO α -Ni Sn

5.1. ANÁLISIS CUALITATIVO

Después de un mes de culminado el experimento se observaron las piezas para ver si continuaban con el mismo color negro brillante que tenían inicialmente, se estableció un criterio subjetivo como adherencia buena, regular o mala así:

Buena: La superficie se encuentra toda recubierta por una capa negra brillante y resistente al rayado.

Regular: La superficie tiene zonas en la que no hay capa negra brillante, en la capa adherida se observa resistencia al rayado.

Mala: Hay demasiadas zonas de la placa que no tiene depósito, como si se hubiera desprendido.

La mala adherencia se debe a que las piezas deben primero desengrasarse, con un desengrasante industrial, luego pasar por un proceso de decapado con hidróxido de sodio y además se le debe aplicar una laca al final del proceso para contribuir a la fijación del depósito [8, 9]. En la Tabla 7 se presentan estos resultados.

Tabla 7 Adherencia observada después de un mes			
Replica 1		Replica 2	
Muestra	Adherencia	Muestra	Adherencia
1	Regular	1	Regular
2	Regular	2	Regular
3	Buena	3	Buena
4	Buena	4	Buena
5	Regular	5	Regular
6	Regular	6	Regular
7	Mala	7	Regular
8	Regular	8	Mala

A este tipo de recubrimientos se le ha hecho otra clase de estudios orientados a relacionar otras variables del proceso como la velocidad de agitación y el pH de la solución, tomando

como variable de salida las características del recubrimiento, principalmente su espesor y durabilidad. En estos estudios, las muestras son sometidas a un proceso de caracterización química y de composición de fase utilizando por una parte la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (Ver el anexo 3) y por otra parte, la técnica de Difracción de los rayos X (Ver el anexo 4), pues es una forma eficaz de estudiar la microestructura del depósito. En el presente trabajo se hicieron los análisis anteriores, con el objetivo de servir de complemento a estudios posteriores en este tema [12, 13, 14].

5.2. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel



Ilustración 16 Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido, UV.

que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la

muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra se pueden examinar a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente, se barre la muestra con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Por medio de un detector se mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones proyectadas como una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm o 10^{-9} m), dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de

electrones, las lentes por electroimanes y las muestras deben ser conductoras. En caso contrario se hacen conductoras metalizando su superficie².

La Universidad del Valle tiene un LABORATORIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (Véase la Ilustración 16) el cual, por la suma de \$150.000.00 toma fotografías electrónicas hasta de 4 nm de resolución. Además, es capaz de obtener la composición del material superficial por medio de un espectrógrafo de Rayos X incorporado. Para el presente estudio se tomaron ocho (8) fotografías, de las cuales se explican dos a continuación y el resto, se encuentran en el Anexo 3. En los resultados de microscopia electrónica de barrido correspondiente a la primera fotografía la cual tiene un aumento de 250X y una profundidad de campo de 200 µm representada en la Ilustración 17 se pueden observar el depósitos de color negro, se observan grietas, y en Spectrum 2 se observa un punto defectuoso por una impureza en la superficie del metal y que no hay uniformidad en la microestructura. El segundo resultado de la

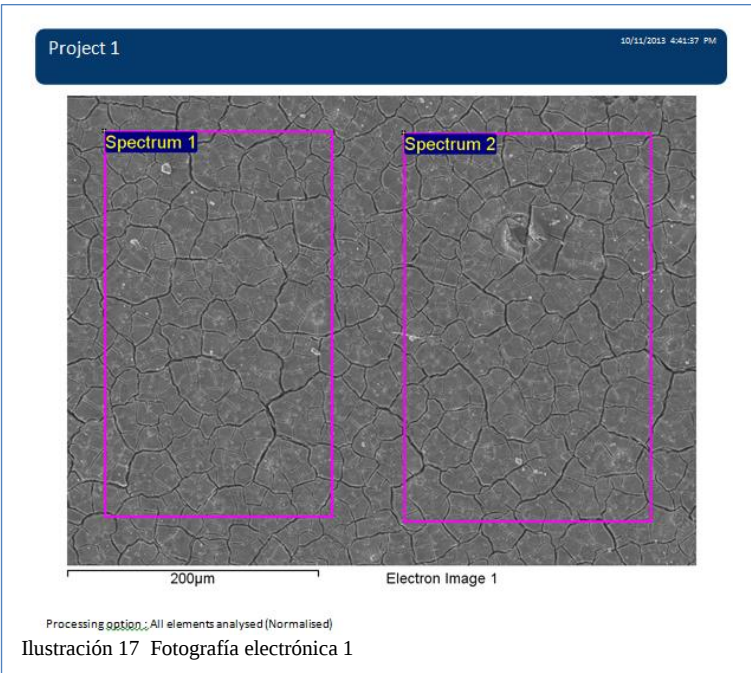


Ilustración 17 Fotografía electrónica 1

incorporado. Para el presente estudio se tomaron ocho (8) fotografías, de las cuales se explican dos a continuación y el resto, se encuentran en el Anexo 3. En los resultados de microscopia electrónica de barrido correspondiente a la primera fotografía la cual tiene un aumento de 250X y una profundidad de campo de 200 µm representada en la Ilustración 17

se pueden observar el depósitos de color negro, se observan grietas, y en Spectrum 2 se observa un punto defectuoso por una impureza en la superficie del metal y que no hay uniformidad en la microestructura. El segundo resultado de la

Spectrum	In stats.	O	P	S	K	Ni	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	44.72	6.66		6.76	33.45	8.40	100.00
Spectrum 2	Yes	45.02	6.43	0.71	7.04	32.55	8.24	100.00
Max.		45.02	6.66	0.71	7.04	33.45	8.40	
Min.		44.72	6.43	0.71	6.76	32.55	8.24	

Ilustración 18 Composición regiones 1 y 2 de la Fotografía 1

microscopía electrónica es la composición. Para este caso, se anexa la Ilustración 18 la fue programada para analizar contenido de Oxígeno, Fosforo, Azufre, Potasio, Níquel y Zinc.

² Fuente: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope

Así pues, se observa que el espectro en peso de la zona 1 contiene 44.72% de oxígeno, 6.66% de Fósforo, 0.00% de azufre, 6.76% de Potasio, 33.45% de Níquel y 8.40% de Estaño.

La zona 2 tiene un espectro parecido: 45.02% de oxígeno, 6.43% de Fósforo, 0.71% de azufre, 7.04% de Potasio, 32.55% de Níquel y 8.24% de Estaño.

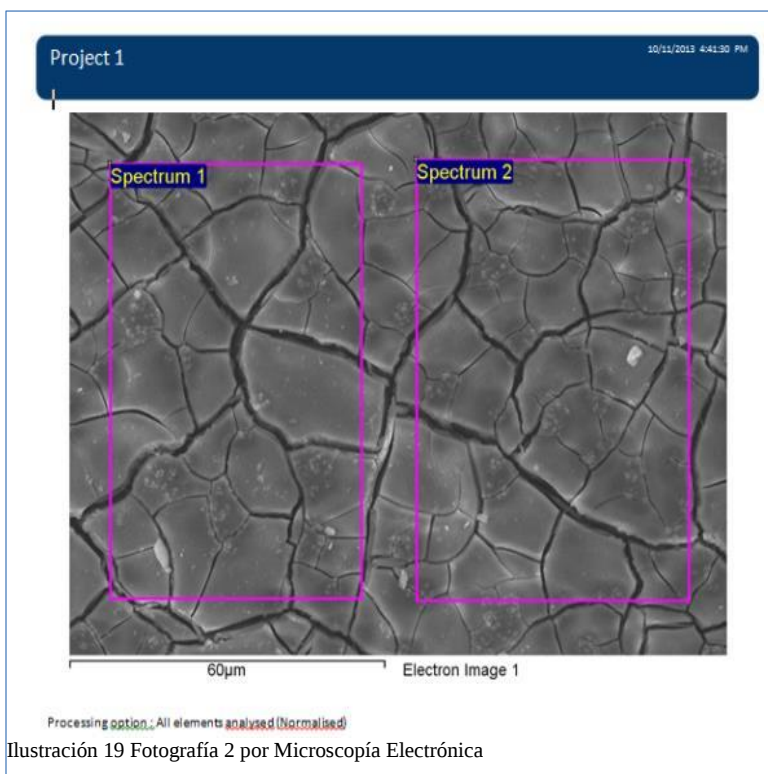


Ilustración 19 Fotografía 2 por Microscopía Electrónica

Queda comprobado que el depósito superficial está formado fundamentalmente por Oxígeno, Níquel y Estaño.

En la Ilustración 19, correspondiente a la segunda fotografía de la misma muestra pero reduciendo la profundidad de campo a 60 µm, es decir que tiene más aumento (850X), se observa también unas grietas mas

Spectrum	In stats.	O	P	S	K	Ca	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	45.35	8.00	0.82	5.83	0.95	1.63	37.41	100.00
Spectrum 2	Yes	45.58	8.62		6.40			39.40	100.00
Max.		45.58	8.62	0.82	6.40	0.95	1.63	39.40	
Min.		45.35	8.00	0.82	5.83	0.95	1.63	37.41	

Inca

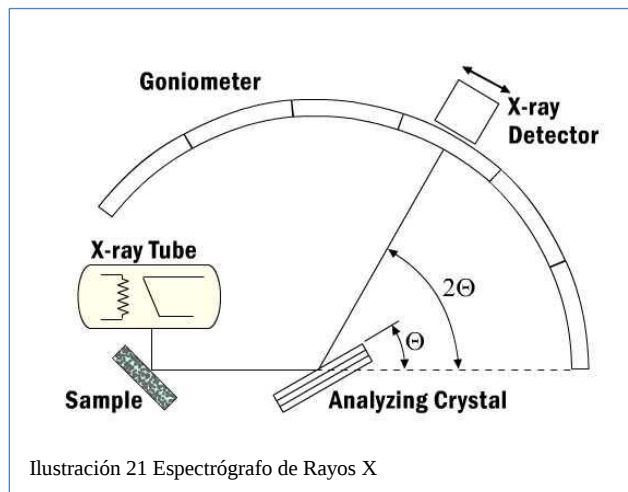
Ilustración 20 Composiciones de las zonas 1 y 2 Foto 2

grandes que definen granos grandes compuestos por granos mas pequeños, conformando un recubrimiento completamente resquebrajado. La zona 1 de esta muestra, según la Ilustración 20, tiene una composición parecida: 45.35 % de oxígeno, 8.00% de Fósforo, 0.82% de azufre, 5.83% de Potasio, 0.95% de Calcio (impureza), 1.63% Hierro (proveniente del raspado profundo) y 37.41 de Níquel. En tanto que la zona 2 arrojó la siguiente composición: 45.58% de oxígeno, 8.62% de Fósforo, 0.00% de azufre, 6.40% de

Potasio, 0.00% de Calcio (impureza), 0.00% Hierro, 39.40 de Níquel. Otras impurezas que aparecieron fueron Cloro y molibdeno. El oxígeno que se observa puede ser por la presencia de aire en el momento de hacer la prueba y por la presencia del Óxido de Zinc (ZnO_2) en el depósito. Esto lo corrobora el siguiente análisis:

5.3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Un espectrógrafo de rayos X se compone de una fuente de alimentación de alta tensión (50 kV o 100 KV) para alimentar un tubo de rayos X de banda ancha, por lo general con un ánodo de tungsteno y una ventana de berilio, como se muestra en la Ilustración 21. Los rayos X se enfocan en la muestra, la cual se



encuentra sobre un soporte. Por otra parte, el elemento dispersante es un cristal simple del cual se puede calcular la distancia d (Véase la Ilustración 22) montado sobre un goniómetro o sobre una placa rotatoria que permite la variación y determinación precisa del ángulo θ entre la cara del cristal y el haz incidente colimado. A partir la **ecuación de Bragg** (véase la Ecuación 14) es evidente que a cualquier ángulo elegido con el goniómetro, sólo se difractan unas pocas longitudes de onda. Para obtener un espectro, es necesario que cuando el cristal rota un ángulo θ el detector se mueva simultáneamente un ángulo 2θ . Para ello, el colimador de la salida del haz y el detector deben estar montados en una segunda placa que gire a una velocidad el doble de la primera.

Ecuación 14
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{nh,nk,nl}$$
 siendo n un número entero

Puesto que la atmósfera absorbe las longitudes de onda mas largas de los rayos X, es necesario trabajar en un flujo continuo de helio o haciendo vacío. Además, en un analizador por difracción de los rayos X equipado con un cristal plano la pérdida de intensidad es alta, ya que el 99% de la radiación es suficientemente divergente como para ser absorbida en los

colimadores. Se puede obtener un aumento de las intensidades utilizando una superficie de cristal curvada que permita no sólo difractar sino también enfocar el haz divergente desde la fuente hacia la salida del colimador.

Las líneas de rayos X más importante analíticamente están en la región entre 0.1 y 10 Å aproximadamente. Sin embargo, ningún cristal simple dispersa satisfactoriamente la radiación en todo este intervalo. Consecuentemente, el analizador por difracción de los rayos X debe tener al menos dos cristales

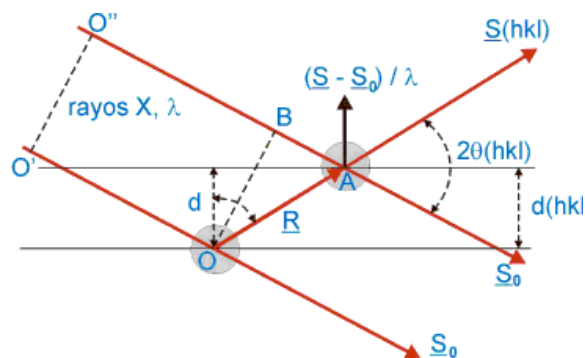


Ilustración 22 Estructura cristalina en máxima difracción

intercambiables. El intervalo de longitud de onda útil de un cristal se determina por la distancia entre los planos del mismo d (Véase la Ilustración 22) y los problemas asociados con la detección de la radiación cuando 2θ se acerca a 0° o 180° . Para $2\theta < 10^\circ$, la cantidad de radiación policromática dispersada por la superficie es prohibitivamente elevada, mientras que para $2\theta > 160^\circ$, la localización de la fuente impide la colocación del detector a este ángulo. El valor d debe ser lo suficientemente pequeño para permitir que el valor del ángulo 2θ sea mayor que aproximadamente 8° , aun cuando se utilice la longitud de onda más corta; de otra manera se requerirán cristales analizadores excesivamente grandes para impedir que el haz incidente alcance al detector. Un espaciamiento d pequeño también es favorable para producir mayor dispersión ($\delta\theta/\delta\lambda$) en los espectros, como se puede ver en la primera derivada de la ecuación de Bragg.

Por otra parte, los valores pequeños de d imponen un límite superior al intervalo de longitudes de onda que pueden analizarse, ya que cuando $\lambda = 2d$ el ángulo 2θ alcanza 180° . En consecuencia, para longitudes de onda mayores se deben seleccionar cristales analizadores con mayor espaciamiento d . Frecuentemente se usan cristales de Topacio, cloruro de sodio o fluoruro de litio.

Así pues, el espectro continuo emitido por el tubo irradia la muestra y excita las líneas características espectrales de rayos X en la muestra. Cada uno de los 92 elementos de la

tabla periódica emiten un espectro característico. A diferencia del espectro óptico, el espectro de rayos X es muy simple. La línea más fuerte, por lo general la línea K- α y a veces la línea L- α son suficientes para identificar el elemento. La existencia de una línea particular, revela la existencia de un elemento y la intensidad es proporcional a la cantidad del elemento en particular en la muestra.

Con un detector sensible a los rayos X se mide individualmente la radiación en cada ángulo. Esto se hace conociendo además el tiempo de exposición. Estas mediciones se pueden graficar en un plano x-y. Los rayos X característicos salen en ángulos específicos y desde la posición angular de cada línea espectral de rayos X se conoce y se registra haciendo fácil encontrar la composición de la muestra tanto el tipo de material como la cantidad en que se encuentra.

Las aplicaciones principales de este método son la identificación de compuestos sólidos a partir de muestras tan pequeñas como de 0.1 mg, identifica el tamaño de los cristales, cambios de fase y cristalinidad. Las ventajas de un análisis cualitativo es su alta especificidad para sólidos cristalinos. Puede distinguir isómeros y diferentes estructuras hidratadas. Además las líneas del espectro son específicas para cada compuesto. Existe una organización conocida como THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA³ (ICDD por sus siglas en inglés) que ha unificado una poderosa base de datos internacional que recolecta, edita y publica datos para la identificación de materiales cristalino y tiene un costo aproximado de USD \$ 8.500 para el 2013. Una limitación del método es que la detección y la sensibilidad son dependientes de la cristalinidad y del tamaño de los cristales. Por otra parte, solo es aplicable a sólidos y polímeros cristalinos.

La preparación de las muestras para los especímenes analizados consistió en raspar la superficie de cada muestra: una antes del tratamiento y otra después del tratamiento, obteniendo en cada caso un polvo fino homogéneo. Cada una de ellas se montó en el equipo, de manera que los pequeños cristales estuvieran orientados en todas las direcciones posibles. De esta manera, un número significativo estará orientado para que cumpla la condición de Bragg para la reflexión. Cada muestra se colocó directamente en el haz (teniendo precaución de no dar una orientación preferente a los cristales).

³ Fuente: <http://www.icdd.com/>

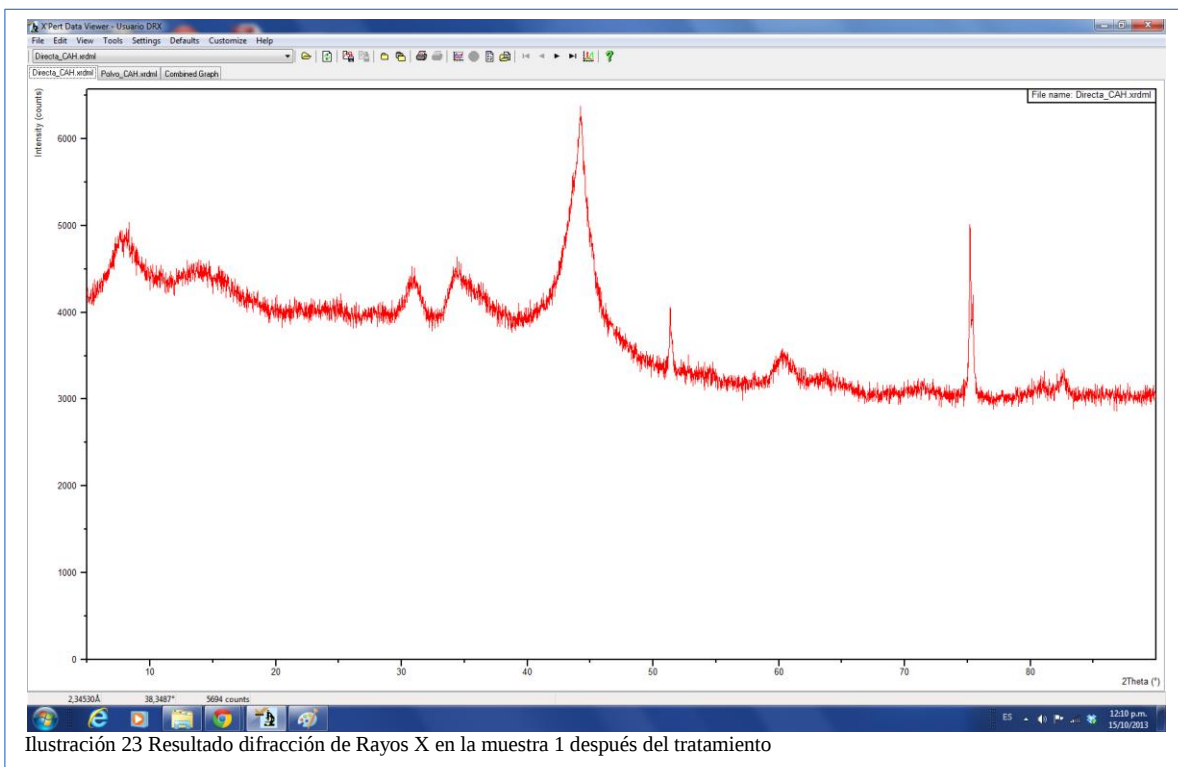


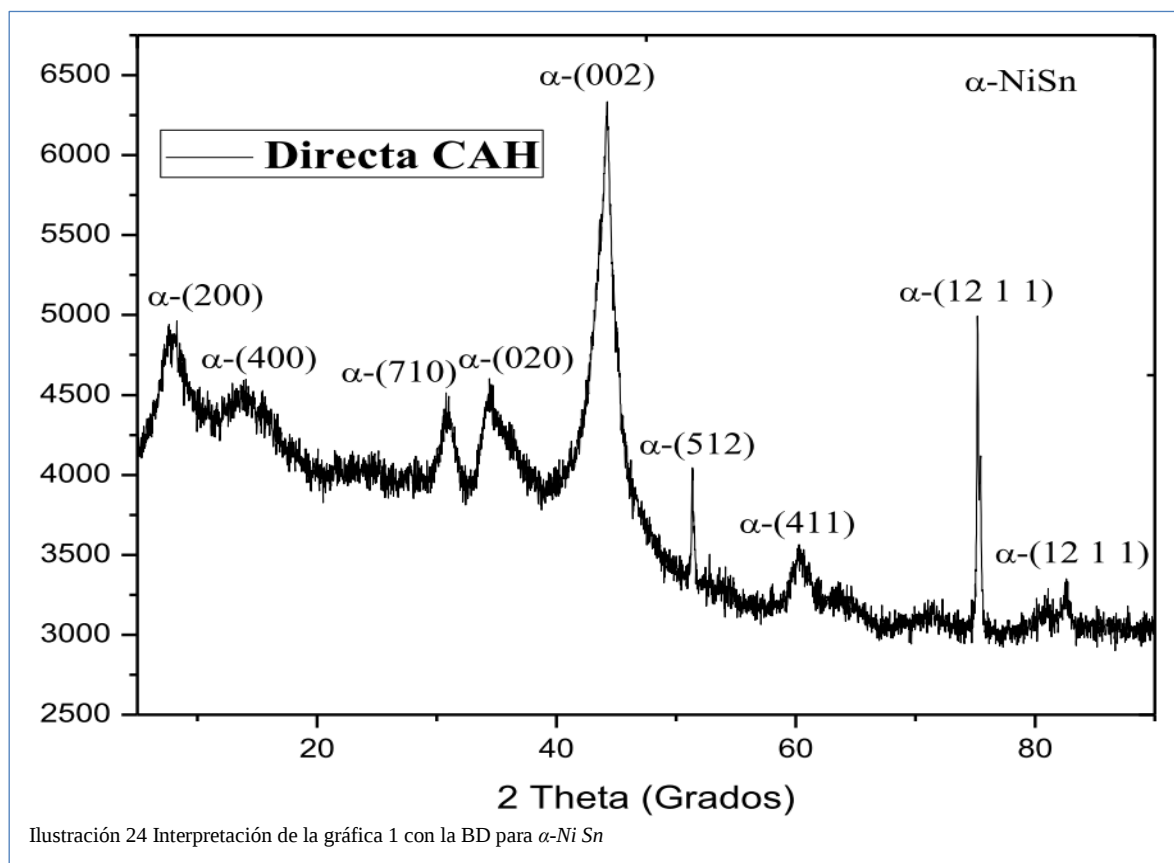
Ilustración 23 Resultado difracción de Rayos X en la muestra 1 después del tratamiento

La identificación del especimen a partir de su figura de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina con el aparato y de él el espaciado d entre un grupo particular de planos. Esta distancia d se calcula fácilmente para una longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido con la ayuda de la ecuación de Bragg.

Las intensidades de línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos. Si se desea únicamente identificar una muestra pulverizada, puede compararse su patrón de difracción con los diagramas de sustancias conocidas hasta obtener el mejor ajuste. Es posible comparar los valores d calculados a partir del diagrama de difracción de la muestra con los valores de sustancias conocidas contenidas en una BASE DE DATOS⁴ bien sea analógica o digital, con las imágenes de las tarjetas del archivo de datos de rayos X para muestras en polvo. Para las sustancias listadas se dispone de un índice de acceso.

⁴ Fuente: **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**. BD Suministrada por el Director del Proyecto

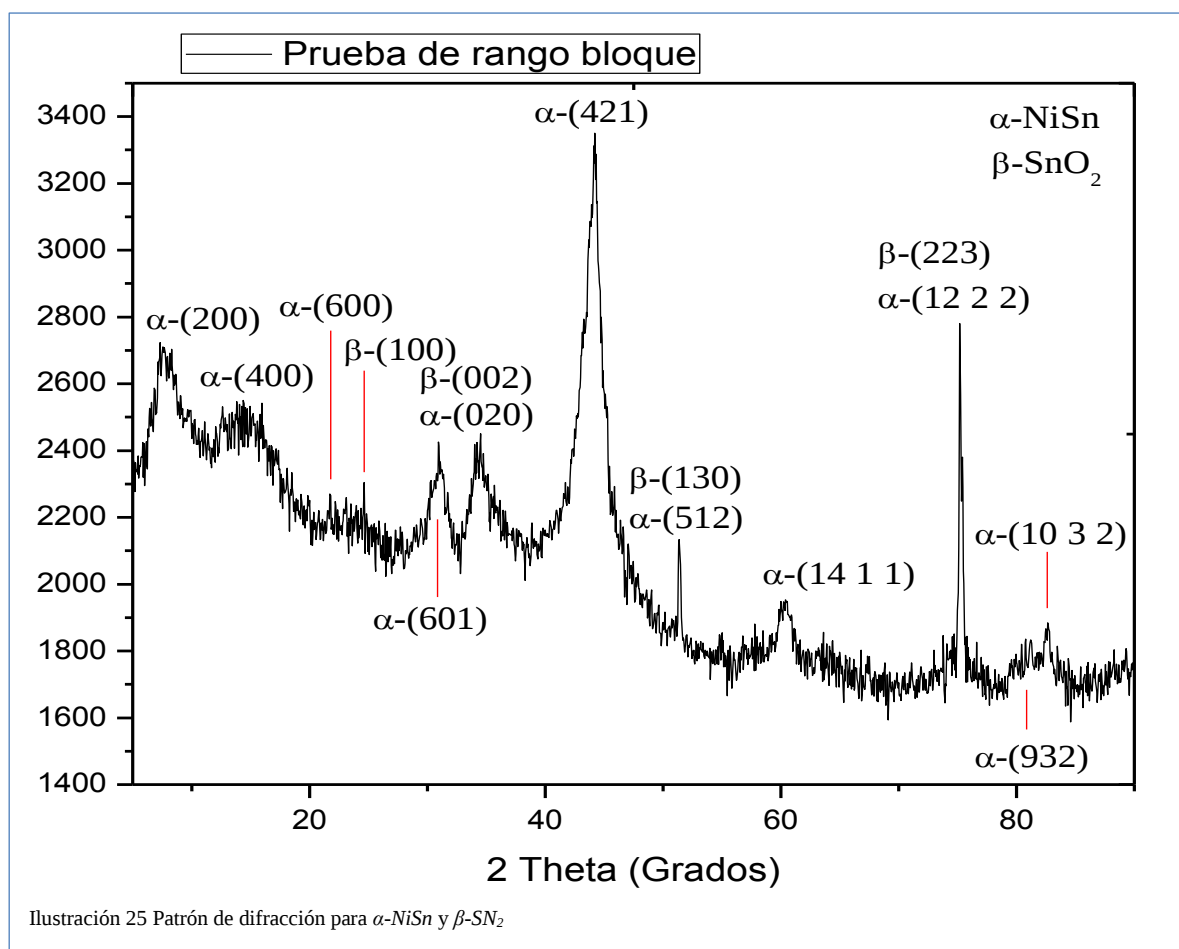
El sistema de catalogación mas utilizado para clasificar las diferentes sustancias lista las tres reflexiones más intensas como forma primaria de clasificación.



Para utilizar el archivo con fines de identificación de una muestra monocomponente, se debe observar primeramente el valor d correspondiente a la reflexión más intensa de la muestra y buscarlo en el archivo. Es muy probable que exista más de un componente que coincida con ese valor primario, por lo que será necesario comparar los valores de las siguientes líneas decrecientes en intensidad. Finalmente se comparan las tarjetas de los archivos involucrados. Un ajuste o cotejo correcto requiere que coincidan todas las líneas, observadas de la muestra y las del archivo. Si la muestra observada corresponde a una mezcla, se deben identificar individualmente cada componente de la misma.

Inicialmente se tratan los valores d obtenidos como si correspondieran a un compuesto puro. Después de que se ha logrado un ajuste satisfactorio para uno de los componentes, se omiten todas las líneas del compuesto identificado, y las intensidades de las líneas restantes

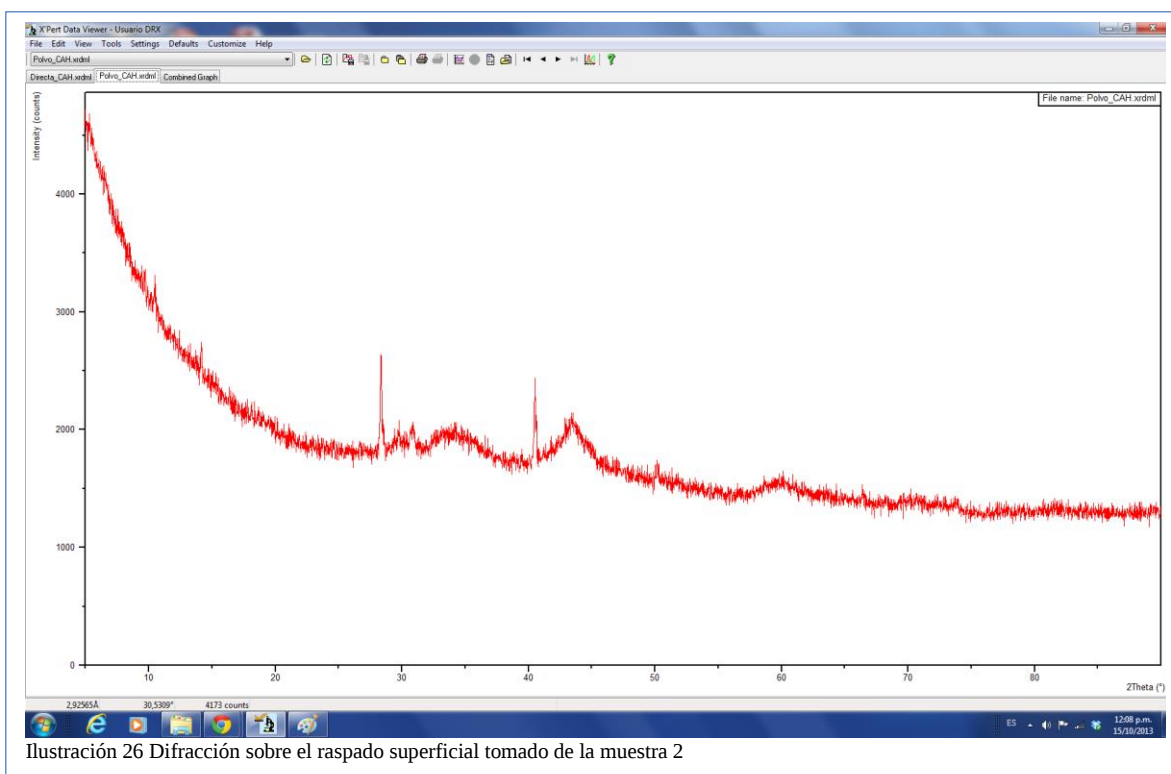
se reclasifican asignando 100 a la línea de máxima intensidad entre ellas; luego se repite el procedimiento inicial.



La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para identificar las diferentes fases cristalinas contenidas en un material. En ocasiones éste es el único medio disponible para determinar cuál de las diferentes fases polimórficas se encuentra preseas en una muestra (por ejemplo, carbón, como grafito o como diamante).

Con la difracción de rayos X pueden determinarse fácilmente óxidos como FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 o materiales presentes en mezclas de $KBr + NaCl$, $KCl + NaBr$ o bien la mezcla de las cuatro sustancias mientras que el análisis químico mostraría únicamente los iones presentes sin indicar su estado de combinación química. Otra posibilidad de la difracción se encuentra en la identificación de las diferentes formas de hidratación de una muestra.

Análisis cuantitativo: La difracción de rayos X puede adaptarse para obtener información cuantitativa, ya que las intensidades de los picos de difracción de un compuesto presente en una mezcla son proporcionales a la fracción de ese material en la misma. Sin embargo, el comparar directamente la intensidad de un pico de difracción con el patrón obtenido para la mezcla presenta sus dificultades. Frecuentemente es necesario realizar correcciones que incluyan las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto a determinar y la matriz. Se deben evitar aquellas orientaciones preferenciales y el uso de estándares internos ayuda pero no elimina completamente todas las dificultades analíticas.



Pasando a la interpretación del trabajo en cuestión, En la Ilustración 23 se puede ver el resultado de la difracción de rayos X directamente sobre la muestra 1 después del tratamiento.

Al comparar la gráfica con la BASE DE DATOS, como se observa en la Ilustración 24 resulta una identificación positiva para compuestos (α -Ni Sn) y se observa una señal dominante que es equivalente a cristales muy pequeños.

Tomando otra gráfica superpuesta, se observa en la Ilustración 25 que un patrón combinado de α -Ni Sn y β -Sn₂ parece funcionar mejor. Los datos extractados son: Fase NiSn; Patrón de difracción: **03-065-1334**. Sistema cristalino: Ortorrómbico; grupo espacial: pbam; Valores del patrón de difracción:

a (Å):	24.4520
b (Å):	5.2000
c (Å):	4.0910
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Fase SnO₂; Patrón de difracción: **00-029-1484**; Sistema cristalino: ortorrómbico; grupo espacial: p212121; Valores del patrón de difracción:

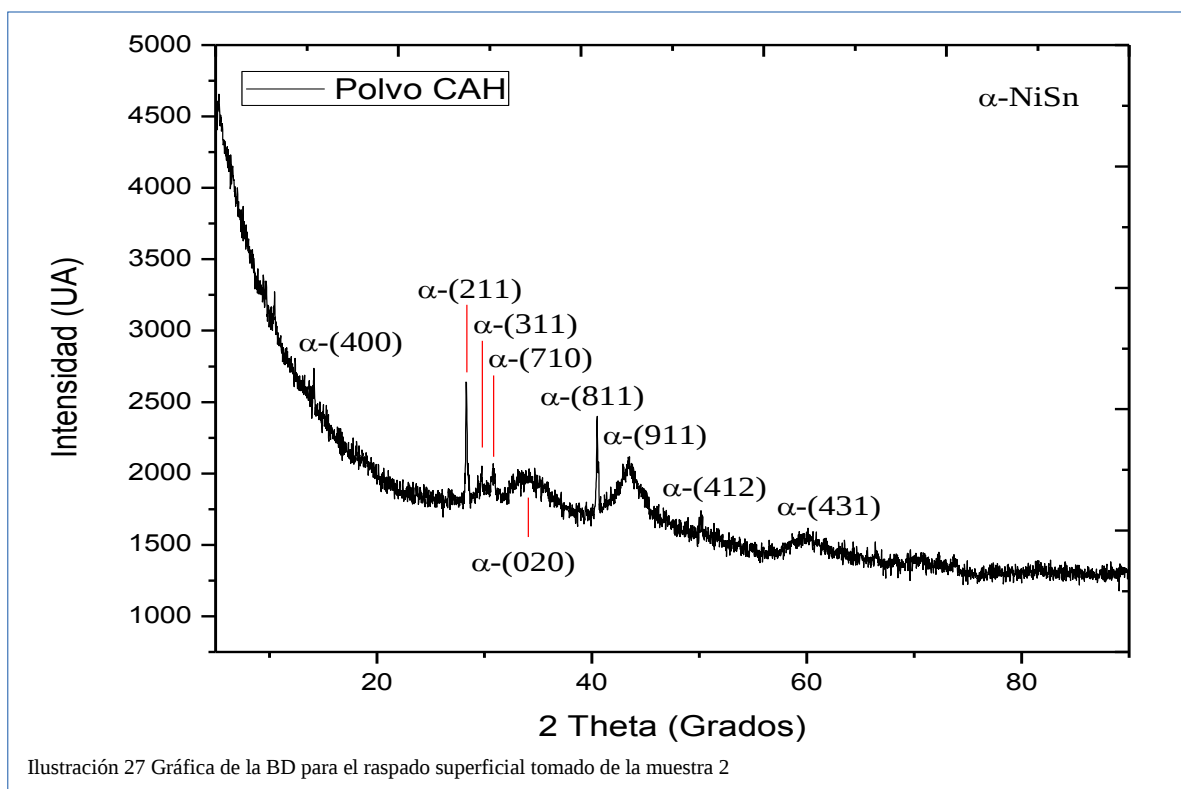
a (Å):	4.7140
b (Å):	5.7270
c (Å):	5.2140
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Analizando una segunda muestra, tal y como se observa en la Ilustración 26, la mera gráfica extraída del difractómetro, no dice nada. Pero al buscar una imagen parecida en la BD se encuentra el resultado de la Ilustración 27 que arroja nuevamente una identificación positiva para compuestos (α -NiSn).

De la Base de Datos de Difracción se extrae la siguiente información: Fase Ni Sn; Patrón de difracción: **03-065-1334**; Grupo espacial: ortorrómbico; grupo espacial: Pbam; Valores del patrón de difracción:

a (Å):	24.4520
b (Å):	5.2000
c (Å):	4.0910
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Queda comprobada la presencia de α -NiSn y β -SnO₂ en la capa electrodepositada por el método de la difracción de los Rayos X.



Al final de este proyecto se presentan **recomendaciones** para hacer un análisis más detallado en un trabajo futuro en el que se debe estudiar la parte del cristal en su morfología, espesor, luminosidad y otras variables.

5.4. DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA $Ni-Sn$

En termodinámica y ciencia de materiales se denomina diagrama de fase a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia de un sistema, en función de variables elegidas para facilitar su estudio.

Cuando en una de estas representaciones todas las fases corresponden a estados de agregación diferentes se suele denominar diagrama de cambio de estado. En ciencia de materiales se utilizan ampliamente los diagramas de fase binarios, mientras que en termodinámica se emplean sobre todo los diagramas de fase de una sustancia pura.

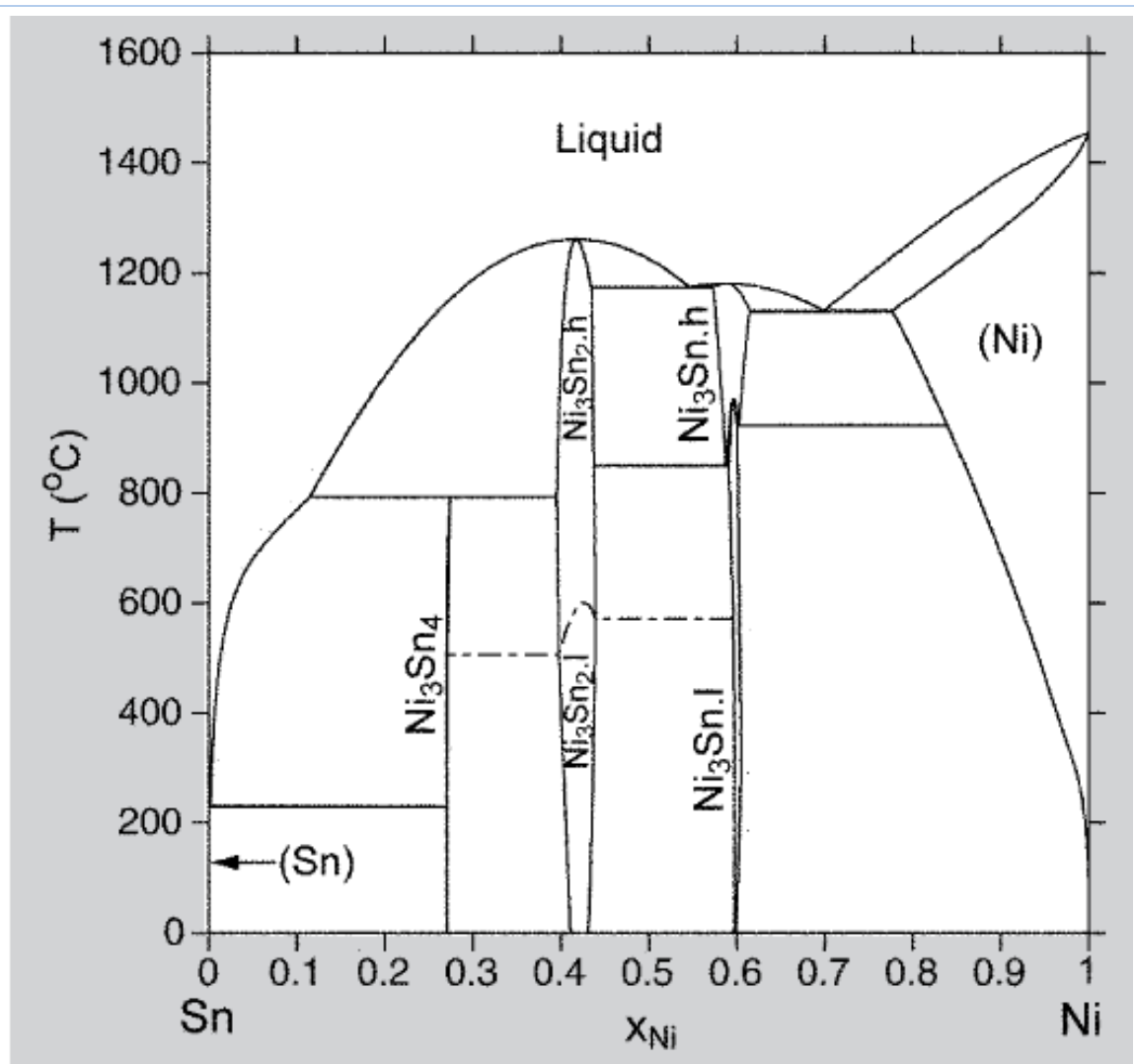


Ilustración 28 Diagrama de fase. Sistema NiSn

Cuando aparecen varias sustancias, la representación de los cambios de fase puede ser más compleja. Un caso particular, el más sencillo, corresponde a los **diagramas de fase binarios**. Ahora las variables a tener en cuenta son la temperatura y la concentración, normalmente en masa. En un diagrama binario pueden aparecer las siguientes regiones:

- Sólido puro o solución sólida
- Mezcla de soluciones sólidas (eutéctica, eutectoide, peritética, peritectoide)
- Mezcla sólido - líquido

- Únicamente líquido, ya sea mezcla de líquidos inmiscibles (emulsión), ya sea un líquido completamente homogéneo.
- Mezcla líquido - gas
- Gas (se considera siempre homogéneo, trabajando con pocas variaciones de altitud).

Hay punto y líneas en estos diagramas importantes para su caracterización tales como:

- Línea de líquidus, por encima de la cual solo existen fases líquidas.
- Línea de sólidos, por debajo de la cual solo existen fases sólidas.
- Línea eutéctica y eutectoide. Son líneas horizontales (isotermas) en las que tienen lugar transformaciones eutécticas y eutectoides, respectivamente.
- Línea de solvus, indica las temperaturas para las cuales una solución sólida (α) de A y B deja de ser soluble para transformarse en (α)+ sustancia pura (A ó B).
- Concentraciones definidas, en las que ocurren transformaciones a temperatura constante:
 - Eutéctica
 - Eutectoide
 - Peritética
 - Peritectoide
 - Monotética
 - Sintética

Sistema Binario NiSn: En la Ilustración 28 se presenta el diagrama de fase para el sistema binario NiSn en el cual se puede notar que la línea de liquidus aparece a los 200 °C para el estaño puro. El compuesto Ni_3Sn_4 cambia esta propiedad y la línea de liquidus se eleva hasta los 800 °C. Compuestos como el Ni_3Sn_2 elevan esta propiedad a los 1300 °C.

Líneas eutéctica y eutectoides aparecen a temperaturas de 220 °C para el Sn puro, en tanto que a los 800 °C aparece para el Ni_3Sn_4

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para alcanzar el objetivo de analizar los efectos de las variables de entrada (tiempo de exposición, densidad de corriente y temperatura del baño), sobre el espesor del recubrimiento de níquel negro en piezas de acero inoxidable, el diseño experimental factorial propuesto 2^3 , donde k representa el número de factores a emplear (tres variables de entrada), el modelo tiene la siguiente ecuación:

Ecuación 15
$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \alpha_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\alpha)_{ik} + (\beta\alpha)_{jk} + \varepsilon_{ijklm} \quad \text{para } i=1,2; j=1,2; k=1,2;$$

Donde:

Y_{ijk} = Espesor del recubrimiento en la pieza Y_{ijk} que fue sometida al efecto del nivel i -ésimo del tiempo de exposición y el j -ésimo nivel de la densidad de corriente y el k -ésimo nivel de la temperatura.

μ = Representa la media general del espesor sin la influencia de ningún factor.

τ_i = Efecto del **tiempo de exposición** al nivel i

β_j = Efecto de la **densidad de corriente** al nivel j

α_k = Efecto de la **temperatura** al nivel k

$\tau\beta_{ij}$ = Representa el efecto de **interacción** en la combinación ij del tiempo de exposición y la densidad de la corriente

$\tau\alpha_{ik}$ = Representa el efecto de **interacción** en la combinación ik del tiempo de exposición y la temperatura

$\beta\alpha_{jk}$ = Representa el efecto de **interacción** en la combinación jk de la densidad de la corriente y la temperatura

ε_{ijklm} = Es el **error aleatorio** que supone sigue una distribución normal con media cero y varianza constante σ^2 .

Se realiza un análisis descriptivo y posteriormente se realiza el análisis de varianza, además del ajuste del modelo 2^3

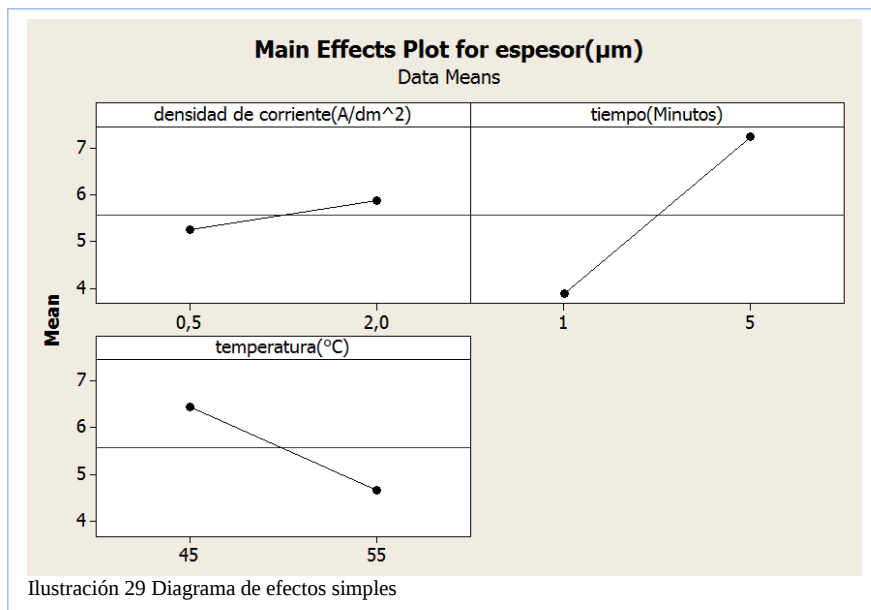
6.1. ANÁLISIS DESCRIPTIVO

Se presentan las gráficas que ayudan a visualizar los efectos de cada uno de los factores y en conjunto entre los mismos mediante el diagrama de efectos y figuras de interacción

6.1.1. DIAGRAMA DE EFECTOS⁵

El diagrama de efectos es una representación gráfica que tiene como objetivo comparar las magnitudes de los efectos que tiene cada factor individualmente hacia la variable de respuesta. Para la generación de esta figura se dibuja una línea horizontal que representa el promedio global, luego se traza líneas verticales que muestran el promedio condicional para los niveles alto y bajo de cada factor.

Como se puede evidenciar en la Ilustración 29 el **factor tiempo de exposición** tiene un fuerte efecto hacia el espesor del niquelado negro, en comparación con la **tempe-**



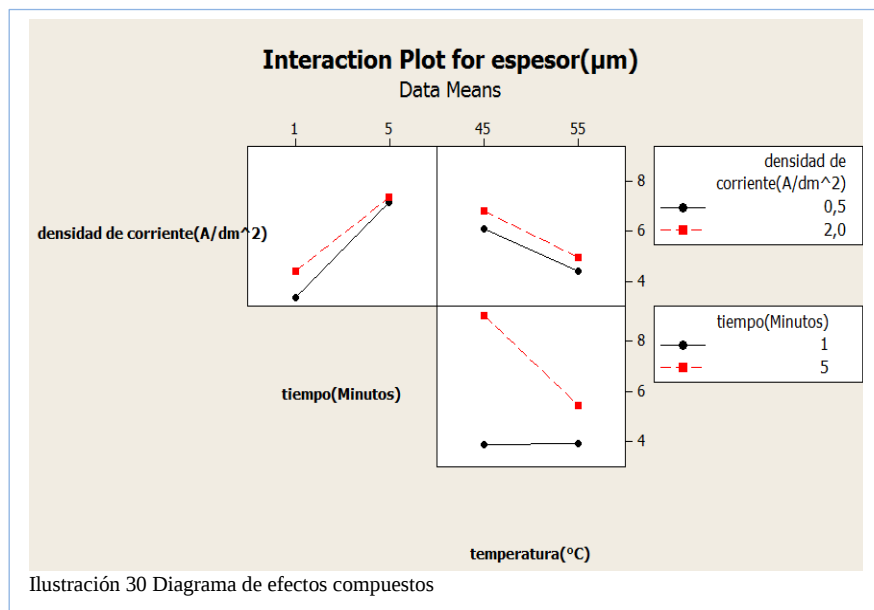
ratura y la **densidad de corriente** las cuales tienen un efecto más leve. Por tanto, esta será una variable clave a controlar en el proceso.

Por otra parte se puede observar que con un nivel bajo (45°C) de la temperatura se obtiene mejores resultados que con el nivel alto (55°C).

⁵ Fuente: Software MINITAB 16

6.1.2. FIGURAS DE INTERACCIÓN

A continuación se muestran las figuras de interacción, como su nombre lo indica, estas figuras nos indican de forma visual qué pareja de factores en interacción tienen una mayor incidencia sobre la variable de respuesta (espesor).



De la Ilustración 30 se observa que la mayor variación en los resultados está en la interacción **tiempo-temperatura**. Además, coincide con el mejor resultado en términos de espesor del recubrimiento.

Con la interacción entre la temperatura y el tiempo de exposición, se observa que el mayor espesor promedio se logra con una temperatura de 45 °C y 5 minutos de exposición. Además, la interacción entre la temperatura y la densidad de la corriente logra el mayor espesor promedio con 45 °C y 2 A/dm².

Por otra parte, la combinación entre la densidad de la corriente y el tiempo de exposición logra el mayor espesor promedio con 2 A/dm² y 5 minutos de exposición. Para efectos de control de proceso, los peores resultados se obtienen con la combinación de la menor densidad de corriente y el menor tiempo de exposición, lo cual está de acuerdo con las características de los procesos de electrodeposición.

En general, gráficamente los niveles de los factores para los cuales se obtiene un mayor espesor promedio de Niquelado Negro en piezas metálicas, 45°C de temperatura, 5 minutos de exposición y 2 A/dm². No obstante, dicha hipótesis se debe verificar mediante pruebas estadísticas que se presentan más adelante.

Cabe destacar que la interacción más fuerte con respecto al espesor del niquelado negro de las placas metálicas, es la de **Temperatura – Tiempo de Exposición**

6.1.3. ANÁLISIS DE VARIANZA

Se realizaron las pruebas de hipótesis sobre la igualdad de las medias del espesor medio de las piezas metálicas con el fin de determinar si existe diferencia significativa entre los niveles de cada factor, además se utilizó el modelo factorial como se puede apreciar a continuación, el cual se declaró en la Ecuación 15:

Prueba de hipótesis de efectos principales:

$$\begin{aligned} H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau = 0 & \quad H_a: \tau_1 \neq \tau_2 & H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta = 0 & \quad H_a: \beta_1 \neq \beta_2 \\ H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = 0 & \quad H_a: \alpha_1 \neq \alpha_2 \end{aligned}$$

Prueba de hipótesis interacción doble:

$$\begin{aligned} H_0: \tau\beta_{11} = \dots = \tau\beta_{22} = \tau\beta = 0 & \quad H_a: \tau\beta_{11} \neq \dots \neq \tau\beta_{22} \\ H_0: \tau\alpha_{11} = \dots = \tau\alpha_{22} = \tau\alpha = 0 & \quad H_a: \tau\alpha_{11} \neq \dots \neq \tau\alpha_{22} \\ H_0: \beta\alpha_{11} = \dots = \beta\alpha_{22} = \beta\alpha = 0 & \quad H_a: \beta\alpha_{11} \neq \dots \neq \beta\alpha_{22} \end{aligned}$$

Prueba de hipótesis interacción triple:

$$H_0: \tau\beta\alpha_{111} = \dots = \tau\beta\alpha_{222} = \tau\beta\alpha = 0 \quad H_a: \tau\beta\alpha_{111} \neq \dots \neq \tau\beta\alpha_{222}$$

El nivel de confianza que se manejó para la prueba de hipótesis es del 95%. La Tabla 7 presenta el análisis de varianza ANOVA del experimento. Se utiliza el valor-P obtenido en el análisis de varianza y un $\alpha = 0.05$ para concluir si se rechaza o no la hipótesis nula. Teniendo en cuenta que si $\alpha > (\text{valor} - p)$, se rechaza la hipótesis nula, es decir, que existe una diferencia significativa entre los niveles de los tratamientos.

Además, se puede realizar el análisis de varianza mediante el estadístico F , el cual es contrastado con un F crítico, que para este caso es $F_{1.16, 0.05} = 4.49$, así, para los valores

marcados con (*), existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula, es decir, que son significativos con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 8 Análisis de Varianza (ANOVA) del experimento					
Fuente de variación	Suma de cuadrados	G. L.	Cuadrado medio	F	Pr (<F)
Dens. de la Corriente	0.0001	1	0.0001	0.47	0.512
Temperatura	0.0011	1	0.0011	4.97	0.056
Tiempo	0.0038	1	0.0038	18.12	0.002
Dens. de la Corriente-Temperatura	0.000001	1	0.000001	0.005	0.9469
Dens. de la Corriente-Tiempo	0.000056	1	0.000056	0.265	0.6205
Temperatura-Tiempo	0.0010	1	0.0010	5.13	0.0532
Dens. Corriente-Temperatura-Tiempo	0.000056	1	0.000056	0.265	0.6205
Residual	0.0016	8	0.00021		
Total		16			

De esta manera, como se observa en la Tabla 8 de resultados del análisis de varianza, se rechaza la hipótesis nula para la temperatura (*Valor-p*=0.0108), el tiempo de exposición (*Valor-p*=0.000009), y la densidad de corriente.

6.1.4. AJUSTE DEL MODELO 2^k

Por medio del programa estadístico Minitab 16, se estimaron los efectos y coeficientes de cada factor para un modelo 2^k como se muestra en la Tabla 9, además de contrastar el *Valor-p* con un $\alpha=0.05$ para concluir si se rechaza o no la hipótesis nula. La regla de decisión es, si $\alpha > (\text{Valor-p})$ se rechaza la hipótesis nula, es decir, el factor o las interacciones de los factores son significativos para el modelo. Según lo anterior se puede evidenciar en la Tabla 9 que las variables significativas para estimar el espesor medio del niquelado negro en las placas metálicas son el **tiempo**, la **temperatura** y la **densidad de corriente**, obteniendo así el siguiente modelo:

Ecuación

$$\text{Espesor } (\mu\text{m}) = 11.4 + 0.417 \text{ Densidad de Corriente } (A/d^2) + 0.844 \text{ tiempo } (\text{min}) - 0.178 \text{ temperatura } (^\circ\text{C})$$

16

Esta ecuación representa el cumplimiento de uno de los objetivos del presente trabajo.

Tabla 9 Efectos y coeficientes estimados de las variables del modelo				
Fuente de Variación	Coeficiente	Desv.Esta	Est. T	Valor-P
Constante	-0.0740	0.1282	-0.577	0.5796
Densidad de la Corriente	0.047	0.0879	0.545	0.6008
Tiempo de Exposición	0.066	0.0355	1.861	0.0997
Temperatura	0.001	0.0025	0.733	0.4844
Dens. Corriente-Temperatura	-0.0008	0.0017	-0.467	0.6533
Dens. Corriente-Tiempo	-0.0137	0.0244	-0.564	0.5884
Temperatura-Tiempo	-0.0011	0.0007	-1.607	0.1467
D. Corriente-Temperatura-Tiempo	0.0002	0.0005	0.515	0.6205

Este modelo es coherente con respecto a los análisis descriptivos realizados anteriormente, por ejemplo, la Ilustración 29 deja notar que los tres factores tienen efectos sobre el espesor promedio del recubrimiento de niquelado negro en la placa metálica. Es decir la **temperatura, tiempo y la densidad de corriente**.

En la Ilustración 30, se puede observar que el par de líneas con mayor diferencia entre las pendientes están entre **tiempo y temperatura**, esto quiere decir que son la interacción con mayor efecto sobre la variable respuesta.

De acuerdo con el modelo ajustado se tiene que:

- Por cada unidad que aumente el tiempo de exposición en minutos, el espesor medio de la capa aumenta en $0.844 \mu\text{m}$.
- Por cada unidad que aumente la temperatura en grados centígrados, el espesor medio de la capa disminuye en $0.178 \mu\text{m}$.
- Por cada unidad que aumente la densidad de corriente en A/dm^2 el espesor aumenta en $0,417 \mu\text{m}$.

Como se puede observar el valor del coeficiente para el tiempo de exposición es superior a los otros coeficientes de las variables que resultaron significativas, lo que demuestra una vez más la importancia de la relación del tiempo de exposición con el espesor medio en los procesos de niquelado negro para piezas metálicas.

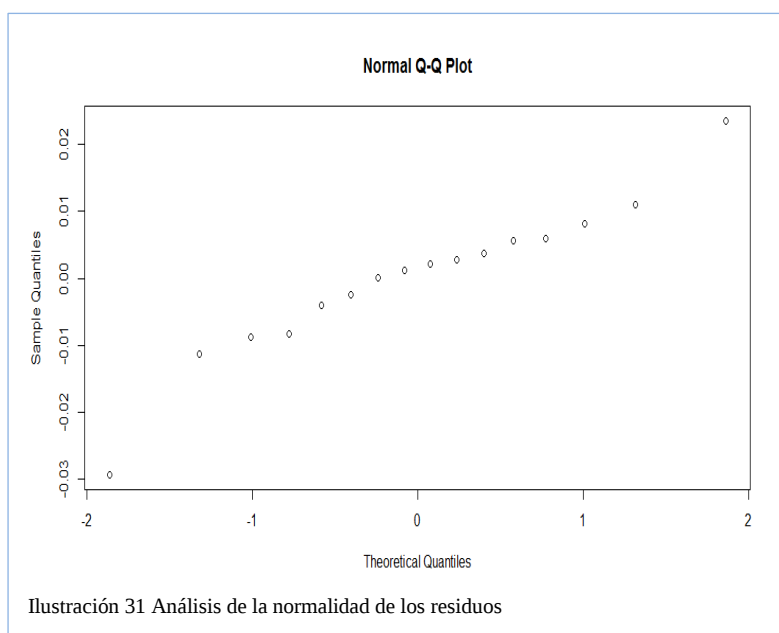
6.2. SUPUESTOS DEL MODELO

Un Análisis de Varianza es válido para modelos estadísticos basados en la distribución normal de los datos. Para ello, es necesaria la verificación de los llamados supuestos de normalidad, para tener la seguridad que los resultados son de un modelo normal. Los supuestos del modelo a verificar son:

- Los errores e_{ij} tienen una distribución normal y centrada en 0: $e_{ij} \approx N(0, \sigma_e^2)$
- -Los errores e_{ij} son independientes de cualquier otro tipo de error.
- -La varianza σ_e^2 es similar para todos los tratamientos.

6.2.1. SUPUESTO DE NORMALIDAD DE LOS ERRORES

Para la verificación del supuesto de normalidad de los errores se graficaron los residuales arroja-dos en un plano x-y que contiene los datos del **análisis vs. los teóricos**, si los datos se ajustan a la línea se puede afirmar que el error es normal.



Según lo anterior, se puede

evidenciar en la Ilustración 31⁶ que los datos se distribuyen normal ya que la mayoría de los datos tienden a estar sobre la línea recta, exceptuando por dos puntos atípicos en la cola superior e inferior.

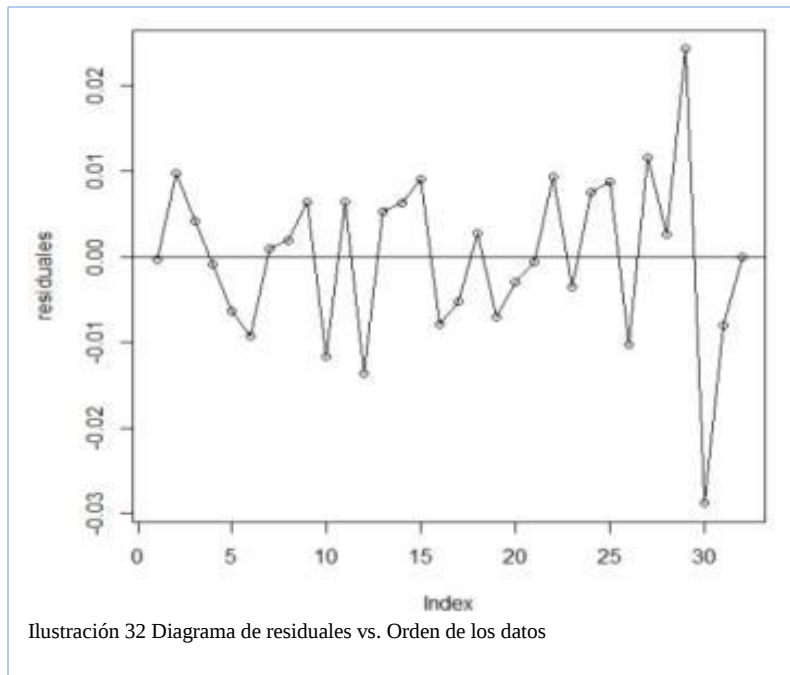
También se puede afirmar la normalidad por medio del **test de ShapiroWilk** debido a que el $p\text{-valor } (0,2972) > \alpha (0,05)$.

⁶ Fuente: Cálculo en el software MITAB

6.2.2. SUPUESTO DE INDEPENDENCIA DE LOS ERRORES

Se puede evidenciar en la Ilustración 32⁷ que los datos se encuentran distribuidos aleatoriamente y que no siguen ningún patrón definido, por lo que se puede afirmar que los errores son independientes entre sí.

Otra forma de corroborar la independencia, es mediante el **test de Durbin Watson**.



Prueba de hipótesis:

H₀: Los datos están en orden aleatorio

H_a: Los datos no están en orden aleatorio

Para este caso se utilizó el **test de Durbin Watson**, donde se tiene un ($p\text{-valor} = 0,4615$) que al contrastar con un ($\alpha=0.05$) se evidencia que el ($p\text{-valor} > \alpha$), por lo tanto no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula, es decir, se puede afirmar que no existe correlación entre los errores, lo que asegura la independencia.

6.2.3. SUPUESTO DE HOMOGENEIDAD DE VARIANZA

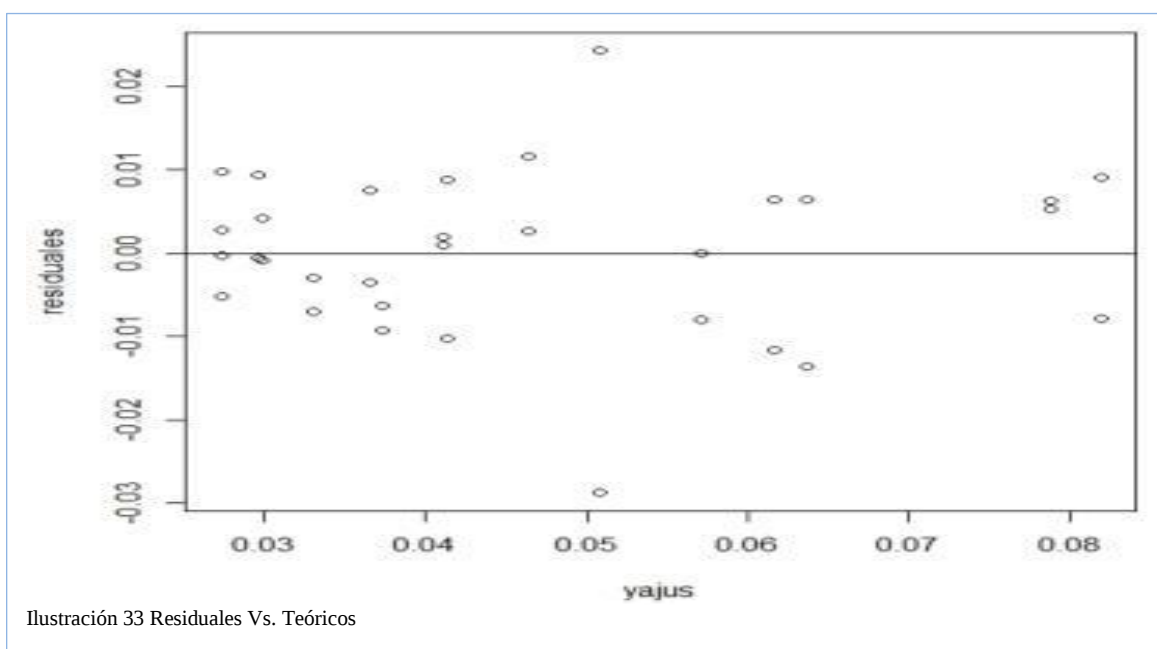
Al igual que en la Figura 21, la prueba de igualdad de varianzas trata de comprobar que no existe un patrón en los valores, esto quiere decir que los puntos deben estar dispersos alrededor del 0 en los residuales.

⁷ Fuente: Software MINITAB

De acuerdo a la Ilustración 33, se puede observar que no existe un patrón definido en los puntos y se encuentran distribuidos alrededor del cero, por lo que se puede evidenciar que las varianzas son iguales para todos los tratamientos, sin embargo se realiza el test de **Bartlett** para contrastar las siguientes hipótesis:

Ho: $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_k$

Ha: Al menos hay un $\sigma_1 \neq \sigma_1$



El test de **Bartlett** nos arrojó un ($p\text{-valor} = 0,8827$) que al contrastar con el ($\alpha = 0.05$) no se rechaza la hipótesis nula, esto quiere decir que las varianzas son iguales, es decir se acepta el supuesto de homogeneidad de varianza⁸.

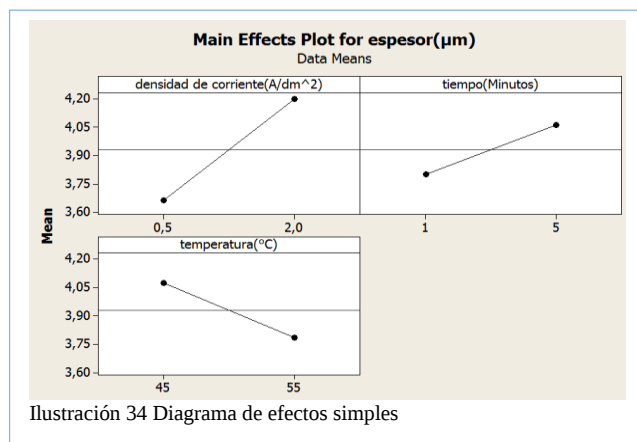
⁸ Fuente: MINITAB Software.

6.2.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El espesor de la capa de níquel negro también se midió utilizando un medidor de espesor cuya marca y modelo es ELCOMETER 300 facilitado por la Escuela de Ingeniería de materiales de Univalle. En la Tabla 10 se muestran los espesores obtenidos en cada una de las réplicas.

Tabla 10 Espesores calculados y medidos

Muestra	Dens. Corr (A/dm ²)	Tiempo (min)	Temper. (°C)	Replica 1		Replica 2	
				Esp. Med.	Esp. Calc.	Esp. Med.	Esp. Calc.
1	0.5	1	45	2.4	3.0	3.6	3.3
2	2.0	1	45	4.3	4.7	4.4	4.5
3	0.5	5	45	9.3	9.2	8.9	9.1
4	2.0	5	45	8.1	8.2	9.2	9.8
5	0.5	1	55	4.5	4.2	3.3	3.1
6	2.0	1	55	4.4	4.8	4.1	3.6
7	0.5	5	55	2.6	2.3	7.9	8.1
8	2.0	5	55	6.0	6.2	5.1	5.3



De la Ilustración 36, se puede observar que los espesores medios en cada uno de los factores (Densidad de corriente, temperatura, tiempo) se comportan de manera similar como se muestran en la Ilustración 18.

Es decir, muestra como los espesores medios son mayores para los niveles altos

de densidad de corriente y tiempo, así como un espesor medio más alto para el nivel bajo de temperatura, estos resultados se pueden corroborar con la Ilustración 18.

Los diagramas de interacción, Ilustración 35 también presentan semejanza con la Ilustración 19, y la Ilustración 18 muestra los supuestos de los modelos (ver 5.1.5 Supuestos del modelo).

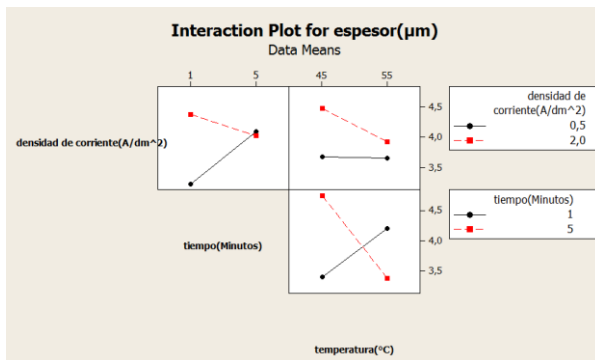


Ilustración 35 Diagrama de efectos combinados

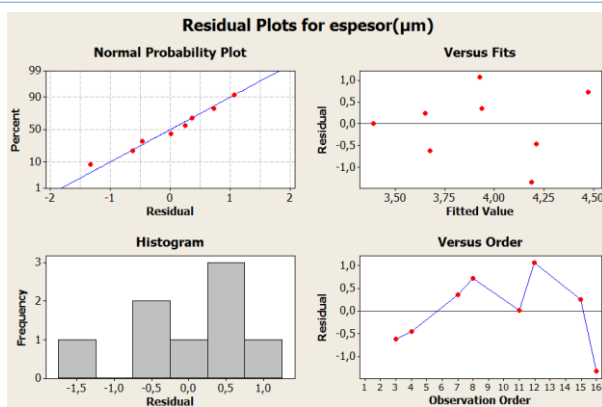


Ilustración 36 Diagrama de residuales

7. PLANTA DE NIQUELADO NEGRO PARA RINES

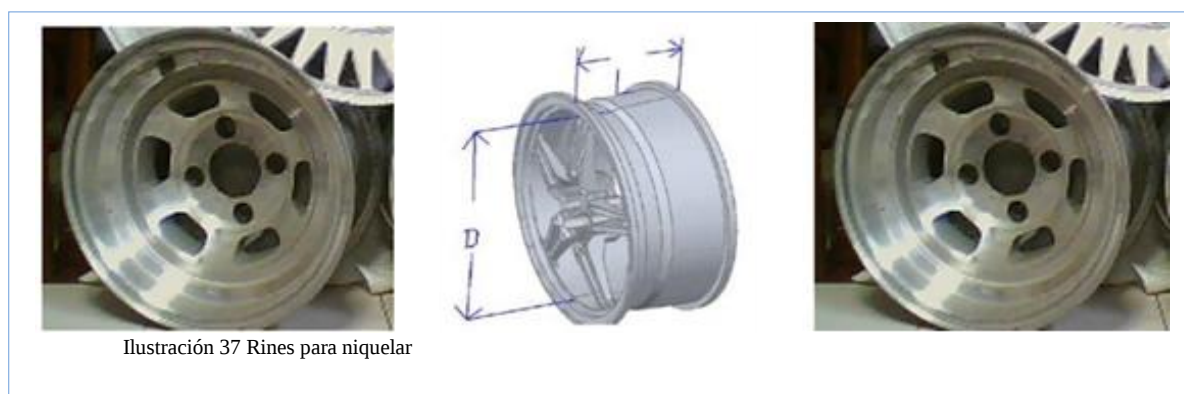
7.1. DIMENSIONES DE LOS RINES

Una condición importante en el proceso de niquelado negro, es el tamaño y número de piezas para niquelar. Para este trabajo se considerará adecuada una pieza con las siguientes características que se presentan en la Ilustración 37

Dimensiones de los rines

Diámetro D: 14 pulgadas

Longitud L: 7 pulgadas



El área a tratar se aproxima a la de un cilindro con diámetro D y altura L mas las dos caras circulares:

Ecuación 17 área del rin aproximada a un cilindro

$$A_c = 2\pi r^2 + 2\pi r l$$

$$D = 14 \text{ pulgadas} \left(\frac{30.48 \text{ cm}}{12 \text{ pulgadas}} \right) = 35.56 \text{ cm}$$

$$L = 7 \text{ pulgadas} \left(\frac{30.48 \text{ cm}}{12 \text{ pulgadas}} \right) = 17.78 \text{ cm}$$

$$A = 2979.43 \frac{\text{cm}^2}{\text{rin}}$$

7.2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LOS TANQUES

Existen tres requerimientos generales para el diseño y construcción de tanques de electroplateado:

- El primero es evitar fugas o goteos, así como la contaminación de la solución obtenida.
- El tipo de la solución; para este caso, la solución de Níquel negro.
- El uso que se le dará al tanque y las condiciones de trabajo. (Tamaño de las piezas, el área efectiva a niquelar, la temperatura que debe alcanzar la solución etc.).

Tomando en cuenta los aspectos anteriores se procede a la selección de los materiales de fabricación. Estos deberán ser químicamente resistentes a la solución y al mismo tiempo evitar su contaminación por ataque de la superficie en contacto con el electrolito.

El tanque seleccionado es de acero inoxidable, debido a sus características de bajo costo, alta resistencia y facilidad de fabricación. Este es adecuado para baños alcalinos, para baños ácidos, siempre y cuando cuente con un recubrimiento interior, que puede ser a base de polímeros, como poliéster isoftálico o neopreno.

El espesor mínimo de trabajo de las paredes de un tanque en placa de acero es de 3.25 mm (1/8 de pulgada) para tanques hasta de 1 m³ de capacidad. Esto es debido a la facilidad realizar soldaduras en la placa de acero.

La forma general de un tanque de niquelado es el de un prisma rectangular, sin tapadera en la parte superior. Las paredes deben de estar unidas con un cordón de soldadura continuo con el propósito de evitar porosidades. Se recomienda utilizar soldadura 6013 según la clasificación de la AWS (American Welding Society).

Las bases en la que se soporta el tanque, deberán tener una altura mínima de 0.1 m, para evitar que el fondo del tanque este en contacto con el suelo de la planta, exponiéndose a la corrosión del suelo sucio y húmedo.

Los bordes del tanque deberán tener resistencia estructural, para lo cual ha demostrado su eficacia, el ángulo de hierro estructural, soldado por la parte superior con cordón completo y con “puntos” de soldadura de 2.54 cm aproximadamente cada 25 cm de distancia por la junta inferior, como se muestra en la Ilustración 38

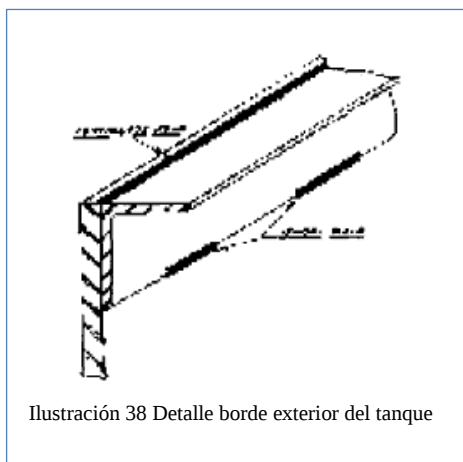


Ilustración 38 Detalle borde exterior del tanque

Si el tanque tiene una capacidad mayor que un m^3 , deberá tener forzosamente una pendiente para el drenaje de la solución y lodos que se pueden acumular.

En un arreglo de multitanques, deberán estar todos los drenajes de un solo lado para facilitar la limpieza.

El tamaño de los tanques está determinado por el tamaño de las piezas a niquelar y del número de estas que se piensan procesar por jornada de trabajo. En caso de necesitarse dispositivos de calentamiento, estos se deben disponer en el lugar menos usado por el operador [11].

7.3. RECUBRIMIENTOS INTERIORES

Su función principal es proteger el tanque contra la corrosión. Se usan en variedad de formas; hojas, forros que se aplican en estado líquido, y forros que son en sí tanques internos. Se clasifican principalmente en dos tipos, de acuerdo a su resistencia química:

- Para baños alcalinos; pueden permanecer sin recubrimiento especial las tinas que son de Acero, y en casos muy cáusticos ($pH > 12$), se recomiendan forros de neopreno.
- Para baños Ácidos, se recomiendan forros de PVC, neopreno o una capa triple de poliéster isoftálico reforzado con fibra de vidrio.

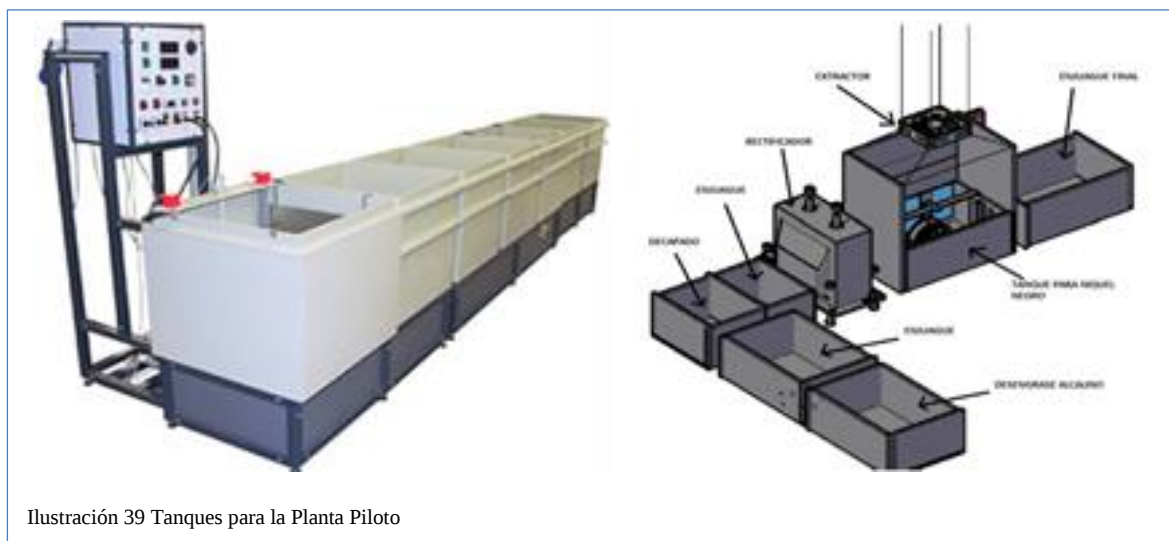
La temperatura es otra limitante en la selección del revestimiento interior de los tanques; se recomienda poliéster isoftálico reforzado con fibra de vidrio, debido a que es el método más económico, es fácilmente renovable y además soporta una temperatura de trabajo de hasta 93 °C, y se trabajaría con un rango de 45 a 55 °C.

Todo recubrimiento deberá acondicionarse para su uso; esto se logra recubriendo con ácido sulfúrico diluido para establecer una capa pasiva protectora para la superficie, después se debe enjuagar con agua corriente.

El mantenimiento preventivo general de los tanques consiste en una limpieza generosa intermitente, evitando que restos de sales corrosivas o líquidos atacantes permanezcan en sus superficies. Cuando sea necesario se debe aplicar una capa de pintura anticorrosiva y vigilarse el buen estado de los forros interiores para que sean renovados antes de presentar alguna fuga [11].

7.4. ESPECIFICACIONES DE LOS TANQUES

Los seis tanques se disponen en línea, soportados por una estructura de hierro, fabricada con ángulo estructural de 25.4 mm x 3.25 mm (1x1/8"). La estructura y disposición geométrica de la planta se presenta en la Ilustración 39.



La planta piloto de níquel negro, puede ser básicamente un conjunto de seis tanques en el orden siguiente, según su uso específico: un tanque para desengrase alcalino, un tanque para enjuague, un tanque para decapado, un tanque de enjuague, el tanque para niquelado negro, y el tanque para enjuague final. Se propone un Diagrama del Proceso, de acuerdo con la Ilustración 40



Todos los tanques, excepto el de níquel negro, son de plástico (PVC). Las dimensiones y la forma del tanque son:

$1.5 \times 1 \times 0.6 \text{ m}^2$

Volumen útil: 0.9 m^3

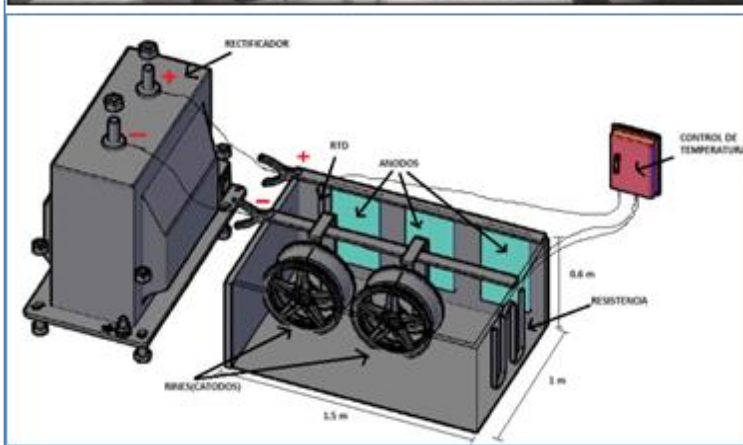


Ilustración 41 Detalle Tanque para el Niquelado Negro

El tanque para níquel negro, está fabricado de acuerdo a las especificaciones que se señaló con anterioridad; con placa de acero de 3.25 mm (1/8”), ángulo estructural de hierro de 25.4 mm x 3.25 mm (1 x 1/8 “) y soldadura 6013. El revestimiento interior es de una capa triple de resina poliéster isoftálico con revestimiento de fibra de vidrio (colchoneta). La Ilustración 41 muestra los detalles constructivos propuestos.

7.5. CONTROL DE TEMPERATURA

En la industria de electrodeposición de metales, se ha observado que la forma de calentamiento del tanque de niquelado, es mediante fuego directo con gas natural, o con el uso de resistencias metálicas resistentes a la corrosión, sumergidas en el recipiente.

También se ha observado por experiencia en la empresa Andilum S.A y en una tesis hecha en la empresa Cromopartes, que este método de calentamiento carece de un sistema de control para que no haya necesidad de estar conectando y desconectando el equipo para poder mantener la temperatura a la recomendada. Esta condición puede inducir a errores en el proceso que redunden en espesores menores (malo para el cliente) o espesores mayores

(malo para la rentabilidad de la empresa) tal y como se observó en el Diseño estadístico del experimento revisado en el capítulo anterior.

Por esto es importante incluir en este proyecto, el desarrollo de un sistema de control de temperatura para poder tener una idea de cómo sería un montaje industrial para un control automático de la temperatura usando elementos que se consiguen fácilmente en el mercado de la electrónica de potencia [8-9].

Se ha observado que un sistema de control de temperatura a nivel industrial, consiste de un elemento de calentamiento que puede ser una resistencia metálica resistente a la corrosión sumergida en el tanque donde está la solución del baño electrolítico. A nivel de laboratorio esto no es problema, ya que se cuenta con

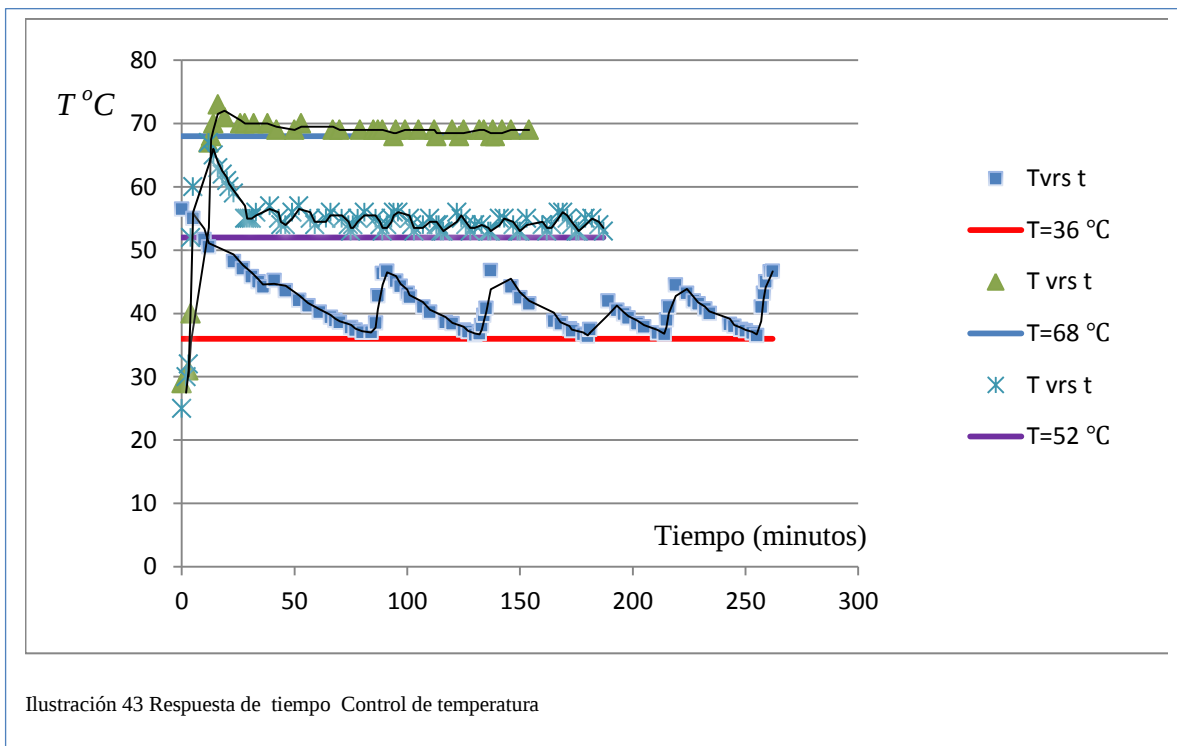


Ilustración 42 Sistema automático para control de temperatura

estufas o planchas de calentamiento que ya tienen integrado su propio sistema de control, entonces se procedió a desarrollar el sistema de control de temperatura a nivel de laboratorio, utilizando la misma técnica que se utilizaría en la industria, es decir mediante una resistencia controlada.

El sistema más sencillo es de tipo ON/OFF que aprovecha la inercia térmica del baño y consta de un relé, que permite controlar la potencia eléctrica de la resistencia con la señal proveniente del controlador de temperatura; una resistencia como elemento de calentamiento y una termocupla tipo J que censa la temperatura del tanque y la lleva al controlador electrónico que la interpreta y decide cuándo abrir o cerrar el circuito de potencia. Es, por tanto, un sistema de retroalimentación negativa [10].

En la Ilustración 42 se presenta el control de temperatura; La resistencia tiene dos salidas, una hacia al relé, y otra al controlador de temperatura, el sistema se conecta a la red domiciliaria de 120 voltios; el sensor y el control son marca Autonics, a este se le tomaron datos de la respuesta del control en el tiempo haciendo un perfil como se muestra en la Ilustración 43 (Ver planos más detallados en anexo 2).

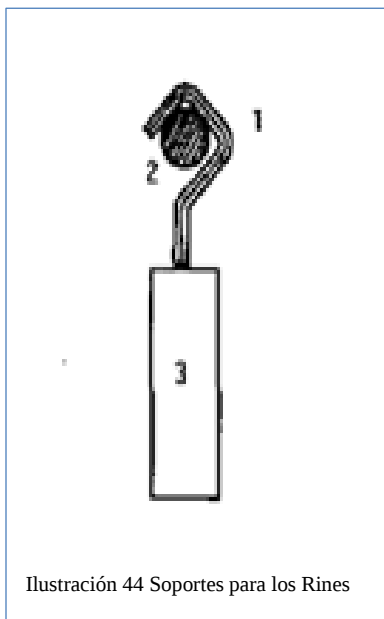


7.6. DISEÑO DE LOS SOPORTES (RACKS)

Un soporte, bastidor, o “rack”, es un instrumento diseñado para sostener las piezas dentro del electrolito y al mismo tiempo conducir corriente dentro de él. Pueden ser de cobre o acero inoxidable para asegurar una buena conducción, además, de poseer buena ductilidad y alta resistencia mecánica. Las formas de los soportes dependen de las siguientes condiciones:

- La pieza por revestir (forma y tamaño)
- Las especificaciones del recubrimiento (parcial o total)
- El número de piezas por recubrir (soportes individuales o múltiples)
- Si la operación es manual o automatizada

La función principal de los soportes es la de conducir corriente hacia la pieza como se muestra en la Ilustración 44.



Donde 1 es el soporte o rack: 2 es la barra conductora de electricidad y 3 es la pieza para niquelar. Por regla general los soportes se utilizan aislados; así se evita desperdicio de metal depositado, conserva al metal constituyente del soporte, disminuye la contaminación de la solución y economiza energía eléctrica.

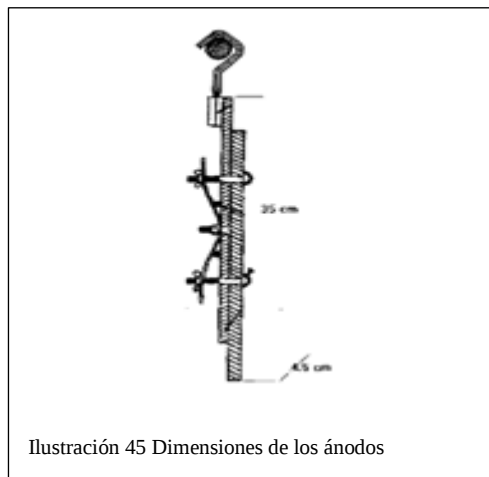
Los mejores recubrimientos para soportes se fabrican de plastisol de vinilo, el cual se aplica como barniz al cuerpo del soporte pero no a los sitios donde toca la barra de corriente y donde agarra el rin, pues no pasaría la corriente para depositar el recubrimiento.

7.7. ÁNODOS INSOLUBLES

Su función principal es completar el circuito eléctrico, de aquí que sea necesario que sean buenos conductores y que no sufran ataques corrosivos. Para baños de níquel negro se recomiendan ánodos de **grafito** o de **acero inoxidable**. La relación óptima del área del ánodo con respecto a la pieza para niquelar (cátodos) 1.5:1. La forma más común en la que se presentan los ánodos es la de barra de sección rectangular, que puede ser cortada de una placa o fundida. En algunas fábricas utilizan el mismo tanque de acero inox, cuando sea posible, pues hay que aislarlo eléctricamente del resto del sistema eléctrico, en especial el de 110 Vol de corriente alterna.

7.8. DIMENSIONES DE LOS ÁNODOS

En nuestro caso los ánodos deberán tener un área mínima de 2979.43 cm^2 por lo cual se escogieron como ánodos dos soleras con dimensiones $35 \text{ cm} \times 85 \text{ cm}$. Tal y como se aprecia en la Ilustración 45.



7.9. SERPENTINES POR INMERSIÓN

Los serpentines se deben colocar en las paredes del tanque y no en el fondo, para no interferir con la limpieza del mismo. Los calentadores eléctricos de inmersión se prefieren porque el control de la temperatura es más fácil y preciso, los calentadores son portátiles y fácilmente instalables y la utilización de la energía eléctrica es casi 100% efectiva.

Los calentadores eléctricos se deben recubrir con metales resistentes a la corrosión; como el titanio, el aluminio y el acero inoxidable.

El calor se transfiere a la solución por convección y se ocupa poco espacio; se sugiere agitación ocasional para evitar sobrecalentamiento de áreas locales. Deben limpiarse periódicamente para no entorpecer la transferencia de calor.

7.10. REQUERIMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Siendo la electrólisis, el fundamento del proceso, se necesita un aparato eléctrico capaz de proveernos de corriente continua. Los equipos de mayor uso en la industria son los generadores de corriente y los rectificadores de estado sólido. En la Tabla 11 se presenta una comparación de ambos equipos.

Tabla 11 Comparación Rectificadores Vs Generadores		
Concepto	rectificadores	generadores
Eficiencia del equipo	70-85 %	65-70 %
Eficiencia de carga	Cargas altas	Cargas pequeñas
Continuidad de corriente	Depende del circuito	Depende del diseño
Facilidad de control	La misma para ambos aparatos	
Costo inicial	Generalmente es más bajo para rectificadores	
Costo de mantenimiento	Menor para rectificadores	
flexibilidad	Son más flexibles los rectificadores	

Como se aprecia en la Tabla 11, las ventajas de utilizar rectificadores son significativas, por esto se debe utilizar un rectificador para llevar a cabo el proceso.

7.10.1. RECTIFICADORES DE CORRIENTE

La característica esencial de un rectificador, es que la resistencia al flujo de corriente es en un sentido más alta que su resistencia en el otro sentido. En otras palabras, un rectificador exhibe conductividad asimétrica. Si un rectificador se inserta en un circuito cerrado de corriente alterna, el rectificador va a impedir el flujo de corriente en una dirección y presentara una impedancia más baja en el otro sentido; resultando así un flujo de corriente unidireccional “pulsante”.

Debido a que en la industria de los recubrimientos electrolíticos se utilizan voltajes bajos y grandes intensidades de corriente, han tenido éxito en ella los rectificadores construidos con materiales semiconductores; esto es que comparten dentro de sus elementos celdas hechas con placas de selenio, silicio, óxido de cobre o sulfato de cobre. Más tarde se han incorporado otra clase de materiales en su fabricación, como el germanio, el silicón y el telurio. Estas placas en celdas reciben el nombre de “stacks”, a los elementos simples de cada “stack”, se le llaman diodos.

Estos tipos de rectificadores se usaron por igual durante la segunda guerra mundial, pero después de ella, el de selenio se ha usado mucho más. El elemento de selenio tiene la misma eficiencia de conversión que el elemento de óxido de cobre y mucho más que el de sulfato de cobre. Puede operar a temperaturas más altas que el de óxido de cobre y es más adecuado para el trabajo con voltaje inverso. Su compatibilidad y mayor vida, lo han hecho preferencial.

Todo sistema de rectificado de corriente consta de un transformador de corriente, protegido adecuadamente con relevadores de sobrecarga. El sistema de diodos interconectados que son propiamente la unidad de rectificado, protegidos con fusibles y equipados con disipadores de calor. Los sistemas de enfriamiento, pueden ser por convección, aire forzado, aceite o agua.

Conductores con aislamiento para hasta 600 V, que resisten altas temperaturas y atmósferas corrosivas. Todo esto está integrado en un gabinete de construcción rígida en lámina galvanizada y pintada para evitar corrosión.

7.10.2. ESPECIFICACIONES DEL RECTIFICADOR

Para la planta se debe mandar a fabricar un sistema de rectificación de corriente suficiente para las necesidades de los rines mas un margen para el crecimiento de la planta, El rectificador proveerá una corriente para tres rines, lo que nos indica una salida de corriente de 178.74 Amperios.

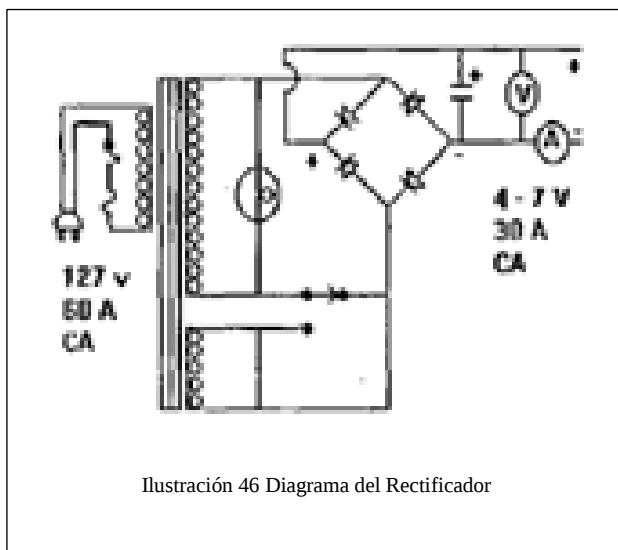
$$2979.43 \text{ cm}^2 \left(\frac{1 \text{ dm}^2}{100 \text{ cm}^2} \right) = 29.79 \text{ dm}^2 \quad 2 = \frac{I}{29.79 \text{ dm}^2}$$

Ecuación 18 $I = 3 (59.58) A = 178.74 A$

La anterior ecuación se multiplicó por 3 debido a que se asume un rectificador con capacidad para trabajar 3 rines simultáneamente.

Las especificaciones del rectificador se presentan en la Tabla 12. El diagrama del montaje del rectificador se muestra en la Ilustración 46

Tabla 12 Especificaciones del rectificador	
Condiciones de alimentación	Condiciones de salida
Corriente: Alterna	Corriente: Directa
Voltaje alimentación: 127 V	Intensidad nominal: 178.74 Amperes Voltaje salida: 3-4 V



7.11. EQUIPOS PARA LA PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE

Debido a que la preservación del medio ambiente significa la conservación de la vida, principalmente la del género humano; como complementos dentro de una planta de niquelado negro, deben existir equipos auxiliares como los son un sistema adecuado de ventilación y un equipo para el tratamiento de aguas de desecho.

Siendo ambos sistemas materias para desarrollo de otros trabajos, se darán los lineamientos generales de ambos, dejando la opción abierta, para que sea desarrollado.

Son absolutamente necesarios equipos de ventilación en el proceso, siendo un seguro de vida para los operarios y el medio ambiente; pues los vapores del baño de níquel pueden dañar irreversiblemente las mucosas nasales y oculares.

La ventilación industrial, cuyo propósito principal es el controlar la contaminación atmosférica es de dos clases: general o de dilución y local.

La primera se basa en el principio de introducir en el proceso de niquelado, un exceso de aire del exterior que se encuentra relativamente “limpio” para mezclarlo con los vapores de la planta; a este sistema sirven los ventiladores de ventana o de techo.

La ventilación local, por otra parte, funciona al capturar el grueso del aire contaminado, pasarlo a través de un filtro y expulsarlo a la atmósfera. Las campanas de extracción son el instrumento adecuado para ello. El criterio de selección del método depende de la relación de aire contaminado/aire exterior.

Para el tipo de operaciones que requiere el niquelado, son indispensables los métodos locales de ventilación. Siendo el sistema más conveniente el de captación de neblina por soplado y extracción. Este sistema consiste en un sistema de inyección de aire constante en una dirección paralela a la superficie del tanque, se forma una capa gruesa de aire que evita la difusión de la neblina de níquel dentro del local, y que al mismo tiempo arrastra en su parte inferior la neblina hacia la campana de extracción colocada en el extremo del tanque.

La campana de extracción conduce a través de un ducto, dicha neblina, hacia una unidad filtradora que purifica la misma expulsándola a la atmósfera.

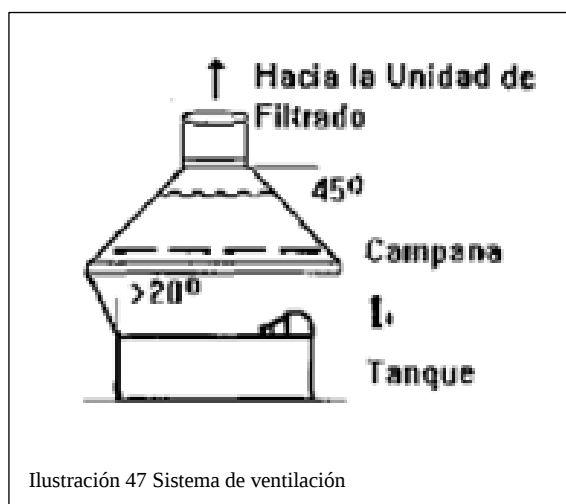
Las dimensiones de las dos campanas y de la unidad filtrante, deben ser determinadas en función del tamaño del tanque. Las características de construcción del sistema, son:

- Sistema de inyección
- Ventilador acabado en lámina galvanizada
- Filtros de aire, con napa, para evitar contaminación.
- Ducto y campana terminados en lámina galvanizada, calibres 22 y 18 respectivamente.
- Sistema de extracción.
- Ventilador acabado en acero inoxidable tipo 306.
- Ductos y campana terminados en acero inoxidable tipo 306, calibres 22 y 18 respectivamente.
- Sistema de filtración.
- Unidad cúbica filtrante, estructura en acero inoxidable tipo 306.
- Charolas con cartuchos intercambiables de carbón activado.

Las charolas se construyen en lámina galvanizada de calibre 18.

La duración de la parte metálica se estima en quince años y el cartucho de carbón activado se deberá cambiar dependiendo de las condiciones de trabajo.

En la Ilustración 47 se muestra una aproximación del sistema de ventilación propuesto.



7.12. CONSIDERACIONES DE INGENIERÍA

Son básicas para instalación de una planta de niquelado negro las siguientes consideraciones:

- Producción estimada: va a ser determinada por el número de piezas requeridas por día, semana o mes.
- Especificaciones del recubrimiento: espesor, tamaño y forma de las piezas, resistencia a la corrosión.
- Datos del área de niquelado: tamaño y forma de los tanques, tamaño y forma de los soportes, capacidad de energía eléctrica suficiente, un balance de calor para asegurar la correcta preparación y funcionamiento del electrolito, equipo de filtración, equipo de ventilación y una instalación hidráulica adecuada. Incluyendo un programa para las aguas de desecho.
- Tiempos y movimientos de transferencia de materiales, así como un correcto control de inventarios.

7.13. ARREGLO TÍPICO DE UNA PLANTA DE NIQUELADO

Los detalles del arreglo o “lay out” de la planta de niquelado, varían con la producción requerida, el tipo y tamaño de artículos que se procesarán. Sin embargo, se pueden señalar como fundamentales:

- Un almacén temporal de producto por procesar, de ingreso a la planta
- Una o más estaciones para colocación de las piezas para niquelar en los soportes.
- Un departamento de construcción, reparación y aislamiento de soportes.
- El área de proceso adecuada para incluir las operaciones siguientes: pre tratamientos, electrolisis y tratamientos posteriores.
- Almacén para productos en procesos.
- Pasillos o espacios libres, adecuados para el manejo de material en proceso.

- Estaciones de inspección del proceso
- Almacén de insumos (productos químicos, ánodos, tornillería)
- Laboratorio para pruebas y control analítico del proceso
- Almacén temporal de producto procesado
- Espacio adecuado para la fabricación de soluciones, purificación y almacenaje.
- Áreas protegidas para rectificadores
- Áreas separadas del niquelado para el tratamiento de superficies
- Área para la recuperación de materiales y piezas
- Espacio de oficinas para el material técnico y administrativo
- Espacio para lockers y botiquín de primeros auxilios
- Instalaciones sanitarias en uso, incluyendo regaderas de emergencia.

7.14. SEGURIDAD INDUSTRIAL

Para el funcionamiento seguro de una planta de niquelado negro, es necesario tener en cuenta:

Toxicidad de los materiales. En el niquelado se manejan materiales tóxicos, con los riesgos consiguientes para la salud de los operarios y el medio ambiente. Nunca deberá exponerse al operador hacia ambientes nocivos. El turno de trabajo no deberá exceder de las ocho horas reglamentarias.

Control de los contaminantes del aire. Por la importancia del control de tóxicos volátiles, se recomiendan las siguientes medidas de seguridad: aislamiento del proceso peligroso, protección, capacitación y supervisión adecuadas de la seguridad del operario y finalmente la ventilación adecuada.

Quemaduras químicas. Existe un riesgo enorme de sufrir quemaduras severas por contacto directo con ácidos o álcalis para cualquier operario dentro de la planta, un tambor roto, una salpicadura, una inmersión accidental y otras situaciones semejantes pueden

derivar en una desgracia. Por esto deben de tomarse precauciones adecuadas para evitar este tipo de accidentes, como son:

- El personal deberá usar el equipo adecuado. Ropa de seguridad, como pueden ser un mono de mezclilla, petos de cuero, botas y guantes de hule, guantes de carnaza y casco. Deberán usar también indispensablemente, caretas, goggles, mascarillas antipolvos y repiradores antineblinas toxicas (con cartuchos filtrantes de carbón activado).
- Exigir a los trabajadores cuya ropa está en contacto con químicos corrosivos, el cambio de la misma, y el baño total después de cada turno. Esto requiere siempre de supervisión
- Proveedor a la instalación con regaderas de emergencia, en las áreas potencialmente peligrosas. Al igual que estaciones lava-ojos. La rapidez de la atención es más importante en el caso de un contacto ocular, que en el caso de piel o ropa.
- Dar a los tanques una altura no menor a *90 cm*, para evitar que el trabajador caiga dentro de alguno.
- Emplear un código de colores para evitar la apertura equivocada de una válvula o de una mezcla indeseable de reactivos.
- Usar aparatos mecánicos de preferencia para el transporte de sustancias químicas
- Cableado preferentemente subterráneo, como una medida más de seguridad se deben cablear todos los motores por debajo del suelo, el rectificador y las barras conductoras deberán estar correctamente aisladas para evitar un electrocutamiento.

8. ANÁLISIS DE COSTO Y RENTABILIDAD DE LA PLANTA

En este proyecto se realizó un análisis preliminar de la posible rentabilidad de la planta, con el objetivo de tener una idea de su viabilidad en el caso de que se quiera hacer más investigación en este campo.

8.1. COSTO DEL BAÑO DE 200 ml

$$\text{Allbrite Black 2000 A} \quad \frac{\$166000}{\text{Kg}} \cdot \left(\frac{1\text{Kg}}{1000\text{g}} \right) 2 \text{ g} = \$332 \quad (23)$$

$$\text{Allbrite Black 2000 B} \quad \frac{\$60000}{\text{l}} \cdot \left(\frac{1\text{l}}{1000 \text{ cc}} \right) 24 \text{ cc} = \$1440 \quad (24)$$

$$\text{Allbrite Black 2000 C} \quad \frac{\$40930}{\text{Kg}} \cdot \left(\frac{1\text{Kg}}{1000\text{g}} \right) 48 \text{ g} = \$1964.64 \quad (25)$$

$$\text{Allbrite Black 2000 WA} \quad \frac{\$36520}{\text{l}} \cdot \left(\frac{1\text{l}}{1000 \text{ cc}} \right) 0.6 \text{ cc} = \$21.9 \quad (26)$$

$$\text{Costo del baño de 200 ml} = 332+1440+1964.6+21.9 = \$3758.54 \quad (27)$$

Se observó que en este baño se pueden trabajar 16 piezas metálicas con un área de 32 cm^2 , (ver página 26 REPLICA 2).

$$\text{Es decir que en total serian } 16 \times 32 \text{ cm}^2 = 512 \text{ cm}^2 \quad (28)$$

El área por rin es de 2979.43 cm^2 ,

$$\text{El volumen del tanque es de } 0.9 \text{ m}^3 = 900 \text{ litros} \quad (29)$$

8.2. COSTO DEL TANQUE DE 900 Litros

$$\frac{\$3758.54}{200 \text{ ml}} \left(\frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} \right) 900 \text{ L} = \$16'913.430 \quad (30)$$

La cantidad de cm^2 que se podrían niquelar en el tanque de 900 L seria:

$$\frac{516 \text{ cm}^2}{200 \text{ ml}} \left(\frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} \right) 900 \text{ L} = 2'322.000 \text{ cm}^2 \quad (31)$$

La cantidad de rines que se podrían obtener seria:

$$\frac{2'322.000 \text{ cm}^2}{2979.43 \frac{\text{cm}^2}{\text{rin}}} = 779.34 \text{ rines} \quad (32)$$

Costo de niquelado negro por rin de 14"

$$\frac{\$3758.54}{516 \text{ cm}^2} \left(\frac{2979.43 \text{ cm}^2}{\text{rin}} \right) = \frac{\$21702.14}{\text{rin}} \quad (33)$$

El rin debe de costar más de \$ 21.702.14 para que haya ganancia considerando únicamente costo de reactivos.

Se asume un precio de venta de \$ 80.000.00 por rin.

Si se vendieran 40 rines al mes, entonces el ingreso mensual seria de:

$$40 \times 80.000 = \$3.200.000.00 \quad (34)$$

Asumiendo un costo de operario de \$35.000.00 el día y que trabajaría 5 días entonces el costo del operario seria

$$5 \times 35.000.00 = \$175.000 \quad (35)$$

Se le debe de pagar adicionalmente a un vendedor \$440.000.00 por vender los 40 rines que equivaldrían a 8 clientes (5 rines por cliente).

Con esto la ganancia mensual seria de

$$\$3.200.000 - (175.000 + 440.000 + 40 \times 21.702) = \$1.716.914.44 \quad (36)$$

8.3. COSTO DE SERVICIOS

Para el acueducto se tiene un costo de $\frac{\$1747.77}{m^3}$, de las tablas de EMCALI

Se estima un consumo de $10 m^3$ al mes, lo cual da un gasto por concepto de agua de

$$10 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mes}} \right) \left(\frac{\$1747.77}{\text{m}^3} \right) = \frac{\$17.477.7}{\text{mes}} \quad (37)$$

La intensidad de corriente por rin es de 59.58 A, y se trabaja a 4 voltios; Si se toma la cantidad máxima de corriente del rectificador como 1000 A, y el voltaje máximo como 25 Voltios, la potencia de trabajo es de $W = VA = 25 (1000) = 25000 \text{ W} = 25 \text{ kW}$

El rectificador debe trabajar 5 minutos por rin, es decir 0.083 horas por rin.

$$\text{Entonces se tiene que } \text{KW.h} = 25 (0.083) = 2.075 \text{ KW.h} \quad (38)$$

El precio del KWh en la industria según las tablas de EMCALI es de \$448.76

$$\text{Luego } \frac{\$448.76}{\text{KW.h}} 2.075 \text{ KW.h} = \frac{\$931.177}{\text{rin}} \quad (39)$$

$$\text{Como son 40 rines al mes, entonces } 40 \frac{\text{rin}}{\text{mes}} \left(\frac{\$931.177}{\text{rin}} \right) = \frac{\$37.247.08}{\text{mes}} \quad (40)$$

En total el consumo de agua y energía sería de $\$17.477 + \$37.247 = \$54.724$ sin contar con otros costos que puedan ocurrir. Es decir que es razonable dejar \$200.000.00 para pago mensual de costos de servicios, energía eléctrica y agua.

$$\text{Quedaría mensualmente } \$1.716.914.4 - \$200.000 = \$1.516.914.4 \quad (41)$$

8.4. COSTO DE LA PLANTA

El baño inicial tiene un costo de	\$ 16.913.430.00
El rectificador tiene un costo de	\$ 5.000.000.00
Los tanques cuestan	\$ 5.000.000.00
El extractor cuesta	\$ 1.000.000.00
Costos adicionales	\$ 1.500.000.00

$$\begin{aligned} \text{Quiere decir que para iniciar la planta se necesitaría } & 16'913.430 + 5'000.000 \\ & + 5'000.000 + 1'500.000 + 1'500.000 = \$29'913.430 \end{aligned} \quad (42)$$

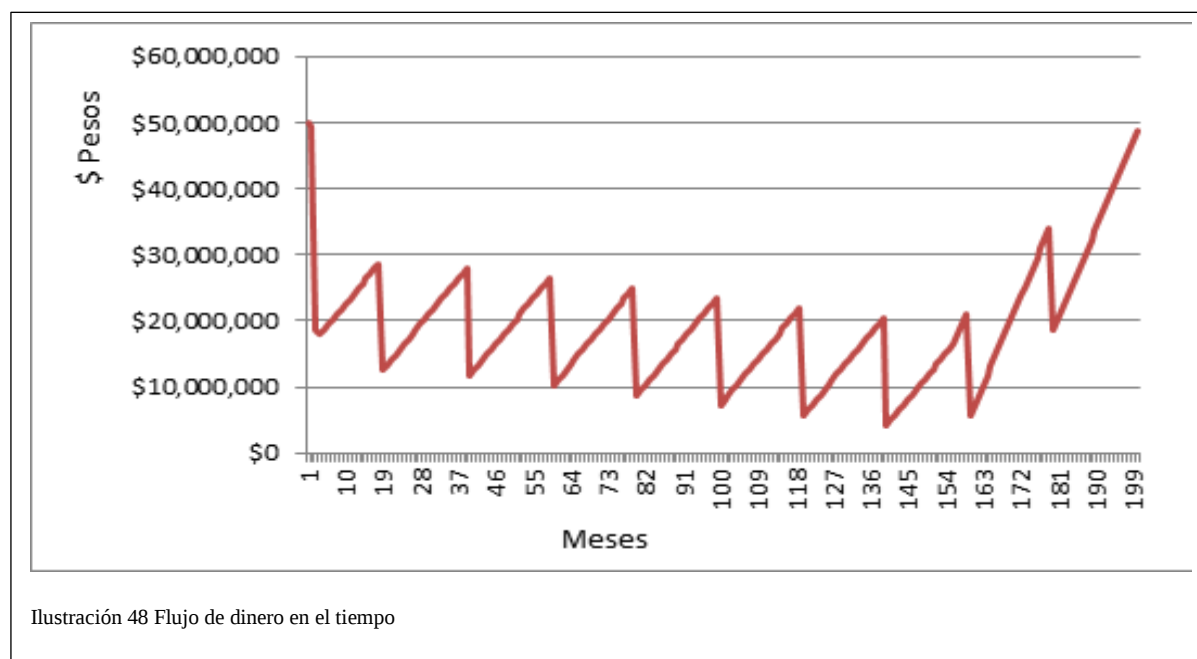
Como según los cálculos derivados de los datos experimentales el baño alcanza para 779 rines y son 40 rines mensuales, entonces quiere decir que aproximadamente cada 20 meses habría que cambiar el baño en su totalidad, ya que

$$\frac{779.34 \text{ rines}}{40 \frac{\text{rin}}{\text{mes}}} = 19.48 \text{ meses} \quad (43)$$

Lo anterior quiere decir que cada 20 meses se necesitarían \$16.913.430.00 para renovar el baño.

Si se asume un préstamo de \$50.000.000.00 a una tasa de interés del 15% anual se puede observar con la función PAGO (EXCEL) que con 156 pagos mensuales de \$ 730.144.00 se pagaría la deuda (13 años) .

Como la ganancia mensual serian de \$1.516.914.40 y los pagos al banco serian de \$ 730.144.00 se puede observar que se puede llegar a pagar la deuda. En la Ilustración 48 se presenta el flujo de dinero en el tiempo.



9. CONCLUSIONES

Con base en los resultados y sus respectivos análisis, se puede afirmar que se logró en forma satisfactoria el objetivo general de esta investigación.

- En los experimentos se verificó que la solución de 200 ml de Allbrite Black 2000 funciona correctamente, dando un depósito negro brillante en 16 piezas de acero inoxidable de 32 cm².
- Después de realizar todos los experimentos y analizar los datos con ayuda de MINITAB y R Commander, se puede concluir que el Espesor del Niquelado Negro sobre la placa metálica, sí se ve afectada de manera importante por los valores de las variables densidad de corriente, tiempo y temperatura.
- La variable que más influye en el espesor de la placa es el tiempo de exposición en el proceso.
- Con un nivel alto en el tiempo de exposición (5 minutos) de la placa metálica sobre la solución se obtienen mejores resultados en el espesor del Níquel negro.
- Se halló que la electrodeposición con el Níquel negro se tiene mejores resultados en el espesor promedio a un nivel bajo en la temperatura (45 °C) .
- El modelo que relaciona las variables de entrada con el espesor del recubrimiento es:

$$\text{Espesor}(\mu\text{m}) = 11,4 + 0,417 \text{ densidad de corriente}(A/dm^2) + 0,844 \text{ tiempo} \\ (\text{Minutos}) - 0,178 \text{ temperatura}(^{\circ}\text{C})$$

- La planta de electroplateado de níquel negro, se recomienda consta de seis tanques, uno para desengrase, otro para decapado, el tanque donde se hace el proceso electrolítico y tres tanques para enjuague. Se utiliza un rectificador como fuente de corriente continua, y una resistencia como medio de calentamiento.
- El proceso podría ser rentable teniendo en cuenta que se vendieran 40 rines mensuales a \$80.000.00 cada uno; con un préstamo de \$50'000.000.00 y con una tasa de interés del 15% anual se recuperaría la inversión en 13 años.

10. RECOMENDACIONES

Como parte final de este proyecto, se presentan las siguientes recomendaciones:

Debido a que la relación tiempo de exposición, temperatura y densidad de corriente resultaron ser variables significativas, sería conveniente realizar más estudios sobre el comportamiento de estas variables para encontrar sus niveles óptimos.

- Se debe estudiar la relación de otras variables como el pH, la velocidad de agitación, la composición de la solución, la distancia entre ánodo y cátodos, con el espesor de la capa de níquel negro.
- Se debe hacer un análisis más profundo de los resultados de difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido obtenidos en este proyecto, para tener idea exacta de la composición de los reactivos; Adicionalmente se puede usar los programas DIFFRAC EVA o MDI JADE para hacer estimaciones del tamaño del cristal y su fase, con la ayuda de la ecuación de Sherrer.
- Se debe hacer un análisis más detallado en cada una de las etapas de este proyecto, es decir hacer el montaje de la planta piloto, obtener la ecuación pero con datos a nivel industrial, verificar el proceso en rines de carro más grandes para identificar que más variables y aditivos intervienen en el proceso para mejorar la adherencia y el brillo, se debe hacer un diseño más detallado de la planta y por ultimo hacer un análisis de mercadeo más profundo para asegurar la rentabilidad de la planta y el correcto funcionamiento de esta.

11. REFERENCIAS

1. **MA.Brett, Oliveira Brett** "Electrochemistry, principles, methods and applications". Universidad de Coimbra, Portugal, capítulo 15. Pág. 341
2. **John J.McKetta** "Encyclopedia of Chemical Processing and Design". New York (1997) Volumen 17
3. **J. B. Mohler** "Electroplating and Related Processes" Chemical Publishing New York 1969
4. **Allen J Bard** "Electrochemical methods Fundamentals and Applications" JOHN WILEY segunda edición(2001), capítulo 1, pág. 18
5. **Ronald A. Walsh** "Machining and Metalworking Handbook ".McGraw-Hill, Third Edition (1999)
6. **Ullman** "Encyclopedia of Industrial Chemistry" Wiley-VCH, Fifth edition, Volume 2,
7. **GorgeA.Di Bari** "Modern Electroplating" JOHN WILEY (2010), quinta edición, cap. 3 página 81
8. **Hoyos Jenny, Muñoz Andrea** "Diseño, construcción y operación de una planta de ensayo de recubrimientos de cromo duro por vía electrolítica" Tesis, Universidad del Valle (2003)
9. **Alomia Jhonatan** "Optimización de los baños de níquel en el proceso de cromado decorativo de motopartes de la empresa FanalcaS.A" Universidad del valle (2011)
10. **William L. Luyben** "Process modeling, simulation, and control for Chemical Engineers" segunda edición
11. **Villanueva Arturo** "Diseño y funcionamiento de una planta piloto de cromado duro" Universidad popular autónoma del estado de puebla (1995) Capítulo 4
12. **Jian-Mei LI** "Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films" Trans. Nonferrous Met.Soc. China 23(2013)2300-2306
13. **George A. Di Bari** "Chronology of Nickel Electroplating" Metal Finishing, Abril 2002
14. **B.V. KUZNETSOV** "A Comparative Study of Tin-Nickel Alloys Obtained by Electroplating and Casting" Metal Finishing, May/Jun 2013

12. BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

1. **Henao, J. E., Gómez, M., & Calderon, J. (2010).** EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquia.
2. **Joya Calderón, Y., & Ramírez Báez, S. M. (2005).** Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usado actualmente en la empresa Fantaxías LTDA. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
3. **Liu, Y., & Zhao, Q. (2006).** Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion. *Journal of Food Engineering*, 72, 266–272.
4. **Liu, Y., Yu, J., Huang, H., Xu, X. L., Gao, Y., & Dong, X. L. (2007).** Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201, 7246–7251.
5. **Mason, R. L., Gunst, R. F., & Hess, J. L. (2003).** Statistical Design and Analysis of Experiments With Applications to Engineering and Science. (Second, Ed.) New Jersey: Wiley Interscience.
6. **Montgomery, D., Peck, E., & Vining, G. (2006).** Introducción al análisis de regresión lineal. México: Cecsa..
7. **Olmos Sánchez, O. (2007).** Aplicación del diseño de experimentos al proceso de moldeo por inyección de plástico de la pieza FCP 52” W 70. Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
8. **Poon , G. K., Chan, J. S., & Williams, D. J. (2001).** Experimental study of workpiece - level variability in blind via electroplating. *Engineering Manufacture*, 215, 521-530.
9. **Torres Medina, L. A. (2007).** Obtención y caracterización de recubrimientos compuestos de nanopartículas de carburo de silicio (SiC) y diamante en una matriz de Níquel. Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería . Medellín: Grupo de Corrosión y Protección.

13. ANEXOS

ANEXO 1 FICHA TÉCNICA PARA EL USO DEL ALLBRITE BLACK 2000

INFORMACIÓN TÉCNICA



ALLBRITE BLACK 2000

ALLBRITE BLACK 2000 es un proceso electrolítico para la obtención de depósitos de níquel aleado de color negro característico, el cual varía desde negro brillante hasta gris metálico de buen efecto decorativo y resistente a la corrosión, dependiendo la apariencia final del brillo y estado del material base

ALLBRITE BLACK 2000 tiene una amplia aplicación en los campos decorativos en especial muebles, accesorios de baño, bisutería, fantasía y lámparas con una aplicación de laca transparente.

ALLBRITE BLACK 2000 A	UN	N.A.	IMO	N.A.
ALLBRITE BLACK 2000 B	UN	3287	IMO	6.1
ALLBRITE BLACK 2000 C	UN	N.A.	IMO	N.A.
ALLBRITE BLACK 2000 WA	UN	N.A.	IMO	N.A.

VENTAJAS

- Color negro-gris metálico atractivo en un solo baño.
- Fácil aplicación.
- Trabaja tanto en tambor como en estático.
- La solución es químicamente estable y se puede obtener repetitividad de resultados.
- Se aplica sobre diferentes materiales de base: Latón, Níquel, Cobre.
- Aleación Estaño-Níquel 60 - 40 % aproximadamente.

FORMULACIÓN DEL BAÑO

ALLBRITE BLACK 2000 A	5 - 10 g/l
ALLBRITE BLACK 2000 B	80 - 120 cc/l
ALLBRITE BLACK 2000 C	180 - 240 g/l
ALLBRITE BLACK 2000 WA	1 - 3 cc/l

PREPARACION DE LA SOLUCION

- Lavar bien el tanque a utilizar con el baño de **ALLBRITE BLACK 2000**
- Adicionar el 50% del volumen total con agua desmineralizada preferiblemente o en su defecto agua de red de buena calidad.

FT-FA-15
2(22/04/07)

INFORMACIÓN TÉCNICA



- Calentar a 50°C.
- Adicionar con agitación constante la cantidad necesaria del **ALLBRITE BLACK 2000 C**, hasta total disolución.
- Manteniendo la agitación adicionar las cantidades necesarias de **ALLBRITE BLACK 2000 A** y el **ALLBRITE BLACK 2000 B** respectivamente hasta total disolución.
- Adicionar la cantidad necesaria de **ALLBRITE BLACK 2000 WA**.
- Agitar hasta completa homogenización.
- Ajustar al pH de trabajo con ACIDO CLORHIDRICO diluido.
- Completar al volumen final.

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Temperatura	25 - 55 °C
pH	7.5 - 8.5
d.d.c. Catódica	0.1 - 1 A/dm ²
Filtración	Continua
Agitación	Mecánica, no se debe utilizar aire.
Voltaje Estático	3 - 4 V
Tambor	4 - 5 V
Tiempo Estático	1 - 2 Minutos
Tambor	5 - 6 Minutos

EQUIPOS

Tanques. Polipropileno o P.V.C
Resistencias. Teflón o Titanio
Ánodos. Grafito o Ánodo insoluble (A.I)

FUNCIÓN DE LOS ADITIVOS

ALLBRITE BLACK 2000 A. Es el complejo de estaño, el cual permite el aporte de metal en forma soluble, contribuyendo al aumento de la Resistencia al rayado de la aleación.

ALLBRITE BLACK 2000 B. Es el complejo de Níquel. Permite el aporte de metal en forma soluble y contribuye a la obtención del color de la aleación.

ALLBRITE BLACK 2000 C. Contiene las sales conductoras que permiten mejorar y uniformizar la eficacia en la deposición de la aleación.

ALLBRITE BLACK 2000 WA. Es el responsable de la homogeneidad del brillo del color gris-negro, evitando el manchado durante el secado.

FT-FA-15
2(22/04/07)

INFORMACIÓN TÉCNICA



MANTENIMIENTO

El consumo de los aditivos depende del tipo de instalación, arrastres y condiciones de operación, debiéndose mantener el nivel de cada uno dentro de las condiciones iniciales del baño.

Es recomendable, hacer adiciones frecuentes de cada uno de los aditivos en función de los amperios/ minuto consumidos, adicionando por cada 1000 amp/minuto las siguientes cantidades:

ALLBRITE BLACK 2000 A	25 g
ALLBRITE BLACK 2000 B	100 cc
ALLBRITE BLACK 2000 C	20 g
ALLBRITE BLACK 2000 WA	1 cc

Se debe mantener el pH de trabajo a 7.8. Durante periodos de paro prolongados se debe aumentar el pH a 8.3 y ajustar de nuevo antes de reiniciar trabajo.

Se deben evitar las contaminaciones por Cobre, contenidos bajos entre 2 - 5 ppm producen depósitos manchados.

Las adiciones se deben hacer teniendo en cuenta el orden de formulación en la preparación de un baño nuevo, para evitar la precipitación del complejo de Estaño.

PROPIEDADES FISICO QUÍMICAS DE BAÑO FORMULADO

	BLACK 2.000 A	BLACK 2.000 B	BLACK 2.000 C	BLACK 2.000 WA
Aspecto	Polvo Blanco	Líquido Verde	Polvo Blanco	Líquido Café Claro
Estado físico	Polvo	Líquido	Polvo	Líquido
Color	Blanco	Verde	Blanco	Café Claro
Densidad		1.16 - 1.22		1.01 - 1.03
pH	(Soln. 10 g/l) 1 - 3	7.0 - 9.0		5.0 - 7.0
Solub. en agua	Completa	Completa	Completa	Completa
Naturaleza Química	Ácido	Alcalino.		Ligeramente Ácido

FT-FA-15
2(22/04/07)

INFORMACIÓN TÉCNICA



MANEJO

Medios de extinción de fuego	CO ₂ o polvo químico seco
Riesgos de incendio y explosión	Ninguno conocido
Estabilidad	A temperatura y humedad controladas
Precaución	Ninguna Conocida
Descomposición	Ninguna conocida

PROCEDIMIENTO ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE DESECHOS

Almacenamiento	En un lugar cubierto y fresco sobre estibas o estanterías.
Fugas o derrames	Lavar el piso con abundante agua.
Manejo de desechos	Los efluentes de los enjuagues posteriores al tanque de ALLBRITE BLACK 2000 contienen iones níquel y estaño a un pH ligeramente alcalino. Para el vertido de los mismos se debe tener en cuenta la norma vigente en cada área de trabajo.

RIESGOS PARA LA SALUD

Contacto con los ojos	Irritación.
Contacto con la piel	Picazón y enrojecimiento de la parte afectada.
Ingestión	Irritación de órganos digestivos
Inhalación	Ninguna conocida

PRIMEROS AUXILIOS

Ojos	Lavar con abundante agua por lo menos 15 minutos y acudir al medico
Piel	Remover la ropa impregnada y lavar con abundante agua el área afectada.
Ingestión	Beber abundante agua sin ingerir.

EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL

Ventilación	La necesaria
Protección respiratoria	Emplear mascara para su manipulación.
Protección de los ojos	Emplear gafas.
Protección de la piel	Uso de guantes y delantal plástico para manejo de productos químicos
Limite de exposición	No aplicable

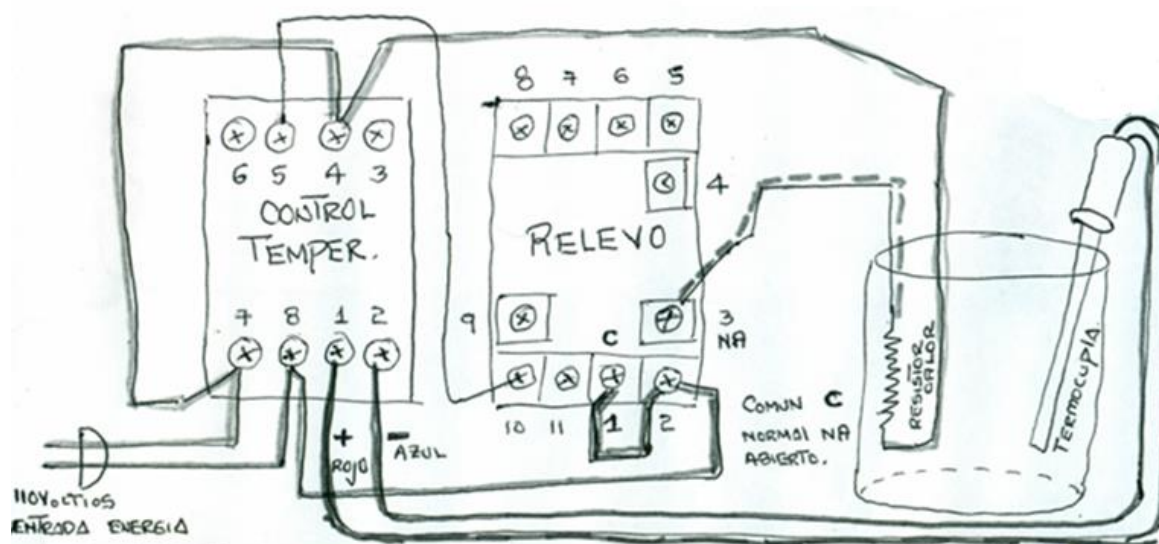
Todos los detalles y recomendaciones vienen precedidos de una larga experiencia Industrial, pero aún así, no nos permiten garantizar resultados sin una previa adaptación a las condiciones existentes en los diferentes casos, ni en cualquier circunstancia que esté fuera de nuestro directo control o de las estipulaciones especiales dadas por el Servicio Técnico.

FT-FA-15
2(22/04/07)

ANEXO 2 SISTEMA PARA EL CONTROL DE TEMPERATURA

INFORMACION PARA HACER UN CONTROL DE TEMPERATURA A NIVEL DE LABORATORIO, Y PARA DESARROLLAR UNO A NIVEL INDUSTRIAL⁹

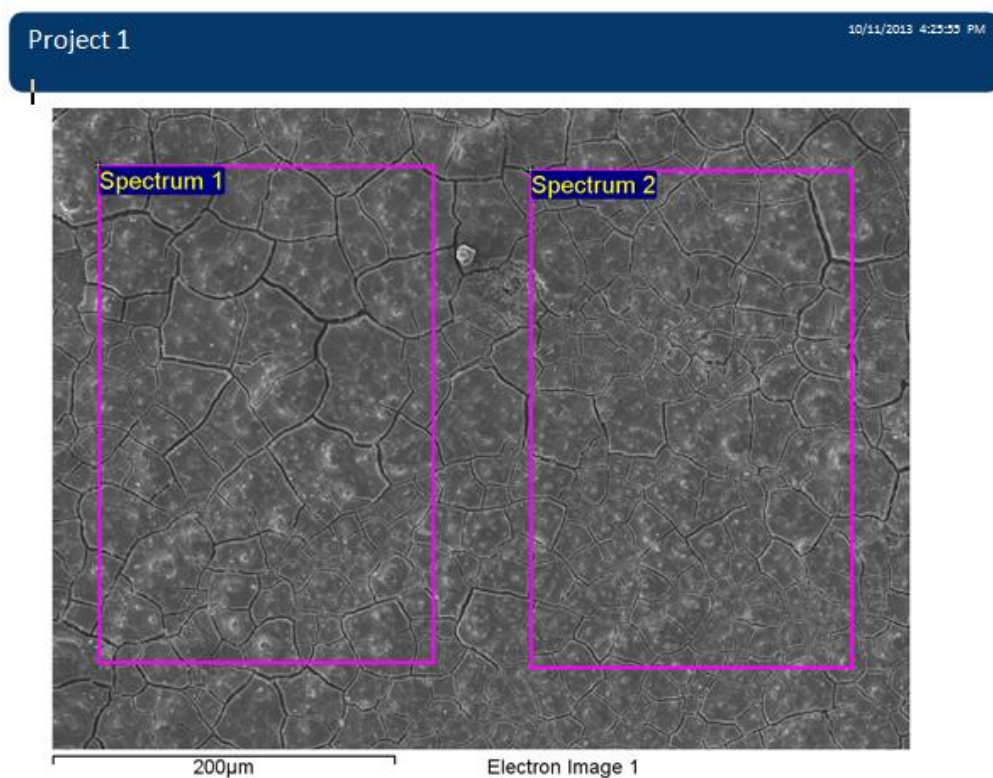
A continuación se presenta un control de temperatura a nivel de laboratorio, que consta de una resistencia que actúa como elemento de calentamiento, una termocupla (RTD), un Relé y un controlador de temperatura.



⁹ Fuente: Ingeniero Jinmer Abdul Valderrama V.

ANEXO 3 RESULTADOS MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Muestra 4



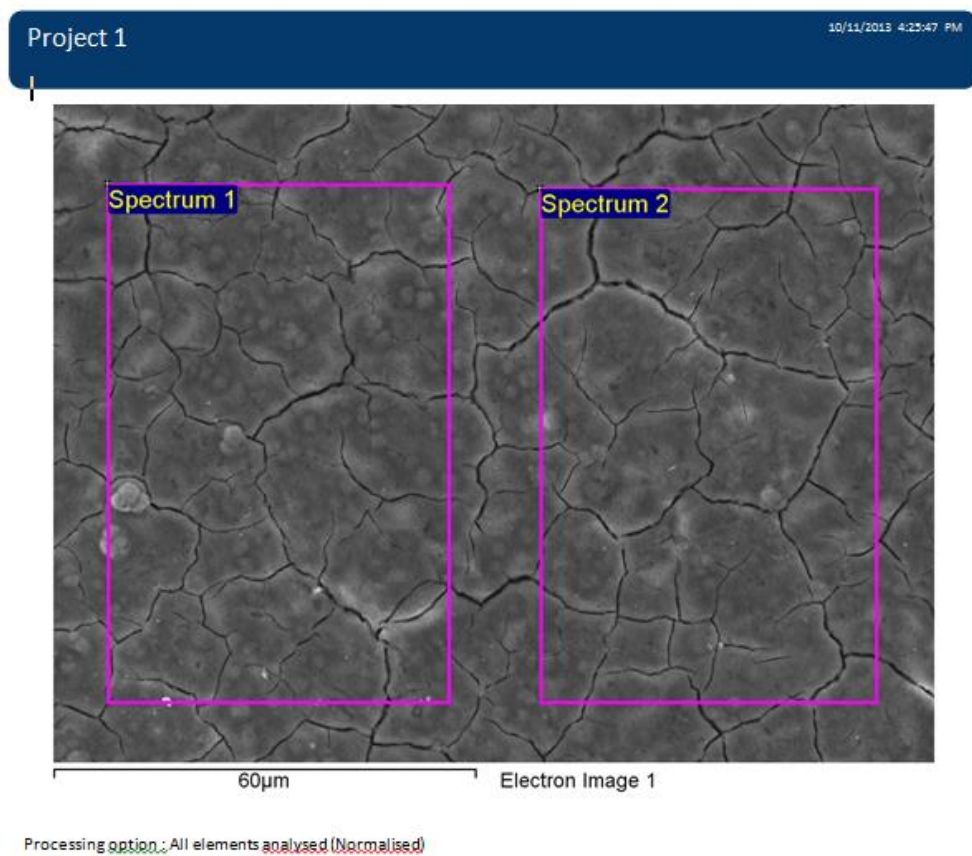
Processing option: All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Na	P	S	Cl	K	Ca	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	40.58	1.11	7.18	1.18	0.80	6.26	1.10	41.79	100.00
Spectrum 2	Yes	41.07		7.21	0.95		5.61	1.53	43.62	100.00
Max.		41.07	1.11	7.21	1.18	0.80	6.26	1.53	43.62	
Min.		40.58	1.11	7.18	0.95	0.80	5.61	1.10	41.79	

All results in weight%



Muestra 4 campo de 60 micrones



Spectrum	In stats.	O	Na	P	S	Cl	K	Ni	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	44.64		2.29	0.82	0.76	5.03	31.87	14.60	100.00
Spectrum 2	Yes	44.24	1.03	2.74	0.95	1.02	4.79	31.99	13.25	100.00
Max.		44.64	1.03	2.74	0.95	1.02	5.03	31.99	14.60	
Min.		44.24	1.03	2.29	0.82	0.76	4.79	31.87	13.25	

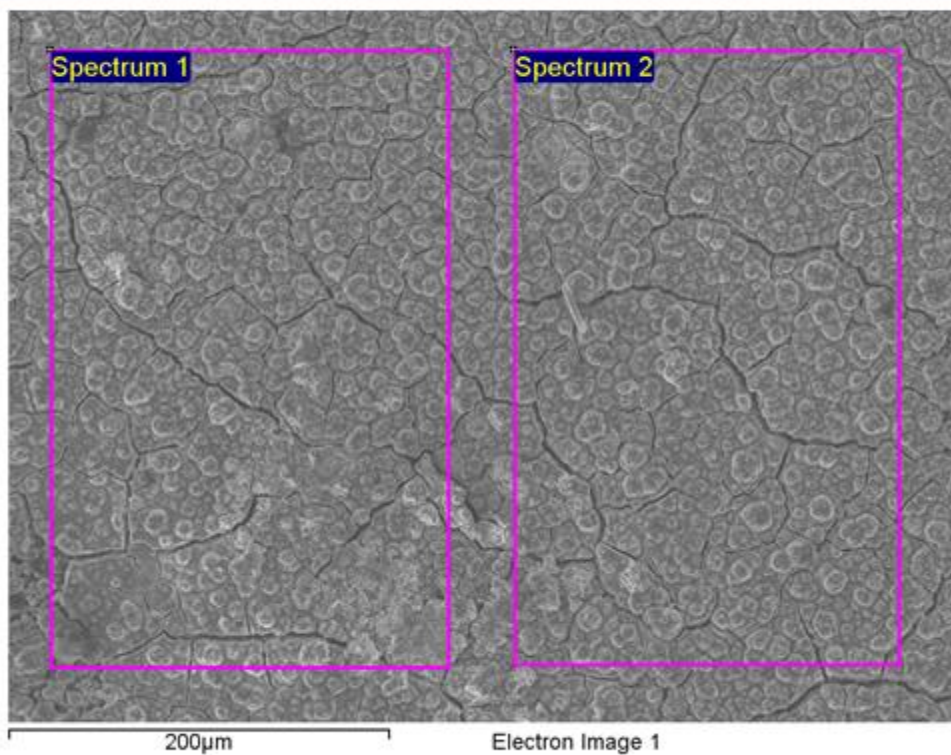
Inca

All results in weight%

Muestra 5

Project 1

10/11/2015 5:02:47 PM

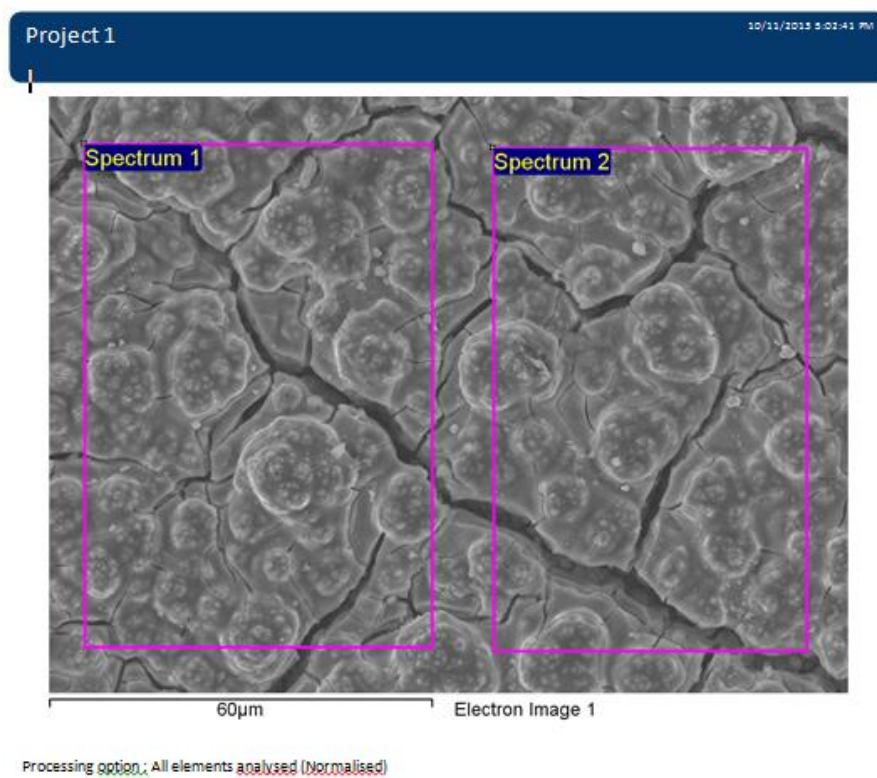


Processing option: All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats	O	Na	P	S	K	Ni	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	43.36		4.12	0.66	4.54	34.15	13.17	100.00
Spectrum 2	Yes	42.94	0.99	4.37		4.77	34.20	12.73	100.00
Max.		43.36	0.99	4.37	0.66	4.77	34.20	13.17	
Min.		42.94	0.99	4.12	0.66	4.54	34.15	12.73	

Inca

Muestra 6 campo de 60 micrones



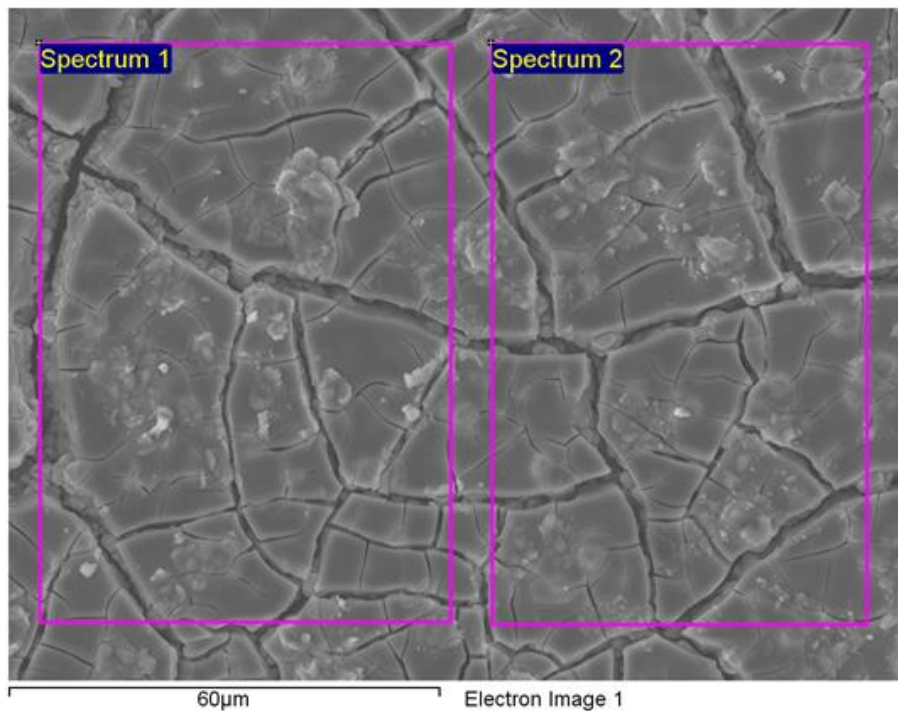
Spectrum	In stats	O	P	S	K	Ni	Mo	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	41.57	4.07		3.86	37.03	1.93	11.53	100.00
Spectrum 2	Yes	43.01	4.44	0.69	4.74	34.83		12.29	100.00
Max.		43.01	4.44	0.69	4.74	37.03	1.93	12.29	
Min.		41.57	4.07	0.69	3.86	34.83	1.93	11.53	



Muestra 7 campo de 60 micrones

Project 1

10/11/2013 5:20:19 PM



Processing option: All elements analysed (Normalised)

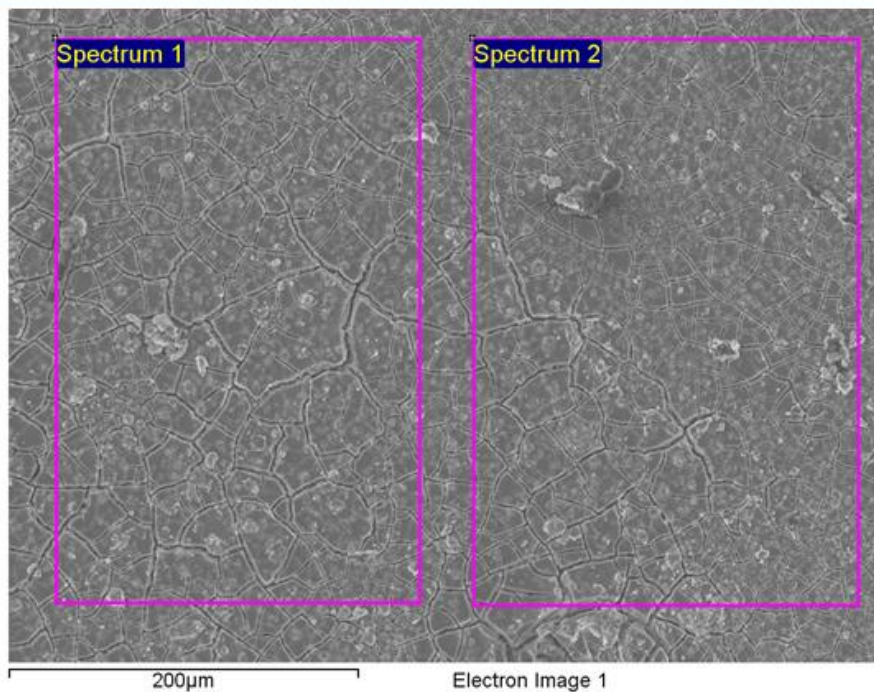
Spectrum	In stats	O	P	S	Cl	K	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	38.20	9.11	1.45		12.06	39.18	100.00
Spectrum 2	Yes	41.04	8.12	1.51	0.68	11.49	37.16	100.00
Max.		41.04	9.11	1.51	0.68	12.06	39.18	
Min.		38.20	8.12	1.45	0.68	11.49	37.16	

Inca

Muestra 8

Project 1

10/11/2013 3:20:26 PM



Processing option: All elements analysed (Normalised)

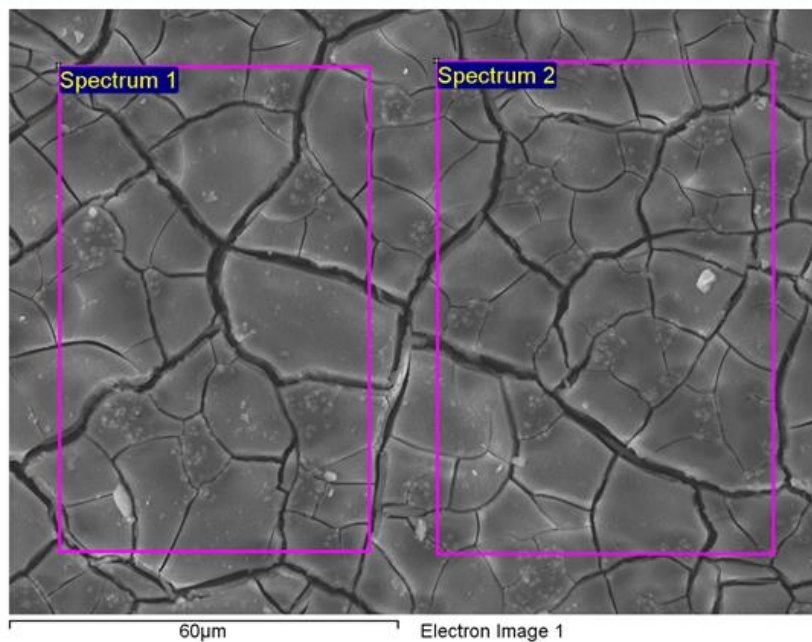
Spectrum	In stats.	O	P	S	Cl	K	Ca	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	41.90	9.04	1.18		12.23	1.09	34.56	100.00
Spectrum 2	Yes	40.41	9.07	1.43	0.76	11.33	0.94	36.05	100.00
Max.		41.90	9.07	1.43	0.76	12.23	1.09	36.05	
Min.		40.41	9.04	1.18	0.76	11.33	0.94	34.56	

Inca

Muestra 9 Campo de 60 micrones

Project 1

10/11/2013 4:41:30 PM



Processing option: All elements analysed (Normalised)

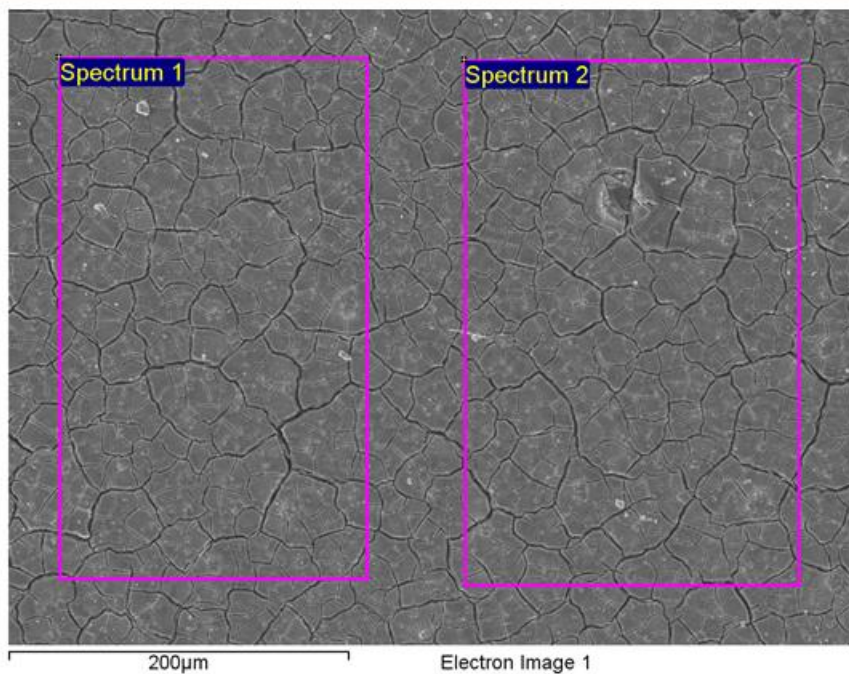
Spectrum	In stats	O	P	S	K	Ca	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	Yes	45.35	8.00	0.82	5.83	0.95	1.63	37.41	100.00
Spectrum 2	Yes	45.58	8.62		6.40			39.40	100.00
Max.		45.58	8.62	0.82	6.40	0.95	1.63	39.40	
Min.		45.35	8.00	0.82	5.83	0.95	1.63	37.41	

Inca

Muestra 16

Project 1

10/11/2013 4:41:37 PM



Processing option: All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	P	S	K	Ni	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	44.72	6.66		6.76	33.45	8.40	100.00
Spectrum 2	Yes	45.02	6.43	0.71	7.04	32.55	8.24	100.00
Max.		45.02	6.66	0.71	7.04	33.45	8.40	
Min.		44.72	6.43	0.71	6.76	32.55	8.24	

Inca

All results in weight%

ANEXO 4 MARCO TEÓRICO ESTADÍSTICO

En este Anexo se presentan los conceptos y técnicas estadísticas de importancia necesarias para llevar a cabo una comparación entre los factores.

Experimento: Conjunto de pruebas cuyo objetivo es obtener información respecto al efecto de un conjunto de factores sobre una o más variables respuesta (en contexto industrial, con el fin de tomar decisiones que permitan mejorar el producto o el proceso en estudio).

variable respuesta: Es la característica variable de salida o propiedad del producto, cuyo valor interesa mejorar. Por lo general el valor de dicha característica determina algún aspecto de la calidad del producto. La conjetura típica para utilizar diseño experimental es que existe otra manera de operar el proceso en la cual el comportamiento de una o varias variables de respuesta sería mejor que la actual.

Factores: Pueden ser de tipo cualitativo donde sus niveles toman valores discretos o de tipo nominal, que no pueden ser fracciones o de tipo cuantitativo, donde sus niveles de prueba pueden tomar cualquier valor dentro de cierto intervalo y la escala es continua, son empleados para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta, es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos.

Niveles y tratamientos: Los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en un diseño experimental se llaman niveles. Una combinación de niveles de todos los factores se llama tratamiento o punto de diseño. De esta manera, en el caso de experimentar con un solo factor, la combinación de niveles es a la vez un tratamiento.

Pruebas: Cada uno de los ensayos elementales del experimento. Al realizar cada prueba se obtiene al azar un individuo de la población asociada al tratamiento correspondiente.

Error aleatorio y error experimental: El error aleatorio es la variabilidad observada que no se puede explicar por los factores estudiados y resulta del pequeño efecto de los factores no estudiados y del error experimental. Por su parte el error experimental refleja los errores del experimento en la planeación y ejecución del experimento.

DISEÑO FACTORIAL

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas o características de calidad, es decir, lo que se busca es estudiar la relación entre los niveles de los factores y la respuesta, con la finalidad de conocer cómo es esta relación y generar conocimiento que permita tomar acciones y decisiones que mejoren el

desempeño del proceso, encontrando una combinación de niveles de los factores en la cual el desempeño del proceso sea mejor y que eliminen o disminuyan algún problema de calidad en la variable de respuesta.

Con el diseño factorial completo se realizan aleatoriamente el proceso con todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles seleccionados, a continuación se presentan las ventajas y desventajas del diseño factorial con respecto a otros diseños de experimento.

Ventajas:

Permiten estudiar los efectos principales, efectos de interacción de factores, efectos simples, efectos cruzados y anidados.

Todas las unidades experimentales intervienen en la determinación de los efectos principales y de los efectos de interacción de los factores, por lo que el número de repeticiones es elevado para estos casos.

El número de grados de libertad para el error experimental es alto, comparándolo con los grados de libertad de los experimentos simples de los mismos factores, lo que contribuye a disminuir la varianza del error experimental, aumentando por este motivo la precisión del experimento.

Desventajas:

Se requiere un mayor número de unidades experimentales que los experimentos simples y por lo tanto se tendrá un mayor costo y trabajo de la ejecución del experimento.

Como en los experimentos factoriales cada uno de los niveles de un factor se combinan con los niveles de los otros factores, a fin de que exista un balance en el análisis estadístico, se tendrá que algunas de las combinaciones no tienen interés práctico pero deben incluirse para mantener el balance.

El análisis estadístico es más complicado que en los experimentos simples y la interpretación de los resultados se hace más difícil a medida de que aumenta el número de factores y niveles por factor en el experimento.

Diseño factorial 2^k

El diseño 2^k es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores. Este diseño proporciona el menor número de experimentos con las que se pueden estudiar K factores en un diseño factorial completo, por consiguiente, estos diseños se usan a menudo en la selección de factores (Mason et al, 2003).

Los diseños factoriales 2^k consideran K factores con dos niveles cada uno, y tienen 2^k tratamientos o puntos de diseño. Las K columnas y 2^k renglones que componen la matriz para este diseño, considerando una réplica, se pueden construir de la siguiente manera: Como se puede evidenciar en la Tabla 1, la primera columna, que corresponde a los niveles del factor A, se alternan signos + y -, empezando con -, hasta llegar a los 2^k renglones; en la segunda columna se alternan dos signos menos con dos signos más, en la tercera cuatro signos menos y cuatro signos más, y así sucesivamente, hasta la k-ésima columna compuesta por 2^{k-1} signos - seguidos de 2^{k-1} signos + (Tabla 1).

Con el diseño factorial completo 2^k se pueden estudiar en total los $2^k - 1$ efectos siguientes:

$$\binom{k}{1} = k, \text{ efectos principales}$$

$$\binom{k}{2} = \frac{k!}{2!(k-2)!} = \frac{k(k-1)}{2}, \text{ interacciones dobles}$$

$$\binom{k}{3} = \frac{k!}{3!(k-3)!} = \text{interacciones triples}$$

⋮

$$\binom{k}{k} = 1, \text{ interacción de los } k \text{ factores}$$

Tabla 13 Cálculo de los efectos de dispersión

Tratamiento	Niveles	Factor A	Factor B	Factor C		Factor K
1	a	-	-	-		-
2	b	+	-	-		-
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	K	+	+	+		-
⋮	ab	-	-	-		-
⋮	ac	+	-	-		-
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	(k-1)k	+	+	+		-
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
2^k	abc.k	+	+	+		+

Donde la operación $\binom{k}{r} = \frac{k!}{r!(k-r)!}$ son las “combinaciones de k en r” y cuantifica el número de maneras diferentes en las que se pueden elegir r objetos de un grupo de k ($r \leq k$). Aplicando esta operación se puede contar el número de interacciones de cada tipo que existen en el factorial completo 2^K .

Al aumentar el número de factores en el diseño 2^k crece rápido el número de tratamientos y por lo tanto el número de corridas experimentales. Si se realizan dos repeticiones en cada punto se tienen que hacer $2 \cdot 2^K$ corridas experimentales, lo cual puede consumir muchos recursos para más de cuatro factores ($k > 4$) ya que serían 64 o más corridas. El diseño 2^4 es quizá el factorial más grande que todavía se puede correr con dos réplicas, lo que implica hacer 32 corridas del proceso, pero incluso con una réplica (16 pruebas) de este diseño es muchas veces suficiente para estudiar los efectos de interés.

Estimación de contrastes, efectos y suma de cuadrados

En un diseño factorial por ejemplo con dos niveles y dos factores, el efecto promedio de un factor puede definirse como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel de ese factor promediado para los niveles del otro factor, Así mismo, los símbolos, a, b y ab Representa ahora el total de las n replicas hechas con las combinaciones de los tratamientos. Ahora, por ejemplo, el efecto de A en el nivel bajo de B es $[a-(1)]/n$ y el efecto de A con el nivel alto de B es $[ab-b]/n$. Al promediarse estas dos cantidades se obtiene el efecto principal de A.

$$A = \frac{1}{2n[(ab - b) + (a - (1))]} \\ = \frac{1}{2n}[ab + a - b - (1)]$$

El efecto principal promedio de B se encuentra a partir del efecto de B con el nivel bajo de A, es decir $[b-(1)]/n$ y con el nivel alto de A $[ab-a]/n$ como:

$$B = \frac{1}{2n[(ab - a) + (b - (1))]} \\ = \frac{1}{2n}[ab + b - a - (1)]$$

El efecto de la interacción se define como la diferencia promedio entre el efecto de dos o más factores variando los niveles entre ellos, a continuación se muestra un ejemplo con interacción doble:

$$AB = \frac{1}{2n} \{[ab - b] - [a - (1)]\}$$

$$= \frac{1}{2n[ab + (1) - a - b]}$$

La interacción para el caso con tres factores se tiene la siguiente expresión:

$$ABC = \frac{1}{4n} \{[abc - bc] - [ac - c] - [ab - b] + [a - (1)]\}$$

$$= \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a]$$

En muchos experimentos que incluyen diseños 2^k , se examinará la magnitud y la dirección de los efectos de los factores a fin de determinar las variables que son de posible importancia. En la mayoría de los casos puede usarse el análisis de varianza para confirmar esta interpretación. Si se considera por ejemplo, las sumas de cuadrado de A, B y AB el contraste para A se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Contraste}_A = ab + a - b - (1)$$

A este contraste suele llamarse el efecto total de A. Además existen contrastes para las interacciones, estos contrastes son ortogonales.

Una forma general de calcular los efectos se muestra a continuación:

$$\text{Efecto } ABC \dots K = \frac{2}{r2^k} [\text{contraste } ABC \dots K]$$

Cada uno de los efectos se estima a partir de su cuadrante, el cual a su vez se puede obtener construyendo la Tabla de signos del diseño (Tabla 1). La Tabla de signos consiste en determinar la columna de signos que llevan los totales en las notaciones para formar el contraste de cada efecto. Las columnas de signos para los contrastes que definen a los efectos principales están dadas directamente por la matriz de diseño, mientras que la columna de un efecto de interacción se obtiene multiplicando las columnas que señala dicho efecto de interacción.

Ahora bien la forma de hallar la suma de cuadrados se puede ver a continuación:

$$SS_A = \frac{[ab + a - b - (1)]^2}{4n}$$

$$SS_A = \frac{[ab + b - a - (1)]^2}{4n}$$

$$[SS]_{AB} = \frac{[ab + (1) - a - b]^2}{2/4n}$$

Donde n es el número de réplicas del experimento, en general la suma de cuadrado viene dado

$$SC_{AB...K} = \frac{1}{r2^k} [\text{contraste } ABC \dots K]^2$$

La suma de cuadrados total cuando se tienen 3 factores se calcula de la siguiente manera:

$$SS_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{ijk}^2 - \frac{y^2 \dots}{4n}$$

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - \dots - SS_K - SS_{AB} \dots - SS_{AB..K}$$

Análisis de varianza

En un diseño 2^k con r replicaciones, la variabilidad total de los $r \cdot 2^k$ datos, medida por su SC_{total} con $r \cdot 2^k - 1$ grados de libertad, donde El análisis de la varianza permite contrastar la hipótesis nula de que las medias de K niveles ($K > 2$) son iguales, frente a la hipótesis alternativa de que por lo menos una de los niveles difiere de las demás en cuanto a su valor esperado. Este contraste es fundamental en el análisis de resultados experimentales, en los que interesa comparar los resultados de K 'tratamientos' o 'factores' con respecto a la variable dependiente o de interés, las hipótesis a plantear son:

Prueba de hipótesis de efectos principales:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = 0 \quad H_a: \tau_1 \neq \tau_2 \quad H_0: \beta_1 = \beta_2 = 0 \quad H_a: \beta_1 \neq \beta_2$$

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = 0 \quad H_a: \alpha_1 \neq \alpha_2 \quad H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = 0 \quad H_a: \gamma_1 \neq \gamma_2$$

Prueba de hipótesis Interacción doble:

$$H_0: \tau\beta_{11} = \dots = \tau\beta_{22} = 0 \quad H_a: \tau\beta_{11} \neq \dots \neq \tau\beta_{22}$$

$$\vdots \vdots \quad \vdots \quad \vdots \vdots \quad \vdots$$

$$H_0: \beta\gamma_{11} = \dots = \beta\gamma_{22} = 0 \quad H_a: \beta\gamma_{11} \neq \dots \neq \beta\gamma_{22}$$

Prueba de hipótesis interacción triple:

$$H_0: \tau\beta\alpha_{111} = \dots = \tau\beta\alpha_{222} = 0 \quad H_a: \tau\beta\alpha_{111} \neq \dots \neq \tau\beta\alpha_{222}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$H_0: \beta\alpha\gamma_{111} = \dots = \beta\alpha\gamma_{222} = 0 \quad H_a: \beta\alpha\gamma_{111} \neq \dots \neq \beta\alpha\gamma_{222}$$

Prueba de hipótesis con cuatro interacciones:

$$H_0: \tau\beta\alpha\gamma_{1111} = \dots = \tau\beta\alpha\gamma_{2222} = 0 \quad H_a: \tau\beta\alpha\gamma_{1111} \neq \dots \neq \tau\beta\alpha\gamma_{2222}$$

Los efectos simultáneos de dos factores combinados y los efectos de los factores separadamente sobre la variable de respuesta son iguales para todas las combinaciones.

Para calcular $SS_{ABC..K}$ como se observa en la antepenúltima fila y la segunda columna de la Tabla 2 cuando se tienen n replicas; se debe primero hallar el contraste (efecto total) para $\binom{k}{k}$ interacciones de k factores, a continuación se expone el contraste para un diseño 2^k para luego expandir la expresión de forma general.

$$\text{Contraste}_{AB} = (a - 1)(b - 1)(c + 1)$$

$$= abc + ab + c + (1) - ac - bc - a - b$$

Una vez calculados los contrastes de los efectos, pueden estimarse los efectos y calcular las sumas de cuadrados de acuerdo con:

$$AB \dots K = \frac{2}{(r2^k)(\text{Contraste}_{AB\dots K})}$$

$$SS_{AB\dots K} = \frac{1}{r2^k} (\text{Contraste}_{AB\dots K})^2$$

Donde n denota el número de réplicas, ahora la suma de cuadrados total es:

$$SS_T = SS_A + SS_B + \dots + SS_{AB..K}$$

La Suma de Cuadrados Residuales se calcula, por diferencia respecto a la total, al igual que sus grados de libertad.

En los diseños 2^k no replicados y con valores pequeños de k ($k \leq 4$), los grados de libertad residuales pueden resultar reducidos. Ello se traduce a un análisis poco potente, en los que no se detectan como significativos efectos que pueden ser importantes. Para obviar este problema, una

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	F
K efectos principales				
A	SS_A	1	$MS_A = SS_A/1$	$F_A = \frac{SS_A}{MC_E}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
K	SS_K	1	$MS_K = SS_K/1$	$F_K = \frac{SS_K}{MC_E}$
$\binom{k}{2}$ interacciones de dos factores				
AB	SS_{AB}	1	$MS_{AB} = SS_{AB}/1$	$F_{AB} = \frac{SS_{AB}}{MC_E}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
JK	SS_{JK}	1	$MS_{JK} = SS_{JK}/1$	$F_{JK} = \frac{SS_{JK}}{MC_E}$
$\binom{k}{3}$ interacciones de tres factores				
ABC	SS_{ABC}	1	$MS_{ABC} = SS_{ABC}/1$	$F_{ABC} = \frac{SS_{ABC}}{MC_E}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
LJK	SS_{LJK}	1	$MS_{LJK} = SS_{LJK}/1$	$F_{LJK} = \frac{SS_{LJK}}{MC_E}$
$\binom{k}{k}$ interacciones de k factores				
ABC...K	$SS_{ABC..K}$	1	$MS_{ABC..K} = SS_{ABC..K}/1$	$F_{ABC..K} = \frac{SS_{ABC..K}}{MC_E}$
Error	SS_E	$2^k(n-1)$	$MC_E = \frac{SCE}{4(n-1)}$	
Total	SS_T	$n2^k - 1$		

Tabla 14 Análisis de Varianza ANOVA

solución es acumular en el residuo las SS y los GL de aquellos efectos que resulten pequeños, especialmente si corresponden a interacciones. Se recomienda al respecto que los gl_{res} sean del orden de 10 o mayores, y en cualquier caso, los gl_{res} deberían ser al menos 4, pues en caso contrario la potencia resultante sería muy pequeña.

Construcción del modelo 2^k

Por lo general, en los problemas prácticos el analista tiene un grupo de regresores candidatos, que deberían incluir a todos los factores influyentes, y debe determinar el subconjunto real de regresores que debe usarse en el modelo. La definición de un subconjunto adecuado de regresores para el modelo es lo que se llama problema de selección de variable.

La construcción de un modelo de regresión que sólo incluya un subconjunto de los regresores disponibles implica dos objetivos contrapuestos:

Se desea que el modelo incluya tantos regresores como sea posible, para que el contenido de información en ellos pueda influir sobre el valor predicho de y .

Se desea que el modelo incluya la menor cantidad de regresores posible, porque la varianza de la predicción $\hat{y}$ aumenta a medida que aumenta la cantidad de regresores.

El proceso de encontrar un modelo que sea un término medio entre los dos objetivos se llama selección de la "mejor" ecuación de regresión. (Montgomery, 2000). Para ello se emplea el algoritmo de eliminación hacia atrás, a continuación se describirá este procedimiento.

Eliminación hacia atrás (backward)

La selección hacia atrás comienza con todos los regresores posibles en el modelo y trata de eliminar variables hasta que se obtiene un modelo adecuado, así, se comienza con un modelo que incluya todos los K regresores candidato, a continuación se calcula la estadística parcial F para cada regresor, como si fuera la última variable que entró al modelo.

La mínima de esas estadísticas parciales F se compara con un valor preseleccionado, F_{sal} o F_{out} , es decir, la F que sale, por ejemplo, y si el valor mínimo de F parcial es menor que F_{out} se quita ese regresor del modelo, ahora se ajusta un modelo de regresión con $K - 1$ regresores, se calculan las estadísticas F parciales para ese nuevo modelo, y se repite el procedimiento. El algoritmo de eliminación en reversa termina cuando el valor mínimo de F parcial no es menor que F_{out} el valor preseleccionado de corte.

Supuestos del modelo 2^k y del análisis de varianza ANOVA

Todo análisis inferencial expuesto se realiza bajo la hipótesis de que el modelo postulado es correcto. Resulta por tanto esencial utilizar adicionalmente la información contenida en los datos para cuestionarse la adecuación de dicho modelo.

Para que los resultados sean válidos es necesario que los supuestos del modelo se cumplan. Hay varios supuestos como normalidad de los errores, varianza constante de los tratamientos σ^2 e independencia de los errores, que deben cumplirse para poder analizar los datos y probar las hipótesis en un análisis de varianza. El análisis de residuos es la herramienta más potente para analizar este tipo de cuestiones.

El residuo estimado para cada observación e_{ij} no es más que la diferencia entre el valor realmente observado y_{ij} y el valor medio previsto a partir del modelo estimado para esos valores concretos de las variables explicativas $y_{ij} - \hat{y}_{ij}$.

A continuación se muestra como se podrían verificar estos supuestos:

Supuesto de Normalidad: Se pueden graficar los residuales en papel de probabilidad normal, que es un formato para hacer una gráfica del tipo XY, donde una escala es lineal y la otra logarítmica. Si los residuos siguen una distribución normal la gráfica obtenida se asemeja a una línea recta; cuando no es así, el supuesto de normalidad no se cumple. Para hacer esta gráfica se deben seguir los siguientes pasos:

Se ordenan los n residuales de menor a mayor y se les asigna un rango de 1 a n , el cual denotamos por r_i .

Se calcula su posición en base a su rango y al total de observaciones, con la siguiente fórmula: $\frac{i - 0.5}{n}$ $i = 1, 2, \dots, n$.

Se dibujan los puntos $\left(r_i, \frac{i - 0.5}{n}\right)$, r_i sobre la escala lineal y $\frac{i - 0.5}{n}$ sobre la escala logarítmica.

Hay que señalar que la interpretación de esta gráfica es subjetiva, por ello también se pueden efectuar la prueba de hipótesis ShapiroWilks, donde las hipótesis estadísticas son:

H_0 : Los datos proceden de una distribución normal.

H_a : Los datos no proceden de una distribución normal.

Si la hipótesis nula, de normalidad en la población, es cierta, entonces se puede afirmar que los valores muestrales provienen de una distribución $N(\mu, \sigma^2)$ y sus correspondientes

valores tipificados y ordenados, serían una muestra ordenada procedente de una $N(0,1)$. Dada una muestra aleatoria simple de tamaño n digamos $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ se quiere saber si proviene de una población con distribución normal.

Es necesario por tanto,

Ordenar los datos de menor a mayor los cuales se denotan los datos ordenados por $x_1, x_2, \dots, x_n$

Obtener los coeficientes $a_1, a_2, \dots, a_k$ siendo $a_i = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^k c_i^2}$, donde $k = \frac{n}{2}$ si n es par y $k = \frac{n-1}{2}$ si n es impar,

Se calcula después el estadístico W definido por:

$$W = \frac{1}{(n-1)S^2} \left[\sum_{i=1}^k a_i (x_{n+i-1} - x_i) \right]^2$$

donde S^2 es la varianza muestral. Los valores de los a_i y del estadístico W están tabulados. La distribución del estadístico se encuentra también tabulada para cada nivel de significancia.

Finalmente la hipótesis de normalidad será rechazada cuando el valor W observado en la muestra, sea menor que el valor crítico dado en la Tabla.

Homogeneidad de varianzas: Una manera de verificar que la varianza es constante o igual en todos los tratamientos, es trazando una gráfica con los valores predichos (generalmente en el eje x), contra los residuales (en el eje y). Si estos puntos se distribuyen aleatoriamente en una banda horizontal, esto es sin patrón específico alguno, se puede decir que los tratamientos tienen igual varianza. En el capítulo tres se ilustran con detalle estas gráficas. Los paquetes estadísticos nos proporcionan generalmente estas gráficas y en ocasiones pruebas de homogeneidad de varianzas. En el apéndice C se anexa una de estas pruebas, conocida como prueba de Bartlett. Aunque no se explicarán en este apartado, cabe mencionar que existen transformaciones para estabilizar la varianza y son simplemente transformaciones que cambian la escala de las observaciones con el fin de que cumplan con los supuestos del modelo.

La prueba de Bartlett es una de las técnicas más usadas para probar homogeneidad de varianza. En las investigaciones científicas al medir las observaciones en dos o más muestras poblacionales, es poco probable que la variación sea igual y el investigador tiene la incertidumbre de definir si las fuentes del error fueron las mismas o si intervinieron uno

o más agentes de variación, por este motivo, la prueba de $X^2_{Bartlett}$ permite determinar si el cambio de la varianza fue dada por el azar o por otros factores de error no deseados por el experimentador.

La hipótesis a plantear para la prueba de Bartlett son:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_n^2 H_a: \text{Al menos un } \sigma_i^2 \text{ es diferente de los demás}$$

El estadístico X^2 utilizado en esta prueba se calcula de la siguiente manera:

$$X^2_{Bartlett} = \frac{\left[L_n \frac{\sum \sigma^2 (n-1)}{\sum (n-1)} \sum (n-1) \right] - \sum L_n \sigma^2 (n-1)}{1 + \frac{K+1}{3(K-1)(N-K)}}$$

Donde,

σ^2 = Varianza

n = tamaño de la muestra del grupo

K = Número de grupos participantes

N = Tamaño total (sumatoria de las muestras)

Superficies de respuestas (sr)

La superficie de respuesta es una metodología estadística de modelación matemática de una o varias variables de respuesta a partir de factores cuantitativos, y tiene como objetivo encontrar la combinación de estos factores que genera un ambiente propicio para la optimización de dicha respuesta. Esta técnica es clave para el control de calidad en la industria, ya que optimiza características de calidad a partir de los escenarios bajo los cuales estas se dan, permitiendo así la optimización de recursos y en general de procesos que así lo requieran.

La superficie de respuesta permite que el investigador inspeccione de manera visual, la respuesta promedio para cierta zona de los niveles de los factores de interés, los cuales deben ser cuantitativos, y evaluar su sensibilidad a dichos factores.

El propósito inicial de esta técnica es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, para así determinar el modelo estadístico que mejor se ajusta a los datos obtenidos. Por ejemplo, si se tiene una variable y, la cual se desea explicar a través de las variables $\mathbf{X} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$, esto puede expresarse mediante la siguiente expresión matemática:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) + \epsilon$$

Donde ϵ es el error asociado a la respuesta y. Si se denota la respuesta esperada como $E(y) = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) = \eta$, dicha superficie representada por η es a lo que se conoce como Superficie de Respuesta (SR).

En muchos de los problemas de este tipo, la forma en que se relaciona la variable respuesta y con las predictoras X es desconocida; una aproximación intuitiva es ajustar un polinomio de orden bajo en una región restringida dentro de la función de respuesta, si esta respuesta se ve bien modelada mediante una función lineal entonces se dirá que la aproximación funcional es de primer orden:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

Mientras que si hay una curvatura en el sistema se ajustara un modelo de orden cuadrático o de segundo orden de la siguiente manera:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

La gran mayoría de los modelos de superficie de respuesta pueden resolverse a través de alguna de estas dos modelaciones o de las dos.

En forma gráfica, el análisis de la superficies de respuesta es observable a través de un caso especial de las curvas de nivel denominados Figuras de contorno que en este contexto representan el mismo valor estimado para la variable de respuesta el cuál es generalmente ocasionado por infinitas combinaciones de valores de los factores experimentales. Una ventaja de la superficie de respuesta es que se pueden observar las estimaciones de la respuesta en todos los posibles niveles de los factores estudiados.

La Modelación de Superficies de Respuesta se puede desagregar en algunos pasos importantes para su análisis.

Seleccionar el tipo de Experimento a ser usado; por ejemplo, los factores cuantitativos $X_1, X_2, \dots, X_k$ pueden servir para explicar la variable de respuesta pero unos en mayor proporción que otros por esto es conveniente seleccionar de entre este conjunto un subconjunto más pequeño de a lo máximo 4 factores, a esto se le conoce como reducción de la dimensionalidad.

En muchos casos es conveniente codificar los valores de los tratamientos por que proporciona un panorama estándar de las medidas. una transformación útil viene dada:

$$X_j^* = \frac{X_j - \left(\frac{X_{jmin} + X_{jmax}}{2} \right)}{X_{jmax} - X_{jmin}}$$

Donde X_{jmin} es el valor mínimo del j-esimo factor y X_{jmax} es el máximo factor del i-esimo factor. La codificación es una transformación biyectiva lo que no afecta el ajuste de un polinomio, es decir que el modelo ajustado para las variables codificadas se puede expresar en un modelo equivalente (del mismo orden).

Como ya se dijo, la función f que se pretende optimizar es desconocida, entonces un segundo paso es tratar de aproximar los datos a dicha función. Para empezar se ajusta un modelo lo más simple posible, es decir el de primer orden, a partir del cual se desarrollan experimentos para probar su ajuste; Todo lo anterior si no se sospecha la existencia de curvatura en el modelo, si es este el caso es mejor ajustar un modelo de segundo orden.

Se puede estimar el modelo por medio de Mínimos Cuadrados Ordinarios (MCO), suponiendo una matriz X conformada de la siguiente manera:

$$X = [1, D]$$

Lo cual se conoce como la matriz de diseño, donde la matriz D se puede conformar según el orden del modelo. Suponiendo que X es de rango completo se tendría la estimación de los parámetros del modelo con la siguiente ecuación:

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t Y$$

Donde la $\hat{\beta}$ es la estimación del modelo propuesto. La variabilidad de las estimaciones se calcula así: $V(\beta) = \sigma^2 (X^t X)^{-1}$, y $V(\beta_i) = \sigma^2 c_{ii}$, donde c_{ii} es la ii-esima componente de la matriz $(X^t X)^{-1}$.

Después de haber estimado el modelo de orden k se puede realizar pruebas estadísticas para saber que tan buen ajuste se tuvo mediante una prueba de hipótesis de significancia del modelo:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = 0$$

De esta forma se puede probar la significancia tanto de los coeficientes concerniente a: componente lineales, cuadráticos, o interacciones etc. para luego remover los términos que no sean significativos y determinar la significancia del modelo.

A través de un análisis de varianza de la siguiente manera (Tabla 3):

Tabla 15 Análisis de Varianza ANOVA para la verificación del modelo de superficie de respuesta

Fuente	gl	Sumas de Cuadrados	Cuadrados Medios	F
Regresión	k	$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$	$\frac{SCR}{k}$	$\frac{SCR/k}{SCE/(N-k)}$
Residuales	N-k	$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y}_i)^2$	$\frac{SCE}{N-k}$	
Error Puro	N-n	$SSErrorPuro = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$	$\frac{SSErrorPuro}{N-n}$	
Falta de ajuste	n-k	$SSFaltadeAjuste = \sum_i r_i (\hat{Y}_i - \bar{Y}_i)^2$	$\frac{SCFaltadeAjuste}{n-k}$	$\frac{SCFaltadeAjuste/(n-k)}{SSErrorPuro/(N-n)}$
Total	N	$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2$		

Finalmente después de haber obtenido un modelo adecuado se puede proceder a encontrar la combinación de los niveles de los k tratamiento que genere un valor óptimo en la respuesta, para esto se presentan las siguientes dos opciones:

Punto Estacionario: el punto estacionario es aquella combinación de los niveles de los factores que maximiza a la respuesta, esto es obtener el punto Estacionario $X_{opt} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$, derivando parcialmente la función $\hat{f}(X_1, X_2, \dots, X_k)$ e igualando a cero, obteniendo el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{f}(X_1, X_2, \dots, X_k)}{\partial X_1} &= 0 \\ \frac{\partial \hat{f}(X_1, X_2, \dots, X_k)}{\partial X_2} &= 0 \\ &\vdots \\ \frac{\partial \hat{f}(X_1, X_2, \dots, X_k)}{\partial X_p} &= 0 \end{aligned}$$

Pendiente en Ascenso/Descenso que es una metodología en la cual después de haberse estimado un modelo de primer orden se procede a ejecutarse una serie de experimentos en dirección a la pendiente y a los niveles de tratamiento que generan un incremento en la respuesta, de ahí se ajusta un nuevo modelo de orden uno. Este procedimiento se ejecuta hasta encontrar una curvatura que pueda generar un punto Estacionario.

Para la modelación y la exploración de la superficie de respuesta en la cual se ajusta un modelo polinómico a los datos, es necesario la elección de un diseño adecuado del experimento a realizar, lo cual dependerá del tipo de modelo bajo el cual se desea trabajar; en ese sentido se tendrían los siguientes modelos:

Diseños de primer orden: Para la elección de un modelo de primer orden se tiene en cuenta la minimización de las estimaciones de Y lo que se logra minimizando los parámetros β_i ; para conseguir esta situación deseada existe una clase de modelos en las que esta condición se cumple, estos son los modelos ortogonales, que son aquellos para los que se verifica que los elementos de fuera de la diagonal principal de la matriz $X'X$ son cero, lo que nos permite determinar de manera independiente los efectos de los k factores. De entre estos modelos los más utilizados son:

Diseños 2^k : El cuál indica que se estimará el efecto que sobre la característica de calidad presentan k factores, cada uno de estos probado en 2 niveles (nivel alto y nivel bajo); se probarán entonces 2^k tratamientos.
