

**ELECTRODEPOSICIÓN DE RODIO EN ALEACIONES DE ORO BLANCO, SIN
NÍQUEL Y SIN PALADIO, CON UN ÍNDICE DE AMARILLEZ SUPERIOR A 19**

**DANIEL ALBERTO PINTO SALAZAR
LAURA MARCELA QUIROZ RAMÍREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ELECTRODEPOSICIÓN DE RODIO EN ALEACIONES DE ORO BLANCO, SIN
NÍQUEL Y SIN PALADIO, CON UN ÍNDICE DE AMARILLEZ SUPERIOR A 19**

DANIEL ALBERTO PINTO SALAZAR

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

LAURA MARCELA QUIROZ RAMÍREZ

Trabajo de Grado para optar el título de Química

DIRECTOR:

M.Sc. Custodio Vásquez Quintero

CODIRECTOR:

Ph.D. Enrique Mejía Ospino

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2008

DEDICATORIA

A Dios, a mis padres y a mis hermanos por su amor y apoyo incondicional.

A Álvaro Julián por mantener mis pies sobre la tierra.

*Y a todas aquellas personas que contribuyeron de alguna forma para que culminara satisfactoriamente esta etapa
de mi vida.*

LAURA MARCELA QUIROZ RAMIREZ

DEDICATORIA

*A mis padres Blanca Cecilia y José Daniel por su amor, confianza y por ser un gran ejemplo
para mí.*

*A mis hermanas Laura, Mónica y Blanca por quererme, apoyarme y soportarme en todas las etapas
de mi vida.*

*A toda la gente de "la Oficina" quienes me acompañaron durante toda mi vida universitaria y serán
compañeros de siempre.*

*Y a todas aquellas personas que con su compañía y apoyo permitieron un feliz término a esta etapa de
mi vida.*

DANIEL ALBERTO PINTO SALAZAR

AGRADECIMIENTOS

Los autores presentan sus más sinceros agradecimientos a:

- Los profesores Ph.D. Darío Yesid Peña y M.Sc. Custodio Vásquez Quintero, quienes nos proporcionaron no sólo la asesoría académica y los recursos físicos para llevar cabo la mayor parte del proyecto, sino también nos ofrecieron su respaldo, confianza y voz de aliento, en los momentos más difíciles.
- El Grupo de Investigación en Corrosión, GIC, por facilitarnos los equipos, reactivos e implementos necesarios para realizar esta investigación. En especial a Paola Juliana Reyes, Ricardo Martínez, Yesid García, Carlos Mauricio Ordoñez, Jorge Sarmiento y Hugo Estupiñán, por compartirnos desinteresadamente sus conocimientos y experiencia, por sus apreciables contribuciones para la realización de este trabajo y, sobre todo, por hacernos sentir parte del grupo desde el primer día de trabajo.
- El Centro de Desarrollo Productivo de Joyería, CDP de Joyería, en especial al Ing. Gustavo Adolfo Martínez, al M.Sc. Olger Giovanni Mendoza y al Ing. Joshua Daza Rincón por que sin su colaboración no se hubiera llevado a feliz término esta investigación.
- El señor Humberto Díaz por su contribución como joyero de Santander.
- El Ing. Wilson Vesga por sus valiosas recomendaciones durante la ejecución del proyecto.

- El profesor Ph.D. Enrique Mejía Ospina por darnos su aprobación y confianza, para que el proyecto pudiera ser interdisciplinario.
- El Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología, COLCIENCIAS, por la financiación económica para la realización de esta investigación.
- La Universidad Industrial de Santander, UIS, la Escuela de Química y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por brindarnos la oportunidad de formarnos como personas y profesionales de una manera integral
- El Ing. Arnaldo Alonso Baquero y el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales, en especial a Monika García por su colaboración y compañía a lo largo de todo el proyecto.
- Los técnicos de laboratorio Ambrosio Carrillo, Jorge Niño Rendón, Adolfo Hernández García, Daniel Garavito Sepúlveda y Mario Alfonso Navarrete.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
2. ESTADO DEL ARTE	4
3. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	7
4. OBJETIVOS DEL PROYECTO	9
4.1 OBJETIVO GENERAL	9
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
5. MARCO TEÓRICO	10
5.1 EL COLOR EN LA JOYERÍA	10
5.1.1 Cuantificación del Color	10
5.1.2 El Color en los Electrodepósitos	13
5.2 ADHESIÓN DE LOS ELECTRODEPÓSITOS	14
5.3 BRILLO DE LOS ELECTRODEPÓSITOS	15
5.4 EMPAÑAMIENTO DE LOS ELECTRODEPÓSITOS	16
5.5 ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X	16
5.6 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	18
5.6.1 Polarización	18
5.6.1.1 Curvas de Polarización Potenciodinámica	19
5.6.1.2 Curvas de Polarización Anódica	22
5.6.2 Polarización Cíclica	24
5.6.3 Voltametría Cíclica	25
5.6.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	29
5.6.4.1 Presentación de Datos	30
5.6.4.2 Gráfico de Nyquist	31
5.6.4.3 Gráfico de Bode	32
6. METODOLOGÍA	33

6.1 ETAPA 1: DOCUMENTACIÓN	33
6.2 ETAPA 2: ENSAYOS PRELIMINARES, DISEÑO Y MONTAJE EXPERIMENTAL	34
6.2.1 Actividad 1. Equipos, Materiales y Reactivos	34
6.2.2 Actividad 2. Preparación de las Probetas	37
6.2.3 Actividad 3. Ensayos Preliminares	37
6.2.4 Actividad 4. Diseño de Experimentos	38
6.2.5 Actividad 5. Montaje Experimental	39
6.3 ETAPA 3: ENSAYOS EXPERIMENTALES	39
6.4 ETAPA 4: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES	40
6.4.1 Actividad 1. Caracterización Química de las Aleaciones de Oro Blanco y de la Solución Comercial de Rodio	40
6.4.2 Actividad 2. Cuantificación del Color y Brillo	40
6.4.3 Actividad 3. Análisis Estadístico de los Resultados Obtenidos	40
6.4.4 Actividad 4. Selección de las Mejores Condiciones	40
6.4.5 Actividad 5. Medición de Espesores	41
6.4.6 Actividad 6. Análisis Metalográfico	41
6.4.7 Actividad 7. Prueba de Adhesión	41
6.4.8 Actividad 8. Pruebas de Empañamiento	41
6.5 ETAPA 5: ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	42
6.5.1 Actividad 1. Sistema Utilizado para las Mediciones Electroquímicas	42
6.5.2 Actividad 2. Ensayos Electroquímicos	42
6.6 ETAPA 6: ELABORACIÓN DEL PROTOCOLO	43
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
7.1 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES	44
7.1.1 Caracterización Química de las Aleaciones de Oro Blanco y de la Solución Comercial de Rodio	44
7.1.2 Cuantificación del Color y el Brillo	49
7.1.3 Análisis Estadístico de los Datos de Color y Brillo Obtenidos	53
7.1.4 Medición de Espesores	55

7.1.5	Análisis Metalográfico	57
7.1.6	Prueba de Adhesión	63
7.1.7	Pruebas de Empañamiento	64
7.2	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	65
7.2.1	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	65
7.2.2	Polarización Potenciodinámica Cíclica	68
7.2.3	Voltametría Cíclica	69
7.3	ELABORACIÓN DE UN PROTOCOLO	71
8.	CONCLUSIONES	76
	REFERENCIAS	77

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Constantes, variables independientes y dependiente del proceso de electrodeposición	34
Tabla 2. Técnicas seleccionadas para realizar la parte experimental	34
Tabla 3. Descripción de los equipos empleados durante la elaboración del proyecto	35
Tabla 4. Condiciones y resultados de los ensayos preliminares	37
Tabla 5. Rangos de trabajo de las variables independientes	38
Tabla 6. Matriz de ensayos del diseño experimental 2 ³	38
Tabla 7. Condiciones de trabajo para las técnicas electroquímicas empleadas	43
Tabla 8. Cuantificación del color y el brillo de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, antes y después de la electrodeposición de rodio, con base en el sistema CIELab, y el índice de amarillez	50
Tabla 9. Depósitos de rodio obtenidos con un índice de amarillez inferior 8	51
Tabla 10. Cuantificación del color y el brillo de las aleación de oro blanco comerciales, antes y después de los depósitos de rodio, con base en el sistema CIELab, y el índice de amarillez	52
Tabla 11. Comparación de los resultados del color y el brillo de los electrodepósitos de rodio realizados por el proyecto sobre los tres tipos de aleaciones de oro blanco adquiridas	53
Tabla 12. Comparación de los resultados del color y el brillo de los electrodepósitos de rodio comerciales realizados sobre los tres tipos de aleaciones de oro blanco adquiridas	53
Tabla 13. Espesor de los electrodepósitos de rodio, sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, con un índice de amarillez inferior a 8	55

Tabla 14.	Espesor de los electrodepósitos de rodio, sobre las tres clases de oro blanco adquiridas	56
Tabla 15.	Espesores de los recubrimientos depositados comercialmente sobre los tres tipos de aleaciones adquiridas	56
Tabla 16.	Descripción de las fases presentes en la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio	58
Tabla 17.	Microfotografías a 50 aumentos de los tres tipos de aleaciones de oro blanco adquiridas	59
Tabla 18.	Conductividad eléctrica de los elementos constituyentes de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio	60
Tabla 19.	Microfotografías a 50 aumentos de los dos mejores electrodepósitos de rodio y del rodinado comercial realizados sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio	61
Tabla 20.	Microfotografías a 50 aumentos de los electrodepósitos de rodio, a las mejores condiciones encontradas, sobre las dos aleaciones comerciales	62
Tabla 21.	Microfotografías a 50 aumentos de los electrodepósitos comerciales de rodio sobre las aleaciones comerciales de oro blanco	63
Tabla 22.	Valores de resistencia a la polarización calculados por extrapolación gráfica	67
Tabla 23.	E_{corr} y E_{prot} para diferentes condiciones	69
Tabla 24.	Potencial al que se encuentran los picos anódicos y catódicos de la voltametría cíclica del blanco	70
Tabla 25.	Potencial al que se encuentran los picos anódicos y catódicos de la voltametría cíclica de la probeta rodinada	71
Tabla 26.	Corriente en los picos anódicos para la probeta desnuda y la rodinada	71
Tabla 27.	Protocolo elaborado para la electrodeposición de rodio sobre oro blanco	72

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Coordenadas del sistema CIELab	11
Figura 2. Diagrama esquemático de la polarización potenciodinámica para las pruebas de corrosión in vitro de una aleación que muestra un comportamiento activo-pasivo	21
Figura 3. Formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica	23
Figura 4. Curva de polarización cíclica	24
Figura 5. Señal de excitación en voltametría cíclica utilizada para obtener el voltagrama de la figura 6	26
Figura 6. Voltagrama cíclico de una disolución 6,0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1,0 M en KNO_3	27
Figura 7. Diagrama de Nyquist de un metal sin recubrimiento	31
Figura 8. Gráfico de Bode característico de un metal sin recubrimiento	32
Figura 9. Probeta de oro blanco fabricada sin níquel y paladio	37
Figura 10. Esquema del montaje experimental empleado para el proceso de electrodeposición de rodio	39
Figura 11. Montaje de la celda plana empleada para realizar los ensayos electroquímicos	42
Figura 12. Espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio	45
Figura 13. Composición determinada para la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio	45
Figura 14. Espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de las aleaciones de oro blanco comercial	46
Figura 15. Ampliación del espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de las aleaciones de oro blanco comercial	46
Figura 16. Composición de la Aleación 1 de oro blanco comercial	47
Figura 17. Composición de la Aleación 2 de oro blanco comercial	47

Figura 18.	Espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de la solución de rodio comercial	48
Figura 19.	Diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema $Rh^{+3}-H_2O$	48
Figura 20.	Gráfico de Pareto estandarizado para YI	54
Figura 21.	Gráfico de efectos principales para YI	54
Figura 22.	Fotografía de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio tomada a 500 aumentos	57
Figura 23.	Fotografía tomada a 1000 aumentos, se indican las tres fases observadas en la aleación de oro blanco sin níquel y paladio	57
Figura 24.	Fotografía de la Aleación 1 a 200 aumentos	58
Figura 25.	Fotografía de la Aleación 2 a 200 aumentos	58
Figura 26.	Ampliación de una de las “colas de cometa” observadas	61
Figura 27.	Resultados de empañamiento	64
Figura 28.	Diagrama de Nyquist para el blanco	66
Figura 29.	Diagrama de Nyquist para el recubrimiento obtenido a 37.5°C, 25 mA/cm ² y 90 s	66
Figura 30.	Diagrama de Nyquist para el recubrimiento obtenido a 50°C, 35 mA/cm ² y 120 s	66
Figura 31.	Diagrama de Nyquist para el recubrimiento obtenido a 50°C, 35 mA/cm ² y 60 s	66
Figura 32.	Diagrama de Nyquist para los recubrimientos obtenidos a 50°C, 15 mA/cm ² y 120 s	67
Figura 33.	Curva de polarización cíclica para blanco y probetas con recubrimientos de YI inferior a 8	68
Figura 34.	Voltametría cíclica del blanco	69
Figura 35.	Voltametría cíclica de la probeta rodinada	70

TÍTULO: ELECTRODEPOSICIÓN DE RODIO EN ALEACIONES DE ORO BLANCO, SIN NÍQUEL Y SIN PALADIO, CON UN ÍNDICE DE AMARILLEZ SUPERIOR A 19*

AUTORES: Laura Marcela Quiroz Ramírez, Daniel Alberto Pinto Salazar **

PALABRAS CLAVES: Oro Blanco, Rodio, Índice de Amarillez, Electroquímica, FRX, CIELab.

Las joyerías santandereanas producen acabados de rodio sobre diferentes aleaciones de oro blanco con el propósito de realzar su belleza. Estos acabados se obtienen mediante el proceso de electrodeposición por corriente directa. Sin embargo los depósitos obtenidos no siempre resultan satisfactorios para el cliente en cuanto a homogeneidad de color, el brillo, resistencia al desgaste y al empañamiento. Ante un hecho evidente como es la firma del tratado de libre comercio, estos problemas le dificultarían seriamente a la joyería santandereana la competitividad en el mercado de exportación.

Para enfrentar esta problemática, en este trabajo de grado se caracterizó la solución de rodio utilizada en el mercado local, se elaboró un diseño factorial de experimentos que permitió evaluar la forma como la temperatura del baño electrolítico, la densidad de corriente y el tiempo de deposición afectan las propiedades del recubrimiento y mejoran el índice de amarillez de la aleación de oro blanco. Se realizó un análisis estadístico y se seleccionaron las condiciones bajo las cuales se obtuvieron recubrimientos con índices de amarillez inferiores a 8. A estos recubrimientos se les midió el espesor mediante Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa (FRXED), se analizaron al microscopio metalográfico con el objetivo de observar irregularidades y se caracterizaron electroquímicamente mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Polarización Potenciodinámica Cíclica y Voltametría Cíclica.

Finalmente se realizó un protocolo para la electrodeposición de rodio en aleaciones de oro blanco, con el cual se obtienen recubrimientos con propiedades (color, brillo, adhesión y espesor), que son aceptables en el mercado internacional de la joyería de oro blanco.

* Trabajo de Grado.

** Facultades de Ciencias e Ing. Físicoquímicas. Escuelas de Química e Ing. Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: M.Sc. Custodio Vásquez Quintero, Codirector: Ph.D. Enrique Mejía Ospino.

TITLE: RHODIUM ELECTRODEPOSITION IN WHITE GOLD ALLOYS, WITHOUT NICKEL AND PALLADIUM WITH YELLOWNESS INDEX ABOVE 19*

AUTHORS: Laura Marcela Quiroz Ramírez, Daniel Alberto Pinto Salazar **

Key Words: White Gold, Rhodium, Yellowness Index, Electrochemical, EDXRF, CIELab.

Jewelry workshops from Santander produce pieces with finishing details made out of rhodium as well as different alloys of gold with the purpose of enhancing the beauty of the pieces. This finishing is obtained through the process of electrodeposition. However the deposits obtained are not always satisfactory for the client in terms of color homogeneity, shining, resistance to the taint as well as wearing down. On the other hand, these problems may difficult the exportation process taking into account the international market and the FTT, all of these is related with the competitiveness towards the international market and how they receive the product.

In order to solve these problems, in this work we emphasize the rhodium solution used in the local market, a factorial design was made which allowed the analysis of the temperature in the electrolytic solution, the electrical density and the time which the deposition affects the yellowness index of the solution and alternatively improve the substrate alloy. A statistical analysis was prepared and the conditions in which the solutions with yellowness index lower than 8 were obtained. The thickness in this solutions was measured with EDXRF (Energy dispersive x-ray fluorescence), the solutions were also analyzed with the Metallographic Microscope to see the irregularities and were classified Electrochemistrly with an Electrochemical Impedance Spectroscopy and finally with Cyclic Potentiodynamic Polarization.

Finally a protocol for the electrodeposition of rhodium in white gold alloys was done, in which acceptable properties such as color, shining, adhesion and thickness were guaranteed in the coatings of white gold jewelry.

* Degree Project.

** Sciences and Physic-chemistries Engineering Faculties. Chemistry and Metallurgic and Materials Science Engineering. Director: M.Sc. Custodio Vásquez Quintero, Codirector: Ph.D. Enrique Mejía Ospino.

1. INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Tradicionalmente el oro de 18 o 14 quilates empleado en la industria de la joyería es una aleación de oro con cobre, el cual mejora las propiedades mecánicas de éste.

El mercado de la joyería en el mundo está en un proceso de mejoramiento continuo, con capacidad para utilizar tecnología de punta, identificar y aprovechar oportunidades en el mercado y adaptación rápida según las exigencias de este, por ello la industria de la joyería ha empezado a trabajar con nuevas aleaciones de oro, las cuales tienen otra serie de elementos en menor proporción tales como zinc, hierro, plata y un elemento blanqueador que normalmente es níquel o paladio. Estas nuevas aleaciones conocidas como “oro blanco”, tienen una mayor dureza y un color blanco que hace que las joyas sean más atractivas.

Sin embargo el oro blanco presenta dos inconvenientes principales, el primero está en que si es preparado con níquel tiene un efecto alergénico sobre la piel de los usuarios, y, por otro lado, si se prepara con paladio, los costos de fabricación son muy elevados debido al alto valor del paladio y a que para los países en vía de desarrollo como Colombia, el paladio debe ser importado desde Europa. El segundo inconveniente que presenta el oro blanco está relacionado con las diferentes tonalidades de blanco que se ofrecen en el mercado, y que dependen del tipo y cantidad de elemento blanqueador que se emplee para su fabricación.

Ante un hecho evidente como es la firma del Tratado de Libre Comercio entre los Estados Unidos y la Comunidad Andina y las grandes posibilidades de intercambio comercial, se presenta la necesidad de unir esfuerzos en la búsqueda de soluciones que permitan ampliar el mercado de las joyas. Todo esto, con el fin de

aumentar la productividad y competitividad de la industria joyera nacional y poder entrar a competir en el mercado internacional.

Por tal motivo el Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (CDP de Joyería) de Bucaramanga en asocio con la Universidad Industrial de Santander y el apoyo económico de Colciencias, han venido adelantando un proyecto de investigación titulado “Contribución al Estudio de la Fabricación del Oro Blanco de 750 Milésimas a Partir de Ligas sin Níquel y sin Paladio” el cual tiene por objeto reemplazar el níquel y el paladio por elementos blanqueadores que sean de fácil adquisición, económicos y no tengan un efecto alérgico sobre los usuarios, para la fabricación de oro blanco de 750 milésimas.

El WHITE GOLD TASK FORCE, que es la entidad encargada de regular los asuntos concernientes con el oro blanco a nivel internacional, en el año 2003 clasificó las aleaciones de oro blanco según el color en¹:

- ⇒ GRADO PREMIUM. Aleaciones con un color blanco bueno. El Índice de Amarillez (YI por sus siglas en inglés, Yellowness Index) debe ser inferior a 19.
- ⇒ GRADO STANDARD. Aleaciones con un color blanco aceptable. El Índice de Amarillez (YI) debe ser mayor a 19 e inferior a 24,5.
- ⇒ GRADO OFF-WHITE. Aleaciones con un color blanco deficiente. El Índice de Amarillez (YI) debe ser mayor a 24,5 e inferior a 32

Aunque se espera obtener oro blanco grado Premium fabricado a partir de los nuevos elementos blanqueadores, empleados en el proyecto que adelanta la Universidad Industrial de Santander y el CDP de joyería, hasta el momento sólo ha sido posible fabricar oro blanco de grado Standard.

Para mejorar la apariencia de las aleaciones de oro blanco de grados Standard y Off-White, la industria de la joyería emplea el proceso de electrorecubrimiento, el

¹ HENDERSON, Steven y Manchanda, Dippal., White Gold Alloys: Colour Measurement and Grading, Gold Bulletin 2005, 38/2

cual requiere de un metal precioso de color blanco, brillante, que permita realizar combinaciones con otros metales y piedras preciosas, tanto por la gama cromática obtenida como porque este magnifique los destellos de la gema al reflejarse en la superficie brillante del metal incrementando el tamaño aparente de ella. Esta es la razón de que las grandes joyas de valiosos brillantes se suelen montar sobre un metal blanco.

De todos los metales del grupo del platino, el rodio es el más reflectivo. Solamente la plata y el aluminio pulido son más brillantes. Pero estos últimos, no permanece tan brillantes y reflectivos al exponerse a las condiciones ambientales normales, como si lo hace la superficie de rodio². De esta forma, el rodio, no sólo mejora el color y el brillo del oro blanco de grado Standard y Off-White, sino también, la dureza superficial y la resistencia a la corrosión de las joyas. Además la densidad del rodio es muy baja en comparación con la de otros metales nobles.

El objetivo del proceso de electrodeposición de rodio sobre el oro blanco es producir una capa atractiva, adherente, resistente al desgaste, con un mínimo de espesor³. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los joyeros de Santander, están produciendo depósitos opacos, de colores no deseados, no uniformes y que se despegan o desgastan en poco tiempo, motivo por el cual en los casos en que se tiene oro blanco de grados Standard u Off-White no es posible dar un acabado que le genere un valor agregado a la joya, y que permita a la joyería santandereana y nacional entrar con alta competitividad en mercados extranjeros.

El proceso de electrodeposición de rodio es un proceso complejo, por el gran número de variables que lo afectan, sin embargo, este puede ser mejorado si se realiza un entendimiento básico del fenómeno de electrodeposición.

² VINSON, Dave. Decorative Rhodium Plating and its Usage on White Gold Alloys. Metal Arts Specialties (2004).

³ AUDETTE, Robert J. Understanding and Controlling the Electroplating Process. (1995)

2. ESTADO DEL ARTE

Dentro de los trabajos realizados sobre el estudio y caracterización del proceso de electrodeposición de metales y específicamente del proceso de electrodeposición de rodio, se encuentran:

- En 1969, Georges y Rabinowicz⁴, encuentran una relación entre el espesor de capas electrodepositadas y la resistencia al desgaste. Concluyen que a bajos espesores de la capa de rodio, se presenta una alta resistencia al desgaste.
- En 1981, Pushpavanam y colaboradores⁵, describen las características más importantes de las soluciones de rodio comerciales y el efecto de impurezas en las propiedades del recubrimiento.
- En 1995, Audette⁶, examina los principios científicos involucrados en el proceso de electroplateado, incluyendo una mirada al fenómeno sub-microscópico que ocurre cuando una corriente eléctrica pasa a través de una solución de plateado. Las características de los depósitos, tales como, brillo, color y resistencia al desgaste son explicadas considerando estos principios.
- En 1997, Pletcher y Urbina⁷, analizan el efecto del ión cloruro en los baños de rodio y concluyen que la electrodeposición de rodio a partir de baños de

⁴GEORGES, J.M. y Rabinowicz, E., The Effect of Film Thickness on the Wear of Hard Electrodeposits, *Wear*, 14 (1969) 171-180

⁵PUSHPAVANAM, Malathy y et. al. Rhodium-Electrodeposition and Applications. *Surface Technology*, 12 (1981) 351.

⁶AUDETTE, Robert J. Understanding and Controlling the Electroplating Process, Santa Fe Symposium, (1995).

⁷PLETCHER, Derek y Urbina, Rosa I. Electrodeposition of Rhodium. Part 1. Chloride Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 137

cloruro de rodio, sobre sustratos metálicos, no es buena y que un control estricto del pH no es esencial. En una segunda publicación, Pletcher y Urbina⁸, caracterizan los electrodepósitos de rodio obtenidos a partir de soluciones de sulfato de rodio y concluyen que la electrodeposición de rodio, sobre sustratos metálicos, a partir de baños de sulfato de rodio, produce capas con buena reflectividad y adhesión.

- En el 2003, Tan y Lim⁹, caracterizan la uniformidad de la electrodeposición de níquel. Concluyen que la combinación de una serie de parámetros (bajo voltaje de compensación, cantidad conveniente de agitación del baño, elevada temperatura, apropiada separación del cátodo-ánodo y concentración de baño) óptimos para la electrodeposición, no produce el efecto sinérgico esperado en la uniformidad del depósito.
- En el 2005, Rao y Trivedi¹⁰, comparan diferentes baños de rodio con base en la calidad del electroplateado obtenido. Además mencionan que la adición de ácido selénico controla el agrietamiento de las capas de rodio.

Algunas de las normas existentes para la caracterización de recubrimientos metálicos y cuantificación del color y el brillo, consultadas son:

- *Designation: B 571–97 (Reapproved 2003) Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings:* Norma ASTM que describe métodos cualitativos para evaluar la adhesión de recubrimientos metálicos.
- *Designation: E 313–05 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates:* Norma

⁸ PLETCHER, Derek y Urbina, Rosa I. Electrodeposition of Rhodium. Part 2. Sulfate Solutions. J. Electroanal. Chem., 421 (1997) 145.

⁹ TAN, Yong-Jun y Lim, Kim Yong. Understanding and Improving the Uniformity of Electrodeposition, Surface and Coatings Technology, 167 (2003) 255.

¹⁰ RAO, Chepuri R.K. y Trivedi, D.C. Chemical and Electrochemical Depositions of Platinum Group Metals and their Applications, Coordination Chemistry Reviews, 249 (2005) 613.

ASTM que describe métodos instrumentales para la determinación del índice de amarillez.

- *Designation: D 1925-99 Test Method for Yellowness Index of Plastics:* Norma ASTM con base en la cual se realizó la clasificación de las aleaciones de oro blanco, según el parámetro de color Índice de Amarillez o Yellowness Index (YI).
- *Designation: D 6290-05 Standard Test Method for Color Determination of Plastic Pellets:* Describe un método para realizar mediciones de color, en diferentes sistemas tales como Yellowness Index, CIE X, Y, Z, y Hunter L, a, b, o CIE L *, a *, b *.
- *BS EN 1811:1999, The Reference Test Method for Nickel Release:* Esta norma europea especifica la preparación de una solución de sudor artificial, para simular la liberación de níquel de artículos metálicos que están en contacto directo y prolongado con la piel.
- *Designation: B568-98(2004) Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry:* Norma ASTM que describe un método no destructivo para medir el espesor de depósitos metálicos y no metálicos mediante espectrofometría de rayos X.
- *Designation: B634 - 88(2004)e1 Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Rhodium for Engineering Use:* Informa sobre los requisitos de los recubrimientos de rodio utilizados para fines de ingeniería. Clasifica los recubrimientos de rodio según el espesor, para ser empleados en la resistencia a la corrosión, resistencia eléctrica, resistencia al desgaste, reflectividad y resistencia al calor

3. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Debido a que la producción de oro blanco de grado Premium tiene un alto costo y con el fin de mejorar el aspecto de las joyas obtenidas a partir de aleaciones de oro blanco de grados Standard y Off-White se emplea la electrodeposición de rodio ya que por su color similar al de la plata hace resaltar las joyas. Los depósitos de rodio, además de mejorar el color blanco de las joyas, también las hacen más resistentes a la corrosión y al desgaste.

Actualmente los joyeros en Colombia realizan el “rodinado” de las joyas de manera muy artesanal, sin conocer el espesor y el color de los depósitos, lo que conlleva a una muy baja calidad del producto y a continuas quejas por parte de los consumidores de joyas, los cuales, cada 6 meses a 1 año, deben volver a “rodinar” sus joyas.

Se hace de esta forma necesario el estudio y mejoramiento del proceso de electrodeposición de rodio sobre oro blanco, con el fin de obtener un método para la electrodeposición que sea económico, pero que a su vez garantice un depósito de rodio adherente, que mejore el color, el brillo y la resistencia a la corrosión del oro blanco, para:

- Las nuevas aleaciones de oro blanco de grados Standard y Off-White, producidas en el proyecto de investigación “Contribución al Estudio de la Fabricación del Oro Blanco de 750 Milésimas a Partir de Ligas sin Níquel y sin Paladio” que adelantan la Universidad Industrial de Santander y el Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (CDP de Joyería) con el apoyo económico de Colciencias.

- Mejorar el proceso de electrodeposición de rodio que actualmente emplean los joyeros de Santander, debido a que la electrodeposición de metales preciosos, como el rodio, es una parte integral de los procesos de fabricación en la joyería, siendo esencial tanto para la producción de joyas atractivas, como para los procesos de acabado y reparación, de joyas ya existentes.¹¹

Esto se puede lograr identificando las variables que se deben controlar durante el proceso, con el fin de obtener un mínimo en el espesor en la capa, que cumpla con los requerimientos del mercado internacional.

También es necesario elaborar un protocolo para el proceso de electrodeposición de rodio, debido a que a la fecha, no existen regulaciones o normas para este procedimiento en el ámbito de la joyería.

¹¹ AUDETTE, Robert J. Understanding and Controlling the Electroplating Process. (1995)

4. OBJETIVOS DEL PROYECTO

4.1 OBJETIVO GENERAL

- Realizar la electrodeposición de rodio sobre oro blanco elaborado a partir de ligas sin níquel y paladio.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones adecuadas, de densidad de corriente, temperatura y tiempo, para obtener un depósito de rodio adherente, que mejore el color, el brillo y la resistencia al empañamiento de la aleación de oro blanco.
- Elaborar un protocolo para la electrodeposición de rodio sobre oro blanco.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 EL COLOR EN LA JOYERÍA

El color es una de las propiedades más influyentes en la joyería y por ende es necesario referirnos en primer lugar a él. Respecto al color se pueden abordar dos asuntos, el primero de ellos es la medición del color como tal en el ámbito de la joyería y el segundo la forma como el color de los electrodepositos es afectado.

5.1.1 Cuantificación del Color

La necesidad de realizar mediciones del color de manera técnica y precisa llevó a la creación de diferentes sistemas para su estimación. Entre estos sistemas se encuentra el sistema Munsell que define el color mediante el valor de tres coordenadas: "hue", "chroma" y "value". El "hue" es el nombre del color descrito en palabras (rojo, verde, azul, etc), "chroma" denota la intensidad del color como la separación desde un eje blanco-gris-negro, y el "value" describe la posición sobre la escala blanco-gris-negro. Los colores se describen comparándolos visualmente con archivos estándar y encontrando la pareja más parecida.

Otro sistema es el DIN utilizado como referencia Europea para el color del oro; se basa en la comparación del color con paneles de oro estándar. Los inconvenientes de este sistema son que la identificación del color también depende del ojo humano, y los paneles de oro de baja pureza están sujetos a la pérdida de color por causa del empañamiento que se produce con el tiempo.

Por lo tanto, el Comité para las Referencias de Color de la Manufacturing Jewellers & Suppliers of America (MJSA) tomó como sistema referencia para el color al sistema CIELab. Este sistema ofrece la ventaja de describir matemáticamente el color sin la intervención del ojo humano. El CIELab es un sistema de medición de color reconocido internacionalmente que fue desarrollado por CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) y adoptado en 1976.

El sistema CIELab expresa el color como coordenadas tridimensionales: L^* , a^* y b^* , donde L^* es la luminancia (brillo). Un valor L^* de 0 significa toda la luz incidente no se refleja, y un valor L^* de 100 significa que la muestra refleja toda la luz incidente. La coordenada a^* mide la intensidad del componente verde (negativo) o rojo (positivo) del espectro, mientras que la coordenada b^* mide la intensidad del componente azul (negativo) o amarillo (positivo). El color de una muestra puede definirse graficando estas coordenadas como un punto en el espacio tridimensional (figura 1).

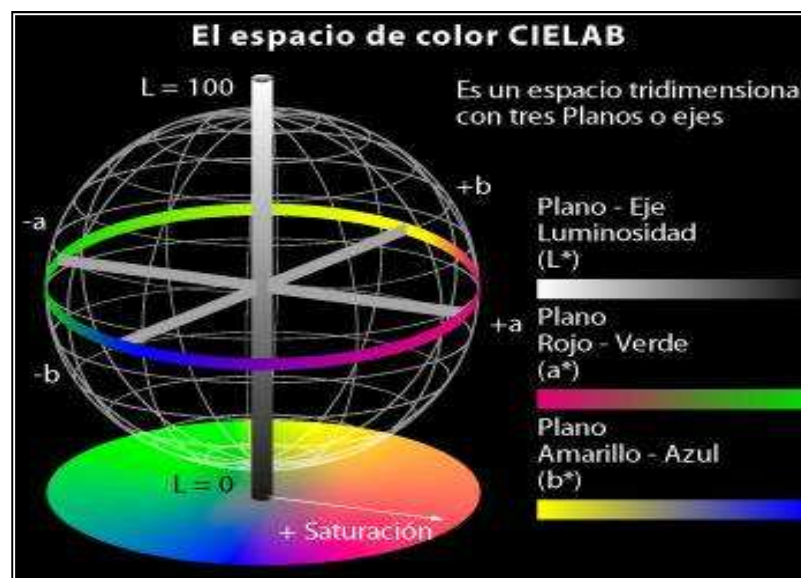


Figura 1. Coordenadas del sistema CIELab¹²

¹² Tomado de: <http://www.gusgsm.com/book/export/html/5>

Cuando se expresa en coordenadas polares se tiene la ventaja de hallar la distancia C (Croma) que es una medida directa del blanqueamiento de la muestra. El valor de C se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$C = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (1)$$

Utilizando esta coordenada, se puede decir que una aleación tiene un mejor blanco cuando C tiende a cero. Los valores L^* , a^* y b^* de una muestra se obtienen como lecturas directas desde un espectrofotómetro el cual está conectado a un computador.

El espectrofotómetro tiene un poder de resolución entre cinco y diez veces mayor que el ojo humano. Como el color de una muestra depende de la iluminación, la muestra misma y el observador, el espectrofotómetro utiliza una fuente de luz artificial que simula la luz natural, un arreglo de fotodiodos y el computador como el observador. Los diferentes problemas relacionados con la medición de color como la objetividad, la exactitud y precisión son resueltos por este sistema.

Interpretar las coordenadas de color puede ser para las personas, en general, un ejercicio tedioso. En la búsqueda de un sistema más práctico para la medida del color blanco, la Manufacturing Jewelers and Silversmiths of America (MJSA), el White Gold Task Force (WGTF) creada por el gobierno de los Estados Unidos, y la Birmingham Assay Office (BAO) del Reino Unido (UK) con la colaboración del World Gold Council (WGC) llegaron, después de muchos esfuerzos, a establecer la definición del color blanco de manera cuantitativa. Esto se logró al calcular el Índice o Grado de Amarillez por el método establecido por la ASTM, conocido con el nombre de ASTM Yellowness Index: D1925. Basa su principio en que la absorción preferente de la luz en las zonas de longitudes de ondas cortas (380 a 440 nm), por una sustancia nominalmente blanca, produce en ella una apariencia de amarillez. El Índice de Amarillez se determina a partir de los valores de los

triestímulos del sistema CIE. La escala es lineal, es decir, a medida que el índice de amarillez disminuye, la aleación es más blanca¹³.

Una vez creado el método para llegar a un consenso entre productores y comerciantes en cuanto al color del oro blanco, en el año 2003 el WHITE GOLD TASK FORCE, conformada por MJSA y el World Gold Council, clasificó el color de las aleaciones de oro blanco utilizando la escala CIELab y el Índice de Amarillez o Yellowness Index (YI), con base en la norma ASTM D1925. La clasificación es la siguiente¹⁴:

- GRADO PREMIUM. Aleaciones con un color blanco bueno y no requieren baño de rodio. El Índice de Amarillez debe ser inferior a 19.
- GRADO STANDARD. Aleaciones con un color blanco aceptable, con la opción del baño de rodio. El Índice de Amarillez será mayor a 19 e inferior a 24,5.
- GRADO OFF-WHITE. Aleaciones que por su color requieren un baño de rodio. El Índice de Amarillez será mayor a 24,5 e inferior a 32.

5.1.2 El Color en los Electrodepósitos

El color blanco de los electrodepósitos de rodio es debido a su alta reflectividad en el espectro visible. Sin embargo la apariencia y color de los electrodepósitos, en general, se puede ver afectado por varios factores, entre los cuales tenemos:

- Las concentraciones relativamente altas de impurezas metálicas puede llevar a una codeposición de estas en diversas cantidades.

¹³ CORTI, Christopher. What is a white Gold? Progress an the issues. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, may, 2005, p. 114-117.

¹⁴ HENDERSON, Steven y Manchanda, Dippal., White Gold Alloys: Colour Measurement and Grading, Gold Bulletin 2005, 38/2

- La agitación del baño de plateado o de la pieza incrementará la rata de deposición del metal más noble presente.
- La condición superficial de la pieza afectará el color debido a las diferencias de reflectividad entre una superficie pulida y una texturizada.
- En el caso de recubrimientos muy delgados, es posible que el metal base afecte el color del electrodepósito.
- Aumentos excesivos tanto en la temperatura como en la densidad de corriente pueden llevar a electrodeposición de metales menos nobles presentes en solución que afecten el color.
- En el caso de baños de muy baja concentración del metal a electrodepositar, excesivos tiempos de plateado conllevan a que este se consuma de la solución, creando condiciones propicias para que se electrodepositen metales no deseados.

5.2 ADHESIÓN DE LOS ELECTRODEPÓSITOS

Una importante propiedad de los depósitos es su adhesión al metal base. Las fuerzas responsables de la adhesión son de naturaleza atómica. En el interior del sólido las fuerzas ejercidas por un átomo actúan solamente sobre los átomos adyacentes, pero en la superficie los átomos actúan también sobre el ambiente, motivo por el cual pueden atraer partículas tales como los átomos del electrodepósito. El efecto de estas fuerzas es mayor a distancias interatómicas. Por consiguiente para obtener una buena adhesión, la interfase de sustancias diferentes al metal base y al metal electrodepositado debe evitarse. Por este motivo la superficie a electroplatear debe estar lo más limpia posible (libre de óxidos, compuestos de pulido, grasa, aceite, etc.) Para realizar esta limpieza existen varias opciones algunas de las cuales son:

- Limpieza ultrasónica: uso de ondas para generar burbujas microscópicas que limpien la superficie mediante un proceso de cavitación.

- Desengrasado con solventes: tratamiento químico orgánico para remover de la superficie grasa y aceites.
- Limpieza al vapor: remoción mecánica asistida por alta temperatura.
- Electrolimpieza: limpieza química asistida por corriente eléctrica, la cual crea una acción de limpieza debido a la formación de burbujas de gas.
- Activación ácida: remueve óxidos metálicos y películas residuales de limpiadores.

En una pieza correctamente limpia es posible tener una película lisa de agua que cubra completamente la superficie.

Una buena adhesión también se obtiene en depósitos sobre superficies rugosas, debido al incremento en el área superficial el cual promueve la adhesión de éste.

La contaminación de las soluciones de plateado con impurezas o partículas orgánicas puede interferir con la electrodeposición del metal en la doble capa, lo cual puede resultar en una pobre adhesión del depósito. Además si la corriente eléctrica es muy alta, el metal puede depositarse tan rápidamente que puede resultar en un electrodepósito quemado o muy rugoso.

5.3 BRILLO DE LOS ELECTRODEPÓSITOS

Un electrodepósito es brillante si la superficie del metal electrodepuesto tiene un alto grado de reflexión. Si el substrato es brillante, el electrodepósito será brillante si es lo suficientemente delgado.

Para asegurar el brillo de los depósitos se usan sustancias principalmente de carácter orgánico, las cuales se agregan al baño y actúan como refinadores de grano, produciendo pequeños cristales del metal depositado. Los granos más pequeños resultan en una superficie más lisa, la cual tiende a desviar la luz reflejada en un grado menor que una superficie más rugosa.

5.4 EMPAÑAMIENTO DE LOS ELECTRODEPÓSITOS

El cambio en el color y brillo (empañamiento) puede ser causado por una variedad de factores:

- Presencia de excesivos aditivos orgánicos o productos derivados de esos aditivos que pueden ocluir el depósito en el metal, y permitir que el depósito se oscurezca después de la exposición a la atmósfera.
- Una limpieza incorrecta de la superficie no es receptiva para un electrodepósito adherente, lo cual puede resultar en zonas sin recubrimientos o con delgadas películas de este, las cuales pierden gradualmente el color cuando se ponen en contacto con la atmósfera o la piel.
- Un electrodepósito que no selle completamente el sustrato, lo que permita la formación de productos de corrosión por la formación de un par galvánico que opaca la joya, o capas tan delgadas que permitan la difusión del metal base a través de ella hasta la superficie.
- Incorrecta limpieza de las piezas electroplateadas, las cuales al quedar con residuos de la solución de plateado serán corroídas causando empañamiento de la joya. ¹⁵

5.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La energía absorbida por los átomos de la muestra genera la producción de rayos X secundarios, ó de fluorescencia emitidos por la muestra. Estos rayos X secundarios tienen una intensidad proporcional a la concentración de cada elemento de la muestra, por ello, al cuantificar esta

¹⁵ AUDETTE, Robert J. Understanding and Controlling the Electroplating Process. (1995)

radiación se determina la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Ello se debe a que la radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y, una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. La FRX es la técnica empleada, normalmente, cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental de una sustancia, pues permite determinar casi todos los elementos del sistema periódico, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos¹⁶.

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica de ensayo no destructiva que permite conocer con alta precisión y exactitud la composición química elemental de un material.

Esta técnica es reconocida por la Organización Internacional de Estandarización (ISO) para el análisis químico, por esta razón es usada para control de calidad con un gran rango de aplicaciones en las universidades, instituciones de investigación, en el campo de la medicina, industrias de comida de petróleo y petroquímicas y de metales.

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X SHIMADZU EDX-800 es un equipo de última tecnología, único en el país, no contaminante y basado en una técnica no destructiva que permite analizar productos terminados sin dejar rastro alguno sobre la superficie de la muestra. Este equipo es capaz de determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos químicos comprendidos entre el C⁶ y el U⁹² de matrices sólidas, líquidas, polvos dispersos o compactados. Posee 5 filtros

¹⁶ MARTÍNEZ, D y Et. Al. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 2. 2006,790

diferentes (Ti, Al, Zr, Mo y Ni) que permiten tener mejores resultados en análisis de trazas de elementos; una cámara interna que permite visualizar con exactitud el punto donde se desea realizar la medición, aún en objetos pequeños o delgados como anillos o dijes y 4 colimadores (1 mm, 3mm, 5 mm y 1 cm) para focalizar y variar el área del análisis. Para mayor precisión en los resultados y de acuerdo con el tipo de muestra a analizar posibilita la modificación de las condiciones de medida a vacío, atmósfera de helio o aire.

Como resultados del análisis se obtiene el espectro correspondiente a la composición de la muestra donde cada pico indica la presencia de un elemento y a la vez la cuantificación de los elementos en porcentaje en peso de la muestra. Permite medir simultáneamente composición y espesor de recubrimientos.

Este equipo posee un software con una amplia base de datos de resultados de análisis de materiales que permiten hacer un análisis cuantitativo de elementos y cuali-cuantitativo de compuestos, además de medición de espesores y análisis químico de recubrimientos y películas delgadas. Determina óxidos, metales, y otras clases de muestras (cerámicos, polímeros, materiales ferrosos y no ferrosos y materiales orgánicos) de manera ágil y confiable sin el uso de patrones de referencia¹⁷.

5.6 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

5.6.1 Polarización

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una pila galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir cuando el circuito se ha cerrado (pila cortocircuitada). La determinación de los

¹⁷ Portafolio de Servicios del Laboratorio de Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X. Centro de Desarrollo Productivo de Joyería. Bucaramanga, Colombia.

potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente. Esta variación en el potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como *polarización*. Es decir que la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él.

Existen diversas causas de la polarización entre ellas se encuentran:

- Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas, aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión. Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (un producto anódico insoluble como un óxido) o gaseosas (películas o burbujas de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión (por ejemplo la llegada de gas oxígeno). Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el metal está *pasivado*.
- Existen otras causas de polarización y las cuales suelen actuar simultáneamente y la contribución individual de cada una de ellas no es fácil de estimar¹⁸.

5.6.1.1 Curvas de Polarización Potenciodinámica

Las pruebas de polarización potenciodinámica se han empleado para evaluar el comportamiento corrosivo in vitro de diferentes tipos de aleaciones. Se necesitan

¹⁸ JACOBO, Silvia E. Guía de Trabajos Prácticos de Química Inorgánica: Corrosión. Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. 2008

tres electrodos: un electrodo experimental preparado a partir de la aleación a estudiar, un contraelectrodo para completar la celda electroquímica y un electrodo de referencia (en general un electrodo saturado de calomelanos o un electrodo saturado de Ag/AgCl). Normalmente se emplean, como electrolitos, soluciones salinas de iones de cloro u otros medios químicos diseñados para simular las condiciones de trabajo. El potenciostato (fuente de alimentación de alta precisión con un voltímetro y un amperímetro) varía lentamente el potencial entre el electrodo experimental y el electrodo de referencia desde un valor relativamente muy negativo a otro relativamente muy positivo (por lo común de -1.000mV a +1.000mV). En el caso de una tasa de barrido normal (cambio de voltaje), 1 mV/s, en el rango total el potencial negativo inicial (polarización cíclica) se completaría en menos de una hora. Sin embargo, se necesita un período de prueba más largo, ya que se permite al potencial de circuito abierto de la aleación relativa al electrodo de referencia, en ausencia de un voltaje externo, que se estabilice antes de que comience el barrido.

La figura 2 muestra un diagrama muy esquemático de la polarización potenciodinámica para una prueba de corrosión de una aleación que muestra un comportamiento activo-pasivo.

El eje vertical muestra el potencial de la aleación relativo al electrodo de referencia (normalmente en unidades de mV o V) en una escala lineal, y el eje horizontal muestra la densidad de corriente (por lo general en unidades de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o mA/cm^2) representados en una escala logarítmica. Las secciones inferior y superior del diagrama son las curvas de la polarización catódica y anódica de la aleación, respectivamente, en las que se han aplicado otros potenciales aparte del potencial de circuito abierto. Estas curvas representan la suma de los procesos electroquímicos, bien sean procesos farádicos que incluyen transferencia de carga, como la ionización metálica y la formación de películas pasivas, o procesos no farádicos, que no incluyen transferencia de carga, como la absorción de

especies, la reorientación de las moléculas de la superficie y los efectos de difusión.

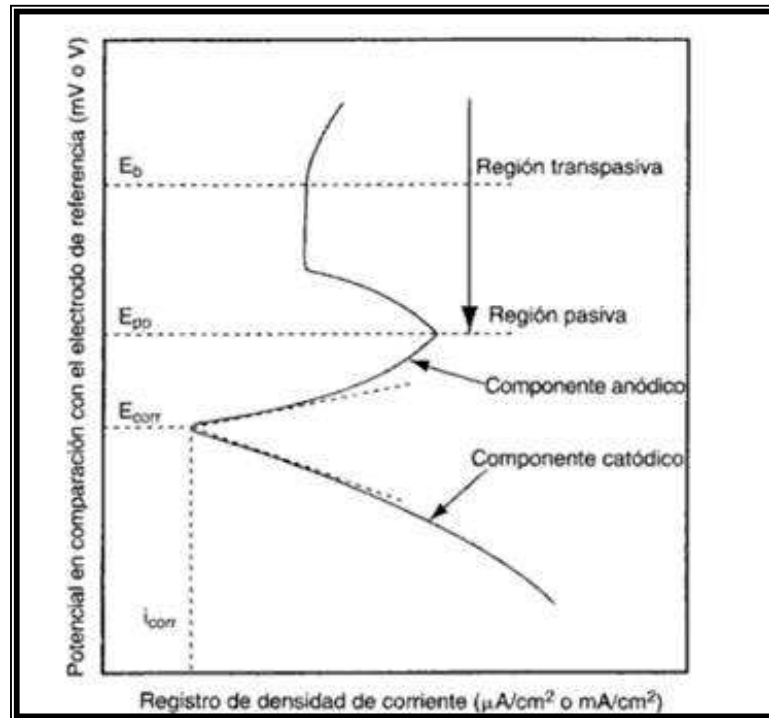


Figura 2. Diagrama esquemático de la polarización potenciodinámica para las pruebas de corrosión in vitro de una aleación que muestra un comportamiento activo-pasivo.

La intersección de las líneas tangentes a esas curvas con densidad de corriente muy baja define el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Al aumentar el potencial más allá de E_{corr} (región activa), donde la curva de polarización tiene forma de S la corriente anódica de la muestra aumenta y después comienza a disminuir hasta el potencial pasivo primario (E_{pp}) hasta un valor menor, a medida que se forma una película pasiva sobre la superficie de la aleación. Después de la formación de la película superficial, hay un cambio mínimo o un pequeño aumento en la densidad de corriente con un voltaje en aumento (parte superior de la región pasiva de la figura 2), hasta que se alcanza el potencial de ruptura (E_b) de la película. A continuación, aumenta con rapidez la densidad de corriente en la región transpasiva, con un posterior incremento del potencial.

Estos diagramas se pueden utilizar para comparar la resistencia a la corrosión in vitro de dos aleaciones cuando se emplea el mismo electrolito y la mismas condiciones de barrido.

La aleación más electroquímicamente activa tendrá un valor menor de potencial de E_{corr} y la densidad de corriente será mayor según un determinado valor del potencial en la zona anódica activa. En el caso de las aleaciones en la que se producen películas superficiales pasivas, como en el acero inoxidable y las aleaciones de titanio, se observa un alto potencial de ruptura. Si el barrido inicial se realiza sobre un rango de potencial no muy amplio, entre -20 mV hasta +20 mV, relativos al potencial de circuito abierto, las curvas de polarización catódica y anódica son aproximadamente lineales. Además se puede determinar la resistencia de polarización (R_p) según el ángulo de estas curvas como medida de la resistencia a la corrosión de la aleación¹⁹.

5.6.1.2 Curvas de Polarización Anódica

En la figura 3 se muestran varias formas posibles que puede tomar la curva de polarización anódica, vamos a analizar con detenimiento que se puede inferir de cada una de ellas:

- En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa.
- En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución).
- Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4.

¹⁹ ANUSAVICE, Kenneth J., and Ralph W. Phillip. Phillips Ciencia de los Materiales Dentales. Madrid: Elsevier, 2004. Págs. 66-67

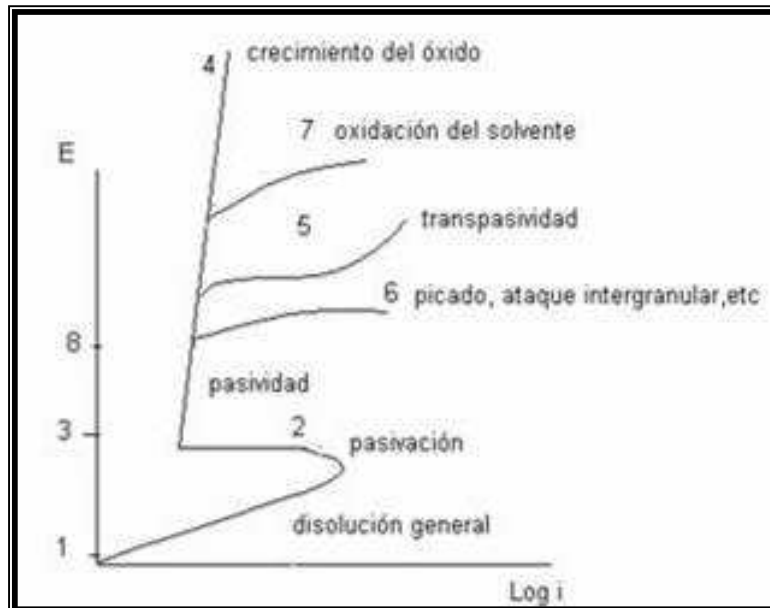


Figura 3. Formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica

Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7.

- Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.
- Curva 6: por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones “agresivos” cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios).
- Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión.

Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

5.6.2 Polarización Cíclica

En esta técnica se aplica un barrido de potencial anódico, desde el potencial de corrosión, E_{corr} , hasta el potencial al cual se alcanza el valor de corriente, llamado corriente de reversa I_{rev} . A este potencial se le llama potencial de reversa, E_{rev} . En este punto el potencial se invierte, barriéndose en reversa (dirección catódica), hasta cruzar la curva de anódica o hasta que la corriente tienda a cero. A este potencial se le llama potencial de protección, E_{prot} , como se muestra en la figura 4.

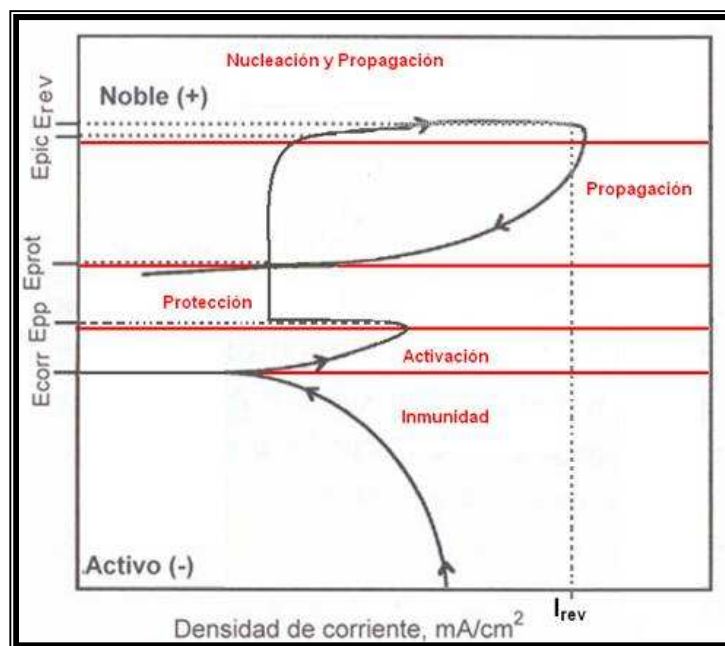


Figura 4. Curva de polarización cíclica

Ahora tenemos un nuevo intervalo de potenciales relacionados con la propagación. A partir del potencial de picaduras E_{pic} , hasta el E_{rev} , tenemos la zona donde las picaduras nuclean y se propagan. Sin embargo entre el potencial E_{pic} y el E_{prot} , tenemos una zona, donde nuevas picaduras no nuclean, pero las que

estén presentes pueden propagarse. Por debajo del E_{prot} , las picaduras no nuclean ni crecen.

Al aplicar el barrido en reversa pueden presentarse tres casos. El primero cuando el E_{prot} cruza la curva de ida en esta zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación de la misma, o sea que se reconstruye la capa pasiva (En este caso se podría hablar de un potencial de pasivación, E_{pp}). El segundo caso, cuando la picadura no se detiene, si no hasta un valor cercano al E_{corr} , o menor, en tal caso, se puede decir que la picadura sólo se detiene al regresar al equilibrio o cuando el material es protegido catódicamente. En este caso estamos hablando de una susceptibilidad muy grande a la corrosión localizada, como es el caso de la corrosión en hendiduras, picaduras o agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.

Cuando la curva regresa por el mismo camino o por un valor de corriente menor, el material no presenta tendencia a la corrosión localizada, es decir que el incremento de corriente no se debe a la corrosión localizada, si no a alguna otra reacción anódica, ya que el área permanece constante.

Esta técnica, si se aplica a diversos valores de concentraciones de agentes agresivos, por ejemplo cloruros, nos permite obtener diagramas predictivos de comportamiento de corrosión localizada, en donde tendremos zonas de nucleación y propagación, zonas de propagación y zonas de protección e inmunidad²⁰.

5.6.3 Voltametría Cíclica

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene

²⁰ ARGANIS, Carlos. Corrosión por picaduras y por hendiduras. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

Dado que se trata de una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial, el nombre correcto es "voltamperometría", sin embargo por comodidad se la conoce con el nombre más corto²¹.

En voltametría cíclica (CV), la variación de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de potencial de forma triangular, tal como la que se muestra en la figura 5. En este ejemplo, el potencial varía primero linealmente desde +0,8 V a -0,15 V frente a un electrodo de calomelanos saturado; cuando se alcanza este valor el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original de +0,8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s.

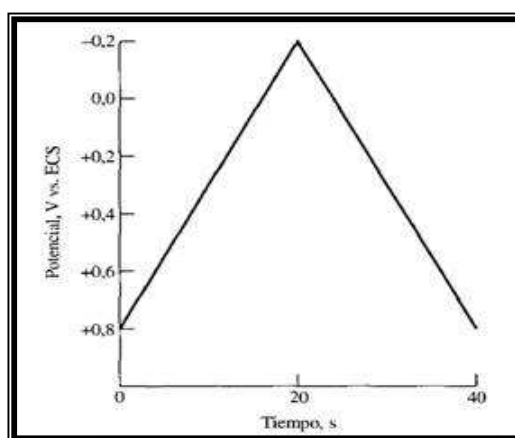


Figura 5. Señal de excitación en voltametría cíclica utilizada para obtener el voltograma de la figura 6.

Este ciclo de excitación se repite a menudo varias veces. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión (en este caso, -0,15 y +0,8 V) se llaman potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento

²¹ VÁSQUEZ Ceballos, Mario. Curso de Química Analítica II: Voltametría Cíclica. Facultad de Química, Universidad de Antioquia, 2007.

dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o más analitos. Dependiendo de la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser negativa, tal como se muestra en la figura 5, o positiva (un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina un *barrido directo*, mientras que uno en la dirección opuesta se le llama un *barrido inverso*). Generalmente, los tiempos del ciclo oscilan desde 1 ms o menos hasta 100 s o más. En este ejemplo el ciclo es de 40 s. La figura 6 muestra la variación de corriente cuando una disolución 6 mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1 M en KNO_3 se somete a la señal de excitación cíclica que se muestra en la figura 5. El electrodo de trabajo es un electrodo estacionario de platino y el de referencia es un electrodo de calomelanos saturado.

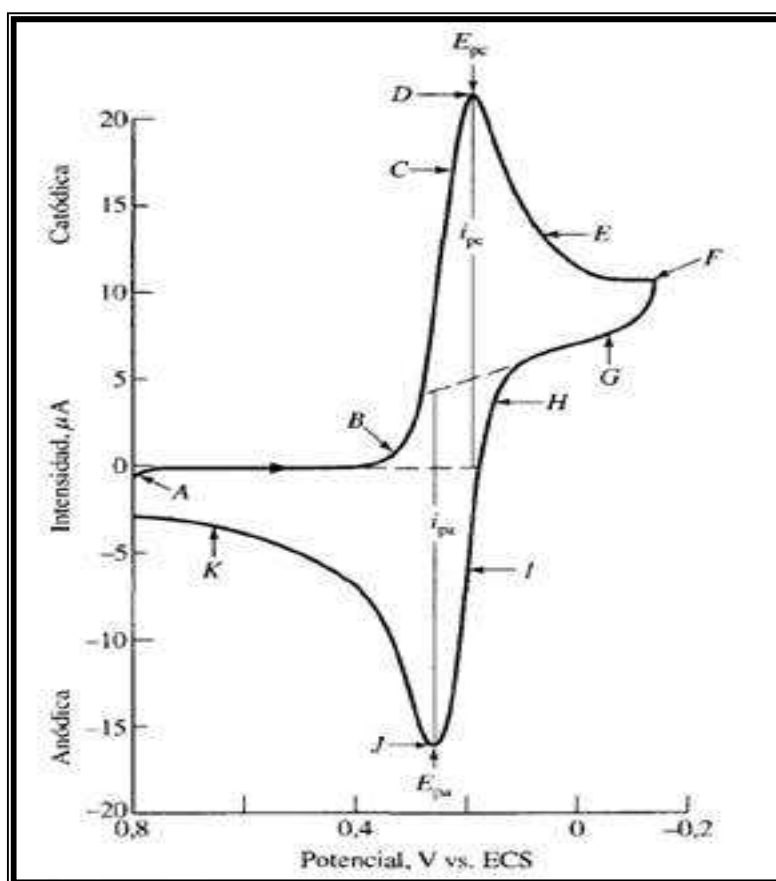


Figura 6. Voltagrama cíclico de una disolución 6,0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ y 1,0 M en KNO_3 .

Al potencial inicial de +0,8 V, se observa una pequeña corriente anódica, que inmediatamente llega a cero cuando se continúa el barrido. Esta corriente negativa inicial proviene de la oxidación del agua para dar oxígeno (a potenciales más positivos, esta corriente aumenta rápidamente y se hace bastante grande a +0,9 V). No se observa corriente entre un potencial de +0,7 y +0,4 V, ya que no hay especies reducibles u oxidables en este intervalo de potencial. Cuando el potencial alcanza valores menos positivos que +0,4 V, se desarrolla una corriente catódica (punto B) debida a la reducción de ion hexacianoferrato (III) a ion hexacianoferrato (II). La reacción en el cátodo es entonces, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

En la región entre B y D tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se hace cada vez menor. La corriente del pico se debe a dos componentes. Una es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst. La segunda es la corriente controlada por difusión normal. La primera corriente disminuye rápidamente (puntos D a F) a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. En el punto -0,15 V (F), se invierte la dirección del barrido. Sin embargo, la corriente continúa siendo catódica incluso cuando el barrido se dirige a potenciales más positivos, debido a que los potenciales son todavía lo suficientemente negativos para producir la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Una vez que el potencial es suficientemente positivo para que la reducción del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ no pueda ocurrir, la corriente cae a cero y entonces llega a ser anódica. La corriente anódica resulta de la reoxidación del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente anódica da un pico y después disminuye a medida que el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ acumulado se consume en la reacción anódica.

Los parámetros importantes en un voltagrama cíclico son el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} y la

corriente de pico anódica i_{pa} . Estos parámetros se definen tal como se muestra en la figura 6. Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódica y catódica son aproximadamente iguales, pero de signo opuesto, y la diferencia entre los potenciales de pico es de $0,0592/n$, donde n es el número de electrones implicados en la semirreacción²².

5.6.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc, combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de Ohm,

²² SKOOG, Douglas A. y Et. al. Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición, McGraw-Hill, España 2001, pág. 708-709.

$$E = IR \quad (2)$$

donde E está en voltios (V), I en amperios (A) y R en ohmios (Ω).

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente,

$$E = IZ \quad (3)$$

donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ω . Es necesario notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}). De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA, la cual es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica.

$$Y = 1/Z = I/E \quad (4)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia esta definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

5.6.4.1 Presentación de datos.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- a) Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (Φ).
- b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y Bode. El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (Φ) y los componentes

real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (5)$$

$$\tan\Phi = Z''/Z' \quad (6)$$

$$Z' = |Z|\cos\Phi \quad (7)$$

$$Z'' = |Z|\sen\Phi \quad (8)$$

5.6.4.2 Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' .

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias; por ejemplo, se puede obtener la resistencia de transferencia de carga del material estudiado (R_p), la capacitancia de la interfaz estudiada (C), la resistencia del electrolito (R_Ω). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado. En la figura 7 se muestra un gráfico de Nyquist característicos de un metal sin recubrimiento.

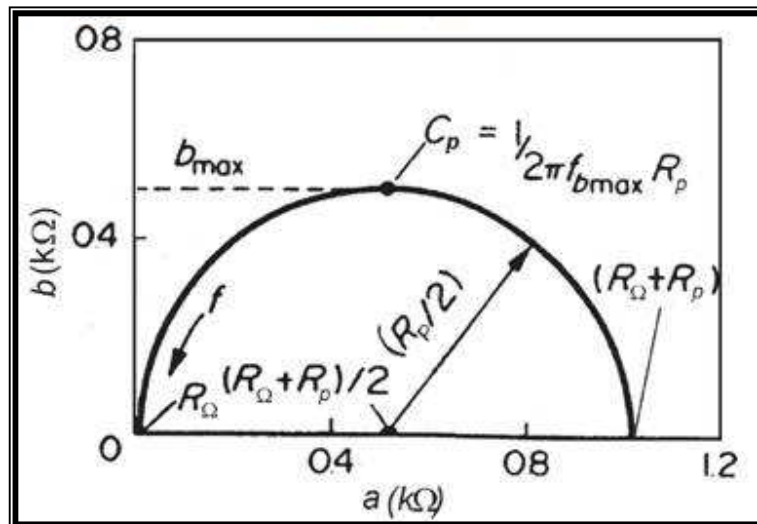


Figura 7. Diagrama de Nyquist de un metal sin recubrimiento.

5.6.4.3 Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (Φ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. La figura 8, corresponde a un gráfico de Bode característico de un metal sin recubrimiento²³.

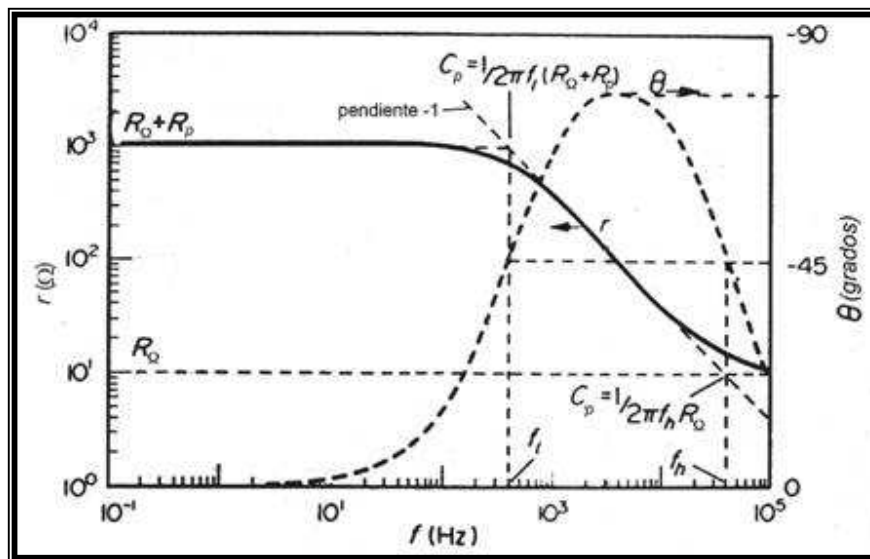


Figura 8. Gráfico de Bode característico de un metal sin recubrimiento.

²³ RODRÍGUEZ Rius, Daniel. Obtención de capas de nitrato de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Universidad Politécnica de Cataluña, 2000.

6. METODOLOGÍA

Las etapas y las respectivas actividades desarrolladas durante el proyecto fueron las siguientes:

6.1 ETAPA 1: DOCUMENTACIÓN

La revisión bibliográfica se realizó en la base de datos de la UIS, el Simposio de Santa Fe, Gold Bulletin, Gold Technology y la Biblioteca del CDP de joyería.

En esta etapa se consultaron artículos de revistas científicas, artículos de revistas de reconocimiento internacional en el área, normas americanas ASTM y normas europea EN, de los cuales se obtuvo la información necesaria para dar inicio al desarrollo del trabajo y realizar los ajustes necesarios durante el trabajo de laboratorio.

Se determinó que los factores más influyentes en el proceso de electrodeposición de rodio son la densidad de corriente, la temperatura y el tiempo, motivo por el cual se tomaron como variables de estudio; se escogió como variable de respuesta el índice de amarillez o Yellowness Index (YI) y se estableció el valor de los factores tomados como constantes. Ver tabla 1.

También se seleccionaron las técnicas necesarias para la fabricación de las probetas y la caracterización de materiales y de los recubrimientos obtenidos. Ver tabla 2.

Tabla 1. Constantes, variables independientes y dependiente del proceso de electrodeposición

Variables Independientes	Variable Dependiente	Constantes
Densidad de Corriente (μ)	Índice de Amarillez (YI)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Agitación [250 rpm] ➤ pH ~ 1 ➤ Distancia Ánodo-Cátodo [6 cm] ➤ Acabado Superficial [0.05μm] ➤ Concentración Rodio en Solución [2g/l] ➤ Relación Ánodo-Cátodo [2:1] ➤ Volumen de Solución [250 mL] ➤ Tipo de Ánodo: Titanio Platinado
Temperatura (T)		
Tiempo (t)		

Tabla 2. Técnicas seleccionadas para realizar la parte experimental

Técnicas Seleccionadas	Justificación
Fundición en Coquilla	Fabricación de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio y disminución en la formación poros.
Espectrofotometría Visible	Cuantificación del color y brillo de las aleaciones de oro blanco y de los depósitos de rodio
Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersa	Caracterización química de la solución de rodio comercial, de las aleaciones de oro blanco y medición del espesor de los recubrimientos de rodio.
Análisis Microscópico Metalográfico	Caracterización microestructural del sustrato.
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	Determinar la resistencia a la polarización de las aleaciones de oro blanco, con y sin recubrimiento de rodio.
Polarización Cíclica	Determinar la resistencia al picado.
Voltametría Cíclica	Determinar los posibles iones liberados durante el proceso de corrosión.

6.2 ETAPA 2: ENSAYOS PRELIMINARES, DISEÑO Y MONTAJE EXPERIMENTAL

6.2.1 Actividad 1. Equipos, Materiales y Reactivos.

Los materiales para la fabricación y pulido de las probetas, la solución comercial de rodio y el ánodo de titanio platinado fueron adquiridos en el mercado nacional, con fondos del proyecto de Colciencias “Contribución al Estudio de la Fabricación del Oro Blanco de 750 Milésimas a Partir de Ligas sin Níquel y sin Paladio”.







Los materiales y reactivos para la limpieza de las probetas, elaboración del sudor artificial según norma EN-1811 y realización de la pruebas electroquímicas, fueron

proporcionados por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC). Con el apoyo del Centro de Desarrollo Productivo de Joyería (CDP) se adquirieron muestras de 2 aleaciones de oro blanco comercial.

Los equipos empleados en el proyecto se describen en la tabla 3.

Tabla 3. Descripción de los equipos empleados durante la elaboración del proyecto

Nombre	Marca	Justificación	Equipo
Fuente reguladora	Termo EC570-90	Mantener un flujo de corriente constante	
Plancha de calentamiento con agitación magnética	Schott SLR	Alcanzar las temperaturas de trabajo y mantener constante la agitación	
Termómetro	Brand 150°C	Controlar la temperatura de los procesos	
pHmetro	pH 744 Meter	Verificar el pH de la solución de rodio durante el proceso	
Galvanostato / Potenciostato	GAMRY	Realización de pruebas electroquímicas	
Horno de resistencia con revestimiento cerámico	Ney Vulcan Inc / 3-550	Alcanzar la temperatura necesaria para los ensayos de adhesión	

Limpiador ultrasónico	ELMA LC30H	Realizar limpieza de las probetas	
Espectrofotómetro visible	GretagMacbeth Color Eye XTH	Cuantificación del color y el brillo	
Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa	Shimadzu EDX 800 HS	Determinación de composiciones y espesor de los recubrimientos	
Microscopio óptico cofocal 3D	HIROX KH-7700	Observación metalográfica	
Analizador de imágenes	LEICA Q6500MC	Observación metalográfica	
Horno de fusión	Neutec J2R	Elaboración de la aleación de oro blanco	

6.2.2 Actividad 2. Preparación de las Probetas.

Mediante la técnica de fundición en coquilla se elaboró un cilindro de oro blanco sin níquel y sin paladio de 16 mm de diámetro y 55 mm de longitud, a partir del cual se obtuvieron 21 probetas de 16 mm de diámetro y aproximadamente 1.5 mm de espesor. Posteriormente las probetas fueron desbastadas hasta lija 1500 y pulidas con alúmina hasta 0.05 μm .



Figura 9. Probeta de oro blanco fabricada sin níquel y paladio

6.2.3 Actividad 3. Ensayos Preliminares

Los ensayos preliminares del proceso de electrodeposición se llevaron a cabo en dos tipos de celda, una tipo plana y otra para electrodeposición por inmersión. Las condiciones y las características de los depósitos obtenidos en los ensayos preliminares se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones y resultados de los ensayos preliminares

Rangos de Densidad de Corriente [mA/cm^2]	Observaciones por Inspección Visual		Constantes
	Montaje en Celda Plana	Montaje por Inmersión	
5-10	Depósito pobre, no homogéneo, opaco y gris	Depósito pobre, no homogéneo opaco y gris	<ul style="list-style-type: none"> ➤ pH ~ 1 ➤ Distancia Ánodo-Cátodo [6 cm] ➤ Acabado Superficial [0.05μm] ➤ Concentración Rodio en Solución [2g/l] ➤ Relación Ánodo-Cátodo [2:1] ➤ Volumen de Solución [250 mL] ➤ Tiempo [60s] ➤ Temperatura [25°C] ➤ Tipo de Ánodo: Titanio Platinado
15-20	Depósito blanco, brillante no homogéneo	Depósito blanco, brillante, medianamente homogéneo	
25-35	Depósito blanco, brillante no homogéneo	Depósito blanco, brillante, homogéneo	
40-45	Depósito blanco, brillante no homogéneo	-	

A partir de los resultados presentados en la tabla 4 y teniendo en cuenta la revisión bibliográfica se establecieron los rangos de trabajo mostrados en la tabla 5 para las variables independientes.

Tabla 5. Rangos de trabajo de las variables independientes

Variables Independientes	Rangos de Trabajo
Densidad de Corriente, μ [mA/cm ²]	15-35
Temperatura, T [°C]	25-50
Tiempo, t [s]	60-120

6.2.4 Actividad 4. Diseño de Experimentos.

Una vez determinadas las variables independientes y sus respectivos rangos de trabajo, se seleccionó un diseño de experimentos tipo factorial, 2^3 , el cual se observa en la tabla 6.

Tabla 6. Matriz de ensayos del diseño experimental 2^3

ENSAYOS	VARIABLES INDEPENDIENTES		
	Densidad de Corriente μ [mA/cm²]	Temperatura T [°C]	Tiempo t [s]
1	15	25	60
2	15	25	120
3	15	50	60
4	35	25	60
5	15	50	120
6	35	50	60
7	35	25	120
8	35	50	120
9	25	37.5	90
10	25	37.5	90

6.2.5 Actividad 5. Montaje Experimental.

El proceso de electrodeposición de rodio se realizó por inmersión en una celda electrolítica galvanostática de dos electrodos, como la ilustrada en la figura 10.

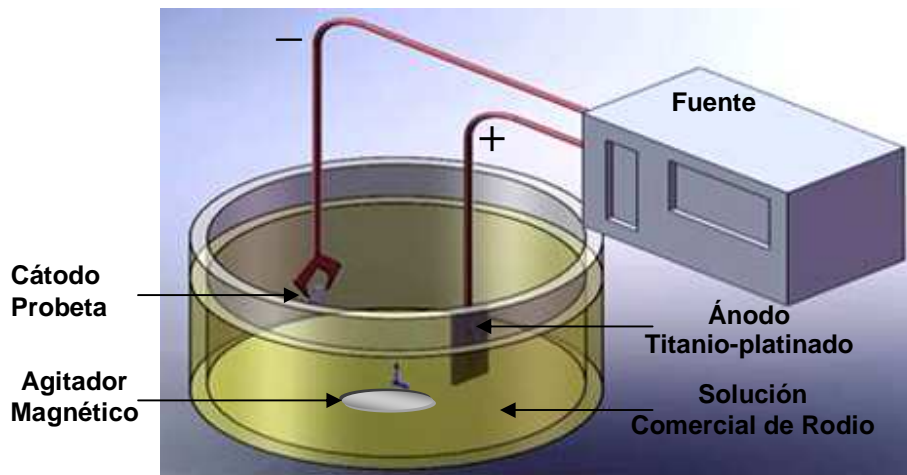


Figura 10. Esquema del montaje experimental empleado para el proceso de electrodeposición de rodio

6.3 ETAPA 3: ENSAYOS EXPERIMENTALES

Antes de realizar los depósitos de rodio se realizó la siguiente limpieza de las probetas de oro blanco con base en la norma ASTM B322-99:

- 10 minutos de limpieza ultrasónica con acetona
- 10 minutos de limpieza ultrasónica con detergente industrial
- 10 minutos de limpieza ultrasónica con agua desionizada
- Inmersión por 1 minuto en hidróxido de sodio (NaOH) al 10% y enjuague con agua desionizada
- Inmersión por 1 minuto en ácido nítrico (HNO_3) al 25% y enjuague con agua desionizada
- Inmersión por 30 segundos en ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido hasta pH 1

Luego se realizaron los 10 ensayos de deposición de rodio, sobre oro blanco sin níquel y paladio, planteados en el diseño experimental con sus respectivos duplicados.

6.4 ETAPA 4: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES

6.4.1 Actividad 1. Caracterización Química de las Aleaciones de Oro Blanco y de la Solución Comercial de Rodio.

Se realizó la caracterización química de las aleaciones oro blanco y de la solución comercial de rodio por medio de un análisis químico elemental por la técnica espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa.

6.4.2 Actividad 2. Cuantificación del Color y Brillo

Mediante espectrofotometría visible, se cuantificó el color y el brillo de las aleaciones de oro blanco, antes y después de la electrodeposición de rodio, con base en el sistema CIELab, y el índice de amarillez, según las normas ASTM D6290-05, E313 – 05 y D1925.

6.4.3 Actividad 3. Análisis Estadístico de los Resultados Obtenidos

Con el fin de determinar la influencia, sobre el índice de amarillez, de la temperatura, el tiempo y la densidad de corriente en el proceso de electrodeposición de rodio, se utilizó un software estadístico para analizar los valores obtenidos.

6.4.4 Actividad 4. Selección de las Mejores Condiciones

Con base en la observación cualitativa y los resultados obtenidos en la cuantificación del color y el brillo se seleccionaron los depósitos de rodio con un índice de amarillez inferior a 8.

6.4.5 Actividad 5. Medición de Espesores.

Se realizó la medición del espesor de los depósitos de rodio, seleccionados en la actividad 4 y los realizados sobre las aleaciones comerciales mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa, según norma ASTM B568-98.

6.4.6 Actividad 6. Análisis Metalográfico.

Para la observación de las fases presentes en las aleaciones de oro blanco se realizó:

- Ataque químico con nital al 4% a la aleación de oro blanco sin níquel y paladio y observación al microscopio.
- Ataque químico con agua regia diluida a los dos tipos de aleación de oro blanco comercial y observación al microscopio.

Se realizó también observación al microscopio de los algunos depósitos de rodio obtenidos sobre las aleaciones de oro blanco.

6.4.7 Actividad 7. Prueba de Adhesión.

Mediante la norma ASTM B 571-97, ensayo Heat- Quench, se evaluó la adhesión de los depósitos de rodio seleccionados.

6.4.8 Actividad 8. Pruebas de Empañamiento

Se preparó una solución de sudor artificial según la norma EN 1811 y en ella se sumergió durante 672 horas el mejor depósito de rodio obtenido y un blanco.

6.5 ETAPA 5: ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

6.5.1 Actividad 1. Sistema Utilizado para las Mediciones Electroquímicas

Para la medición y almacenaje de datos electroquímicos se utilizó un sistema que consta de un galvanostato/potenciostato conectado a una celda plana, la cual cuenta con un electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia) para la medición del voltaje y un electrodo de trabajo, que en este caso es la probeta de oro blanco a la cual se le va realizar el prueba electroquímica y un electrodo de grafito (electrodo auxiliar) que cierra el circuito. En la figura 11 se muestra el montaje de la celda plana empleado para realizar los ensayos electroquímicos

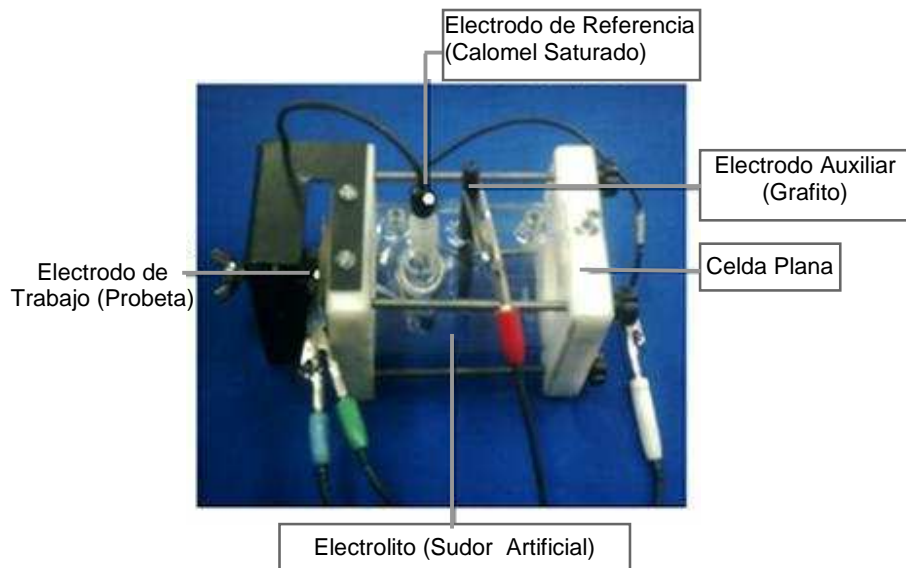


Figura 11. Montaje de la celda plana empleada para realizar los ensayos electroquímicos

6.5.2 Actividad 2. Ensayos Electroquímicos

Para la evaluación electroquímica de las aleación de oro blanco sin níquel y paladio y de los depósitos de rodio se preparó como solución acuosa de prueba, una solución de sudor artificial según la norma EN-1811, cuya composición es

0.5% de cloruro de sodio (NaCl), 0.1% de úrea (CON₂H₄), 0.1% de ácido láctico (C₃H₆O₃), y se ajustó el pH hasta aproximadamente 6.6 con hidróxido de amonio (NH₄OH).

En la tabla 7 se resumen las condiciones empleadas en las técnicas de caracterización electroquímica realizadas a la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio, con y sin recubrimientos de rodio.

Tabla 7. Condiciones de trabajo para las técnicas electroquímicas empleadas

Técnica Electroquímica	Condiciones Programadas
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	Frecuencia Inicial: 100000 Hz Frecuencia Final: 0.01 Hz Voltaje AC: 35 V
Polarización Potenciodinámica Cíclica	Barrido Positivo: -0.25 V hasta 1.4 V a 1 mV/s Barrido en Reversa: 1.4 V hasta -0.20 V a 5 mV/s
Voltametría Cíclica	Potencial de inicio: 0 V Barrido: entre -1.2 y 0.9 V a 10mV/s Número de ciclos: 5

6.6 ETAPA 6: ELABORACIÓN DEL PROTOCOLO

Con los resultados obtenidos, se escribió de forma clara y concisa, el procedimiento que se recomienda llevar a cabo para realizar electrodepositos de rodio sobre oro blanco sin níquel y paladio, a las mejores condiciones obtenidas.

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES

7.1.1 Caracterización Química de las Aleaciones de Oro Blanco y de la Solución Comercial de Rodio.

Los análisis de composición química de las aleaciones y de la solución comercial de rodio se realizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos-X de energía dispersa Shimadzu EDX 800 HS.

En cada caso se analizaron dos puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los resultados obtenidos.

La cuantificación de los elementos se realizó empleando el método de los Parámetros Fundamentales (FP) mediante al software DXP-700E versión 1.00.

En la figura 12 se presenta el espectro de fluorescencia de rayos X, entre 0 y 30 keV, para la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio. En esta parte del espectro se observan claramente las líneas espectrales K_{α} y K_{β} características de cada un de los siguientes elementos: manganeso (Mn), cobre (Cu), zinc (Zn), rodio (Rh), plata (Ag) y antimonio (Sb). Las líneas espectrales K del rodio presentes en el espectro se deben a que la fuente de rayos X del equipo Shimadzu EDX 800 HS es un tubo de rodio. En el espectro también se observan las líneas espectrales L características del elemento oro (Au). Por encima de los 30 keV se encontraron las líneas espectrales K_{α} y K_{β} del elemento aluminio (Al).

La composición determinada para la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio se muestra en la figura 13.

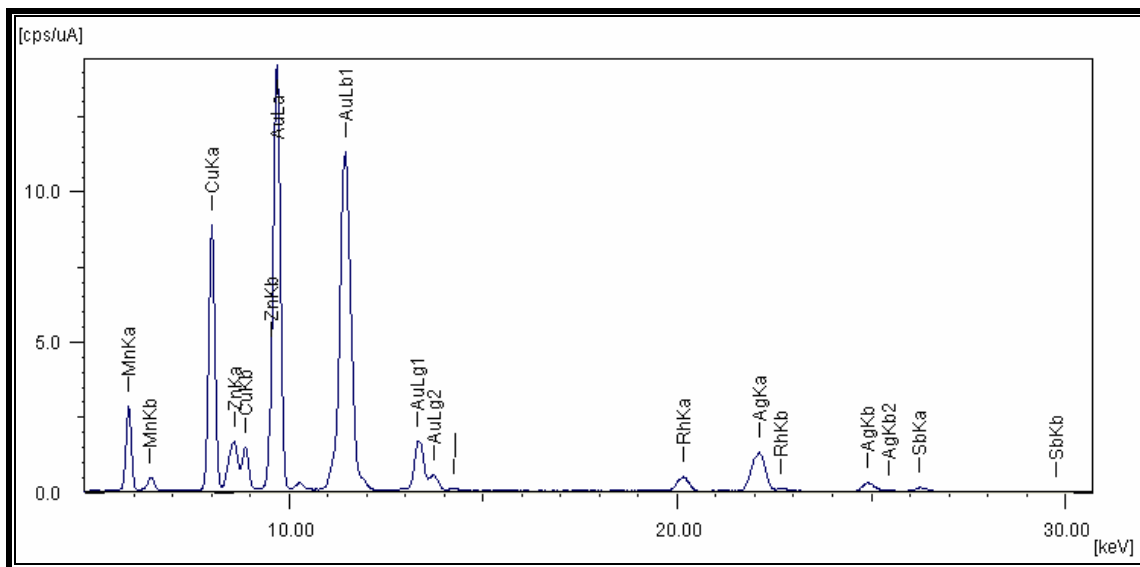


Figura 12. Espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio

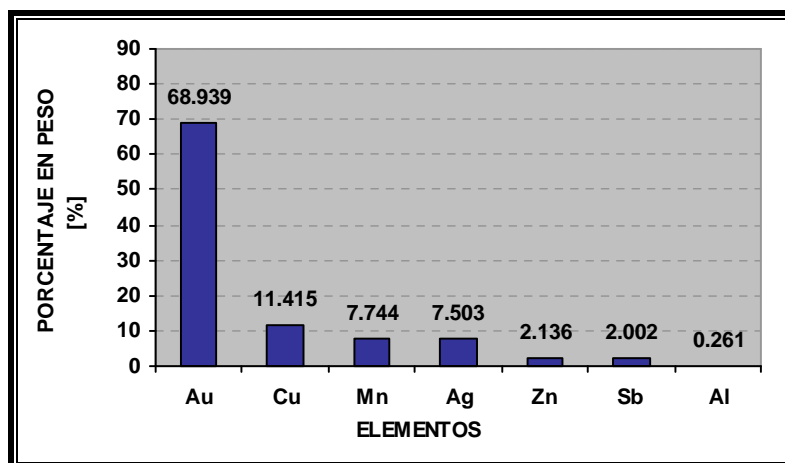


Figura 13. Composición determinada para la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio

Los espectros de fluorescencia de rayos X de las dos aleaciones de oro blanco comercial se muestran en la figura 14. La línea roja corresponde a la aleación de oro blanco comercial denominada Aleación 1 y la línea azul corresponde a otra aleación de oro blanco comercial denominada Aleación 2. Los dos tipos de aleaciones comerciales presentan en el espectro las líneas espectrales K_{α} características de los elementos níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) y plata (Ag). De igual forma se observan la líneas espectrales L características del elemento oro

(Au). Sin embargo, la Aleación 1 presenta además la línea espectral K_{α} característica del elemento indio (In), como se puede apreciar en la figura 15.

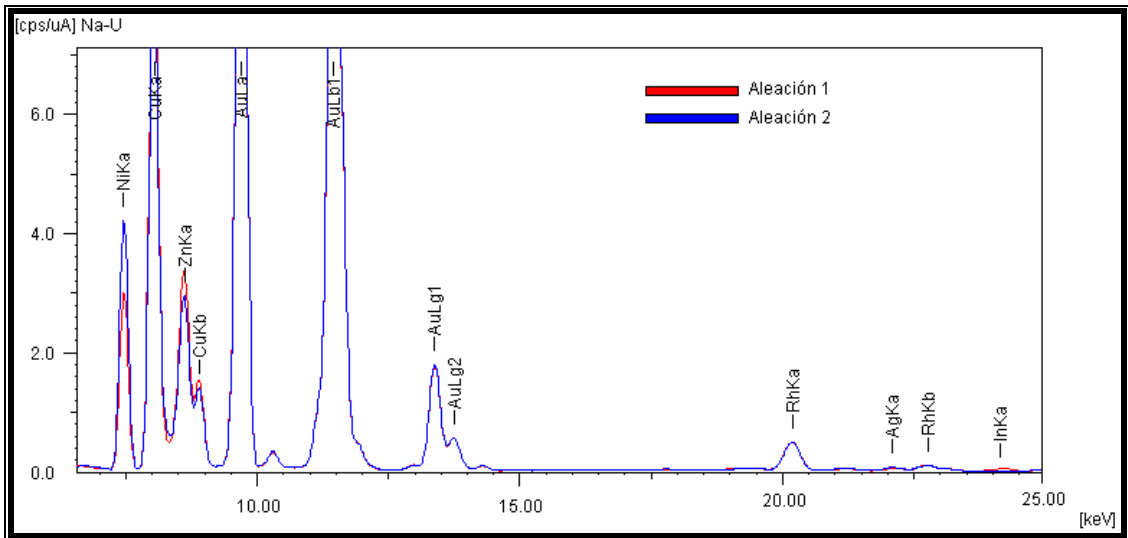


Figura 14. Espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de las aleaciones de oro blanco comercial

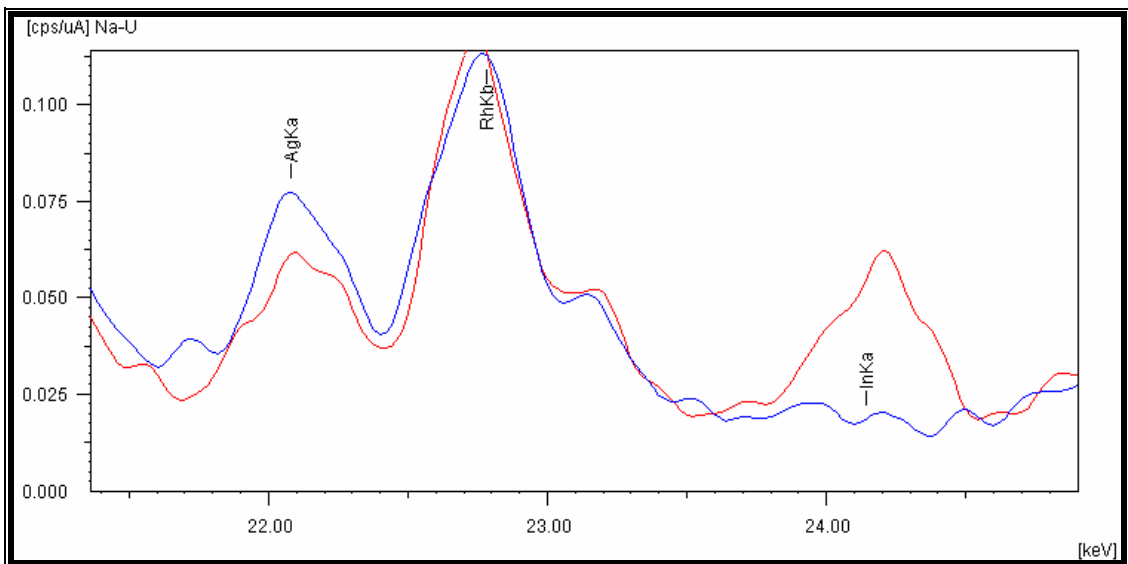


Figura 15. Ampliación del espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de las aleaciones de oro blanco comercial

La figura 16 presenta la composición determinada para la Aleación 1.

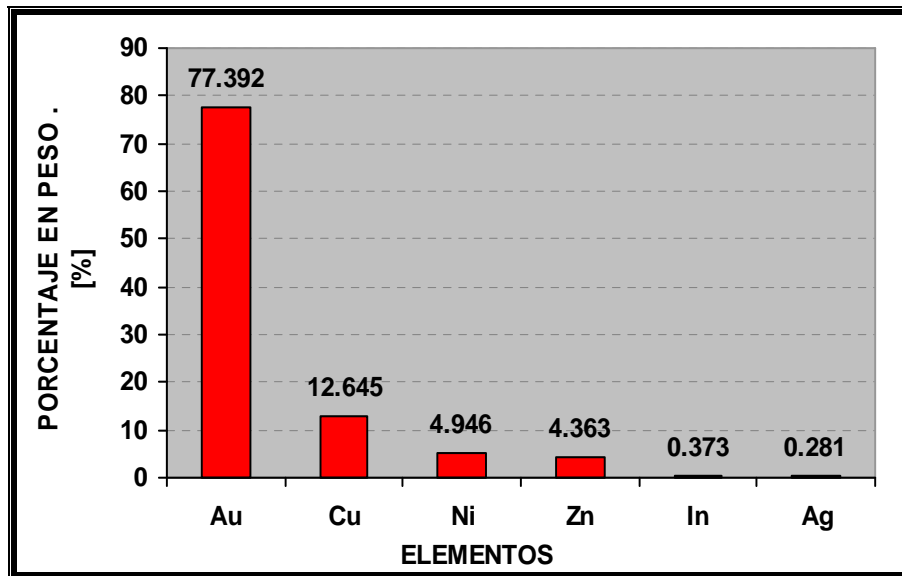


Figura 16. Composición de la Aleación 1 de oro blanco comercial.

Por otra parte se esperaba que la Aleación 2, tuviera como elemento blanqueador paladio (Pd), sin embargo no se detectó presencia de este elemento en la composición de la Aleación 2, pero sí un mayor porcentaje de níquel en comparación con la Aleación 1, como se puede apreciar en la figura 17.

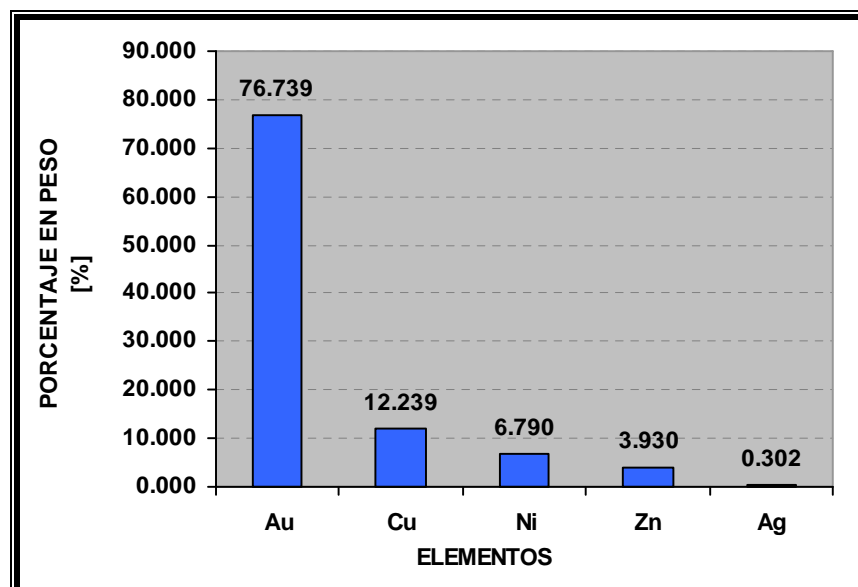


Figura 17. Composición de la Aleación 2 de oro blanco comercial

En el espectro de fluorescencia de rayos X de la solución comercial de rodio, figura 18, sólo se observan las líneas espectrales características del rodio (K_{α} y K_{β}) y del azufre (K_{α}).

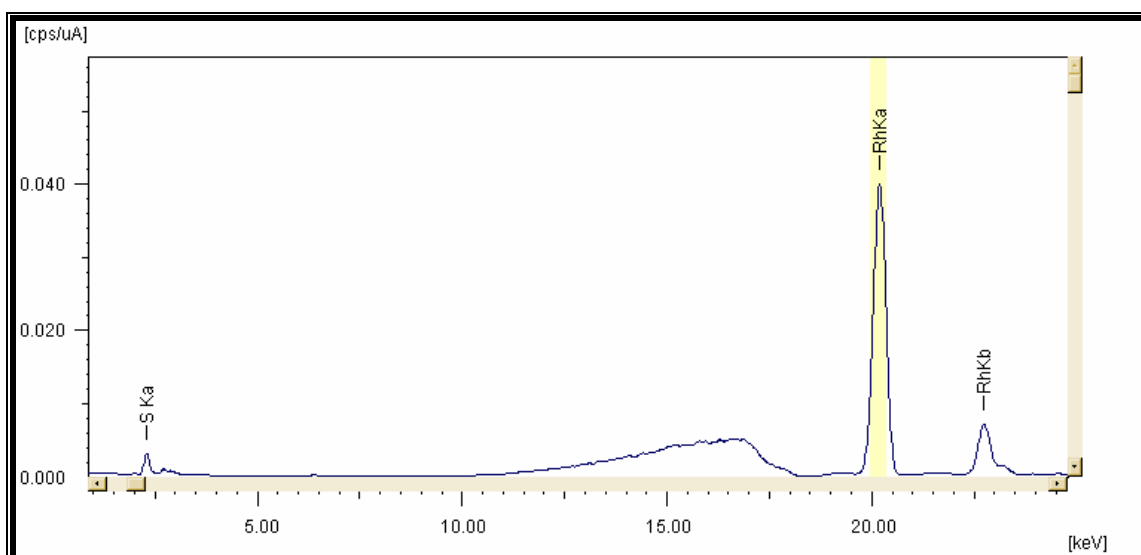


Figura 18. Espectro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa de la solución de rodio comercial

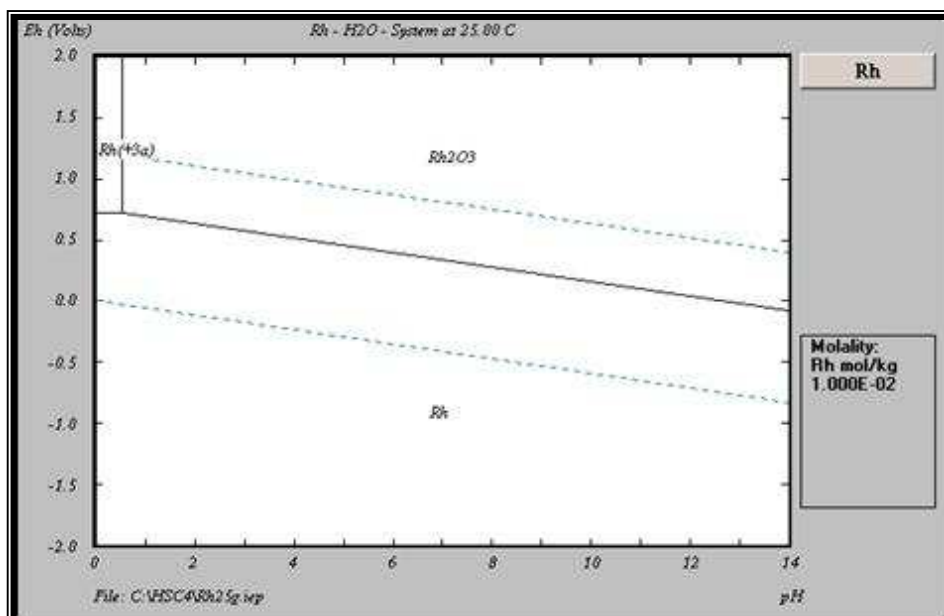


Figura 19. Diagrama de estabilidad termodinámica para el sistema $Rh^{+3}-H_2O$

No fue posible determinar de forma cuantitativa la cantidad de rodio presente en la solución comercial debido a que el pH bajo de la solución (pH ~ 1) provocaba daños en el porta muestra, y como se puede apreciar en el diagrama de estabilidad termodinámica del sistema $Rh^{+3} - H_2O$, presentado en la figura 19, al intentar aumentar el pH de la solución es muy probable que los iones Rh^{+3} se precipiten en forma de rodio metálico, lo cual tampoco daría una medida confiable de la cantidad de rodio presente.

Sin embargo, los resultados obtenidos permiten inferir que además de rodio y azufre, no hay presencia detectable de otros elementos tales como aluminio, magnesio o fósforo utilizados como aditivos en algunos baños de rodio, por tanto la solución utilizada por los joyeros de Santander es principalmente sulfato de rodio diluido en ácido sulfúrico.

7.1.2 Cuantificación del Color y el Brillo

La cuantificación del color y el brillo se realizó en un espectrofotómetro GretagMacbeth Color Eye XTH. A todas las probetas se les midió el color y el brillo en cuatro puntos diferentes y cada ensayo se realizó por duplicado. Los valores reportados corresponden al promedio de estas mediciones.

En la tabla 8, se muestran los resultados de color y brillo, de la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio, antes y después de realizar los electrodepósitos de rodio planteados en el diseño de experimentos mostrado en la tabla 6 y para un depósito de rodio comercial que se llevó a cabo sobre esta aleación, en una joyería de Santander. No fue posible obtener información sobre los valores de densidad de corriente, temperatura y tiempo, a las cuales se realizó el rodinado comercial.

Tabla 8. Cuantificación del color y el brillo de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, antes y después de la electrodeposición de rodio, con base en el sistema CIELab, y el índice de amarillez

ENSAYO	VARIABLES INDEPENDIENTES			ESTADO DE LA PROBETA	PARÁMETROS DE COLOR				
	μ [mA/cm ²]	T [°C]	t [s]		YI	L	A	b	C
1	-	-	-	Blanco	20,24	82,95	1,330	9,290	9,390
	15	25	60	Rodinada	20,17	79,40	1,640	8,730	8,880
2	-	-	-	Blanco	20,49	83,07	1,390	9,340	9,450
	15	25	120	Rodinada	19,24	80,35	1,480	8,430	8,560
3	-	-	-	Blanco	21,63	81,93	1,490	9,850	9,960
	15	50	60	Rodinada	10,75	83,28	1,040	4,570	4,680
4	-	-	-	Blanco	20,44	82,28	1,370	9,310	9,410
	35	25	60	Rodinada	18,75	79,19	1,640	7,980	8,150
5	-	-	-	Blanco	21,01	82,76	1,460	9,590	9,700
	15	50	120	Rodinada	4,840	87,38	0,510	2,250	2,310
6	-	-	-	Blanco	20,43	82,46	1,430	9,310	9,420
	35	50	60	Rodinada	5,720	86,72	0,590	2,420	2,500
7	-	-	-	Blanco	19,99	82,72	1,310	9,150	9,240
	25	25	60	Rodinada	8,990	82,60	0,920	3,740	3,850
8	-	-	-	Blanco	20,93	82,34	1,330	9,600	9,690
	35	50	120	Rodinada	4,790	87,71	0,520	2,010	2,080
9	-	-	-	Blanco	21,13	82,54	1,450	9,660	9,770
	25	37.5	90	Rodinada	5,990	86,16	0,620	2,530	2,600
Rodinado Comercial	-	-	-	Blanco	20,03	82,92	1,260	9,210	9,300
	x	x	x	Rodinada	7,900	85,19	0,700	3,410	3,480

Se observó de forma cualitativa que los depósitos con índices de amarillez inferiores a 8, presentaban unas características de homogeneidad y color aceptables. Además el depósito de rodio comercial, que era el punto de comparación, tuvo un valor de índice de amarillez de 7,900; por consiguiente se tomó un valor de 8 en el índice amarillez como el valor umbral para este parámetro de selección.

Los números resaltados en negrilla en la tabla 8, corresponden a los ensayos para los que se obtuvo un depósito de rodio con un índice de amarillez inferior a 8.

En la tabla 9 se muestran los cinco depósitos seleccionados para proseguir con su caracterización, ordenados ascendentemente en el valor del índice de amarillez. El

mejor electrodepósito de rodio, en términos de color y brillo, se obtuvo cuando las variables independientes estaban en el máximo valor del rango de trabajo.

Tabla 9. Depósitos de rodio obtenidos con un índice de amarillez inferior a 8.

ENSAYO	VARIABLES INDEPENDIENTES			PARÁMETROS DE COLOR		
	μ [mA/cm ²]	T [°C]	t [s]	YI	L	C
8	35	50	120	4,790	87,71	2,080
5	15	50	120	4,840	87,38	2,310
6	35	50	60	5,720	86,72	2,500
9	25	37.5	90	5,990	86,16	2,600
Rodinado Comercial	x	x	x	7,900	85,19	3,480

Como se observa en la tabla 9 los resultados de color y brillo obtenidos en los electrodepósitos de rodio realizados en este trabajo son significativamente mejores en comparación con el depósito de rodio comercial realizado por una joyería del departamento. También se observa una relación directamente proporcional entre la cuantificación del color empleando el índice de amarillez, YI, y el parámetro de blanqueamiento, C, del sistema CIELab. De igual forma se observa una relación inversamente proporcional en el índice de amarillez, YI y parámetro de luminosidad, L, del sistema CIELab.

Los tres mejores depósitos, en términos de color y brillo, se obtuvieron cuando la variable independiente temperatura (T), se encontraba en su máximo valor, esto indica una influencia significativa de esta variable en el proceso de electrodeposición de rodio.

De igual forma se cuantificó el color y el brillo de las dos aleaciones de oro blanco comercial, y de dos depósitos de rodio realizados sobre cada aleación, el comercial, realizado por una joyería, y el del proyecto, realizado a los valores máximos de las variables independientes. Los resultados se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Cuantificación del color y el brillo de las aleaciones de oro blanco comerciales, antes y después de los depósitos de rodio, con base en el sistema CIELab, y el índice de amarillez.

ALEACIÓN	VARIABLES INDEPENDIENTES			ESTADO DE LA PROBETA	PARÁMETROS DE COLOR				
	μ [mA/cm ²]	T [°C]	t [s]		YI	L	a	b	C
Aleación 1	-	-	-	Blanco	28,59	83,90	1,98	13,4	13,55
	x	x	x	Rodinada Comercial	10,65	83,31	0,920	4,590	4,680
	35	50	120	Rodinada Proyecto	8,560	86,71	0,700	3,80	3,860
Aleación 2	-	-	-	Blanco	26,71	81,75	1,49	12,13	12,22
	x	x	x	Rodinada Comercial	6,090	83,86	0,620	2,510	2,580
	35	50	120	Rodinada Proyecto	5,010	86,85	0,580	2,110	2,190

En los resultados presentados en la tabla 10, se observa nuevamente que, tanto en la Aleación 1 como en la Aleación 2, los electrodepuestos de rodio realizados por el proyecto, son mejores en términos de color y brillo, que los depósitos comerciales de rodio, realizados por una joyería. Además el valor en el índice de amarillez mayor en la Aleación 1 es consistente con la composición obtenida, ya que esta aleación tiene un mayor porcentaje en peso de oro.

Comparando los resultados del color de los electrodepuestos de rodio obtenidos cuando las variables independientes están en su máximo valor, sobre los tres tipos de aleaciones de oro blanco empleadas, tabla 11, se observa que los valores de YI y de C de los electrodepuestos sobre la Aleación 2 y la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, no distan mucho. Sin embargo, al comparar estos valores con los obtenidos para el electrodeposito sobre la Aleación 1 se observa una diferencia significativa, esto se debe en parte a la influencia del color del sustrato, sobre el color del electrodeposito de rodio.

Al comparar los resultados de brillo se observa que el valor más alto se obtuvo en el electrodeposito sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, y que los valores de brillo de los electrodepositos sobre las aleaciones comerciales son similares. Esto se debe principalmente, a que las aleaciones comerciales de oro blanco fueron fabricadas por laminación y como corroboraremos posteriormente

en el análisis metalográfico, este método de fabricación deja marcas en la superficie de la probeta, producto de defectos y/o desgaste en los rodillos, lo cual afecta la reflectividad de la luz y por consiguiente el valor de luminosidad, L, medido; y a que la aleación de oro blanco sin níquel y paladio es más blanco y por consiguiente es mejor difusora de la luz.

Tabla 11. Comparación de los resultados del color y el brillo de los electrodepósitos de rodio realizados por el proyecto sobre los tres tipos de aleaciones de oro blanco adquiridas.

ENSAYO	VARIABLES INDEPENDIENTES			PARÁMETROS DE COLOR		
	μ [mA/cm ²]	T [°C]	t [s]	YI	L	C
8	35	50	120	4,790	87,71	2,080
Aleación 2	35	50	120	5,010	86,85	2,190
Aleación 1	35	50	120	8,560	86,71	3,860

Comparando los resultados de color y brillo de los depósitos comerciales de rodio, realizados sobre cada tipo de aleación, presentados en la tabla 12, se observa, que las diferencias entre los valores del YI y del C, entre los diferentes depósitos, son mayores, en comparación con los presentados en la tabla 11, lo que sugiere que los electrodepósitos comerciales de rodio son de menor espesor que los realizados por el proyecto, lo cual se confirma posteriormente en la medición de espesores, y por consiguiente el efecto del color del sustrato sobre el electrodepósito de rodio está más marcado.

Tabla 12. Comparación de los resultados de del color y el brillo de los electrodepósitos de rodio comerciales realizados sobre los tres tipos de aleaciones de oro blanco adquiridas.

ENSAYO	PARÁMETROS DE COLOR		
	YI	L	C
Aleación 2	6,090	83,86	2,580
Rodinado Comercial	7,900	85,19	3,480
Aleación 1	10,65	83,31	4,680

7.1.3 Análisis Estadístico de los Datos de Color y Brillo Obtenidos

Para determinar la variable más influyente en el proceso de electrodeposición de rodio sobre oro blanco, se utilizó el software estadístico Statgraphics para analizar los valores obtenidos en la variable respuesta seleccionada, índice de amarillez (YI). En las figuras 20 y 21 se muestran los gráficos de Pareto estandarizado y de

efectos principales para la variable índice de amarillez (YI) obtenidos de acuerdo con los ensayos realizados según el diseño de experimentos.

Figura 20. Gráfico de Pareto estandarizado para YI

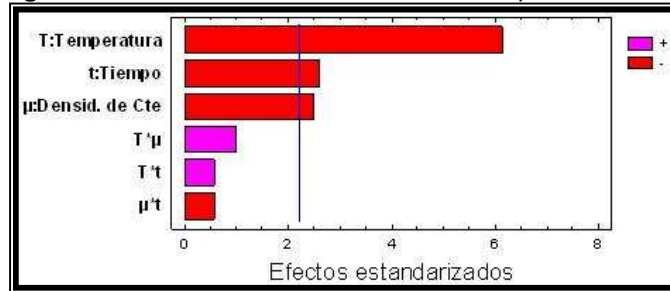
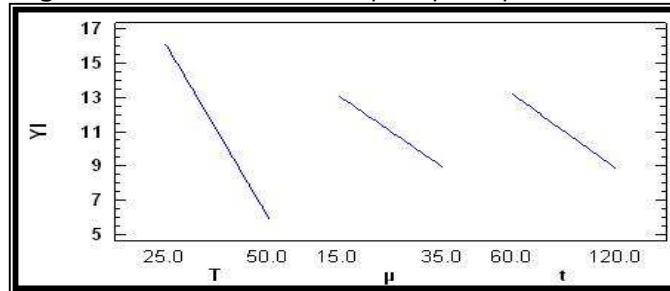


Figura 21. Gráfico de efectos principales para YI



Con base en las figuras 20 y 21 se observa que para las condiciones evaluadas la variable de mayor influencia sobre el índice de amarillez (YI) de los depósitos de rodio obtenidos es la temperatura, lo cual concuerda con lo observado anteriormente en la tabla 9. De igual manera, se observa una menor influencia del tiempo y la densidad de corriente sobre la variable respuesta y el poco efecto que tienen las interacciones de las variables independientes sobre el índice de amarillez. En la ecuación 9 se presenta la correlación experimental que se ajustó a los datos obtenidos y su correspondiente R^2 .

$$YI = 45.15 - (6.914 \cdot 10^{-1} \times T) - (3.121 \cdot 10^{-1} \times \mu) - (8.131 \cdot 10^{-2} \times t) + (6.590 \cdot 10^{-3} \times T \times \mu) + (1.290 \cdot 10^{-3} \times T \times t) - (1.604 \cdot 10^{-3} \times \mu \times t) \quad (9)$$

$$R^2 = 84.03\%$$

El estadístico R^2 indica que el modelo así ajustado explica el 84.03% de la variabilidad del índice de amarillez (YI).

7.1.4 Medición de Espesores

La cuantificación del espesor de los electrodepositos de rodio sobre las aleaciones de oro blanco se realizó en un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos-X de energía dispersa Shimadzu EDX 800 HS.

Los espesores medidos para los cinco electrodepositos de rodio, sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, seleccionados por tener un índice de amarillez inferior a 8 se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Espesor de los electrodepositos de rodio, sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, con un índice de amarillez inferior a 8.

ENSAYO	VARIABLES INDEPENDIENTES			PARÁMETROS DE COLOR			ESPESOR PROMEDIO DEL RECUBRIMIENTO [μm]
	μ [mA/cm ²]	T [°C]	t [s]	YI	L	C	
8	35	50	120	4,790	87,71	2,080	0,141
5	15	50	120	4,840	87,38	2,310	0,086
6	35	50	60	5,720	86,72	2,500	0,069
9	25	37.5	90	5,990	86,16	2,600	0,052
Rodinado Comercial	x	x	x	7,900	85,19	3,480	0,027

Los resultados anteriores muestran que el índice de amarillez se hace menor cuanto mayor es la cantidad de rodio depositado, ello está asociado a que para espesores muy pequeños como en estos casos, hay una influencia del color del sustrato sobre el color del electrodeposito.

Para todos los casos donde se obtuvo un índice de amarillez menor a 8, en los electrodepositos realizados por el proyecto, el espesor de recubrimiento fue superior a 0.05 e inferior a 0.25 micras, lo que permite que estos recubrimientos sean catalogados como recubrimientos de clase 0.05 de acuerdo a la norma ASTM B634 - 88. Cabe resaltar que el recubrimiento de rodio clase 0.05 es el de menor espesor referenciado por la norma para aplicaciones típicas relacionadas con resistencia al empañamiento.

Se midió también el espesor de los recubrimientos de rodio obtenidos sobre los tres tipos de aleaciones de oro blanco, cuando la electrodeposición se hizo con las

condiciones de temperatura, densidad de corriente y tiempo mayores del rango de experimentación. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Espesor de los electrodepósitos de rodio, sobre las tres clases de oro blanco adquiridas.

ENSAYO	VARIABLES INDEPENDIENTES			PARÁMETROS DE COLOR			ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO [μm]
	μ [mA/cm ²]	T [°C]	t [s]	YI	L	C	
8	35	50	120	4,790	87,71	2,080	0,141
Aleación 2	35	50	120	5,010	86,85	2,190	0,134
Aleación 1	35	50	120	8,560	86,71	3,860	0,131

Nuevamente observamos una relación inversamente proporcional entre el espesor del recubrimiento y los valores de YI y C de los electrodepósitos. Aunque la diferencia entre los espesores de los electrodepósitos de la Aleación 1 y la Aleación 2 es pequeña, se observa que hay una diferencia significativa entre los valores de YI y C de estos electrodepósitos. Esta diferencia está justificada en parte a que el color de la Aleación 1 es mayor respecto al de la Aleación 2, ver tabla 10, y por consiguiente habrá un mayor efecto del color del sustrato sobre el color del electrodepósito, sin embargo no se descarta que podría haber influencia de algún otro efecto, debido a que la diferencia es significativa.

El espesor de los recubrimientos obtenidos permite que puedan ser clasificados como recubrimientos de rodio clase 0.05, por tanto bajo las condiciones donde se obtuvo el menor índice de amarillez se obtienen recubrimientos con un espesor garantizado por norma ASTM.

Se midió el espesor de los recubrimientos elaborados comercialmente en la ciudad obteniéndose los valores registrados en la tabla 15.

Tabla 15. Espesores de los recubrimientos depositados comercialmente sobre los tres tipos de aleaciones adquiridas.

ENSAYO	PARÁMETROS DE COLOR			ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO [μm]
	YI	L	C	
Aleación 2	6.090	83.86	2.580	0.040
Rodinado Comercial	7.900	85.19	3.480	0.027
Aleación 1	10.65	83.31	4.680	0.019

En los resultados obtenidos en la tabla 15 se observa también la relación inversamente proporcional entre los espesores de electrodepósito de rodio y los valores de YI y C. Vale la pena resaltar la mayor dispersión del espesor de los depósitos de rodio que se obtienen en el comercio, en comparación con los obtenidos por el proyecto. Esto confirma que el proceso de rodinado en la industria de la joyería, no está debidamente controlado, y por tanto no se puede garantizar al consumidor la calidad del producto que está adquiriendo.

7.1.5 Análisis Metalográfico.

La observación metalográfica se realizó en el analizador de imágenes LEICA Q500MC que tiene como fuente de captación el microscopio óptico Olympus y una cámara de video a color JVC con software Qwin.

Para revelar la microestructura de la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio se atacó con nital al 4% durante 2 minutos. Empleando el analizador de imágenes se observó que la aleación de oro blanco sin níquel y paladio presenta tres fases, como se puede observar en la figura 22 y se indica en la figura 23



Figura 22. Fotografía de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio tomada a 500 aumentos.

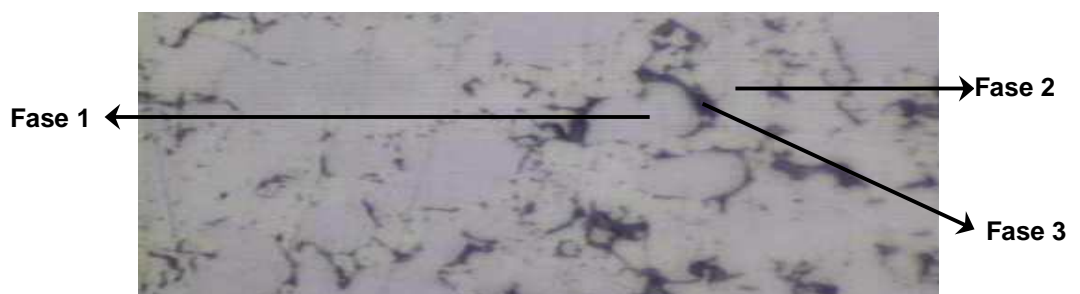


Figura 23. Fotografía tomada a 1000 aumentos, se indican las tres fases observadas en la aleación de oro blanco sin níquel y paladio.

A partir de los análisis realizados en el proyecto de investigación “Contribución al Estudio de la Fabricación del Oro Blanco de 750 Milésimas a Partir de Ligas sin Níquel y sin Paladio”, a una aleación de oro blanco de composición muy similar a la fabricada en este proyecto, se infiere que los elementos principales en la composición de cada una de las fases son los presentados en la tabla 16.

Tabla 16. Descripción de las fases presentes en la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio

Fase	Color	Descripción
1	Blanco	Fase rica en oro y plata
2	Amarillo	Fase rica en oro y cobre
3	Negro	Fase rica en manganeso y antimonio

Para revelar la microestructura de las dos aleaciones de oro blanco comerciales se realizó un ataque químico con agua regia diluida durante 1 minuto. Las microestructuras observadas, para la Aleación 1 y para la Aleación 2 se presentan en la figuras 24 y 25, respectivamente.

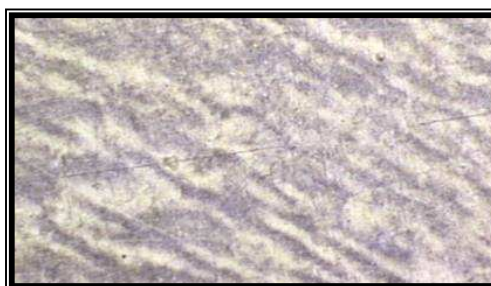


Figura 24. Fotografía de la Aleación 1 a 200 aumentos.

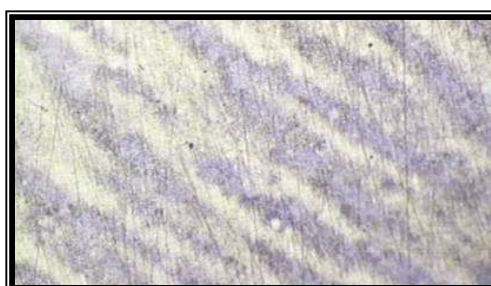


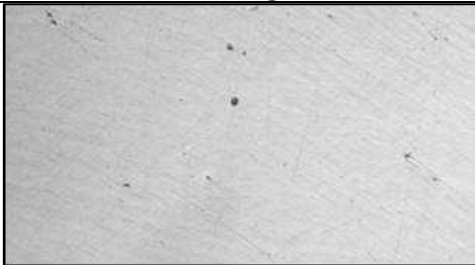


Figura 25. Fotografía de la Aleación 2 a 200 aumentos.

En las dos aleaciones se observan claramente dos fases, con granos alargados, ello indica que las probetas fueron preparadas mediante un proceso de laminación.

También se realizaron las siguientes observaciones en el analizador de imágenes:

- De los tres tipos de aleaciones de oro blanco, sin realizarles ataque químico.
- De los dos mejores depósitos de rodio obtenidos sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio.
- Del rodinado comercial sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio.
- De los electrodepuestos de rodio realizados sobre las dos aleaciones comerciales, cuando las variables independientes tenían el valor máximo del rango de trabajo.
- De los electrodepuestos comerciales de rodio sobre las aleaciones comerciales de oro blanco.

Tabla 17. Microfotografías a 50 aumentos de los tres tipos de aleaciones de oro blanco adquiridas.

Tipo de Aleación	Microfotografía
Aleación 1	
Aleación 2	
Aleación fabricada sin níquel y paladio	

Como se observa en las microfotografías presentadas en la tabla 17, la Aleación 1 presenta más defectos superficiales que la Aleación 2, estos defectos, como se mencionó anteriormente se deben al proceso de fabricación de las probetas por laminación. Estos defectos afectan principalmente el valor de la luminosidad, L, como se corrobora en los resultados de brillo ya presentados. Al momento de tomar las microfotografías, tanto para la Aleación 1 como de la Aleación 2, se busco fotografiar la parte de la probeta que presentaba menos defectos.




En la microfotografía de la aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio, se observan zonas oscuras distribuidas homogéneamente en la aleación, esto unido a la forma que presentan estas fases, indican que no son defectos superficiales de la aleación sino una fase oscura rica probablemente en manganeso y antimonio, mostrada en las figuras 22 y 23.

En la tabla 19 se observa en las microfotografías que después de realizar la electrodeposición de rodio a las mejores condiciones, aún se notan partes de la fase oscura rica en manganeso y antimonio. Esto se debe, a que la conductividad eléctrica del manganeso y del antimonio, como se aprecia en la tabla 18, es muy baja comparada con la de los otros elementos constituyentes de la aleación, lo cual representa un inconveniente para el proceso de electrodeposición que se basa en los fenómenos de transferencia de carga.

Tabla 18. Conductividad eléctrica de los elementos constituyentes de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio

Elemento	Conductividad Eléctrica [S/m]
Plata	$63,00 \times 10^6$
Cobre	$58,11 \times 10^6$
Oro	$45,50 \times 10^6$
Aluminio	$37,70 \times 10^6$
Zinc	$16,60 \times 10^6$
Antimonio	$2,880 \times 10^6$
Manganeso	$0,695 \times 10^6$

Tabla 19. Microfotografías a 50 aumentos de los dos mejores electrodepósitos de rodio obtenidos y del rodinado comercial realizados sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio.

Ensayo	Microfotografía
8	
5	
Rodinado comercial	

La forma texturizada que presenta el electrodepósito de rodio en las microfotografías de los ensayo 8 y 5, se debe principalmente a dos aspectos, el primero es el hecho que existen zonas donde no hay un buen electrodepósito de rodio, lo cual es coherente con el hecho de que en la medida que se mejora la homogeneidad del electrodepósito la rugosidad disminuye, como se aprecia en la diferencia existente entre las dos microfotografías. El segundo aspecto está relacionado con las diferencias de dureza entre las fases que componen esta aleación, ya que al realizar el proceso de pulido las fases más blandas se desbastarán primero, produciendo un relieve en la superficie de la probeta, el cual es resaltado por el electrodepósito de rodio.

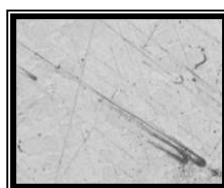


Figura 26. Ampliación de una de las "colas de cometa" observadas.

El hecho que no se presente esta textura en la microfotografía del rodinado comercial se debe a que la joyería donde se realizó el depósito, pulió por desplazamiento la pieza antes de realizar el rodinado, este pulido por desplazamiento de material provoca que las fases de grano más pequeño y duro sean arrancadas de la superficie, mientras las fases más plásticas (blandas) cubran parcialmente los espacios dejados por la fase arrancada esto se evidencia en las “colas de cometa” observadas en la probeta, ver figura 26.

En las microfotografías de los electrodepósitos de rodio sobre las aleaciones comerciales, tablas 20 y 21, no se observa la forma texturizada vista anteriormente, lo que indica que las aleaciones fueron cubiertas de manera homogénea a diferencia de la aleación sin níquel ni paladio.

Por otra parte en las microfotografías de la tabla 21 se observa un patrón uniforme de líneas sobre el electrodepósito, debido posiblemente a un pulido defectuoso o a un trato inadecuado de la probeta antes de realizar el electrodepósito, o a un intento de pulido de la probeta después de realizar el depósito

Tabla 20. Microfotografías a 50 aumentos de los electrodepósitos de rodio, a las mejores condiciones, sobre las dos aleaciones comerciales





Ensayo	Microfotografía
Rodinado Proyecto sobre la Aleación 1	
Rodinado Proyecto sobre Aleación 2	

Tabla 21. Microfotografías a 50 aumentos de los electrodepósitos comerciales de rodio sobre las aleaciones comerciales de oro blanco.

Ensayo	Microfotografía
Rodinado Comercial sobre la Aleación 1	
Rodinado Comercial sobre la Aleación 2	

7.1.6 Prueba de Adhesión.

La adhesión de los recubrimientos de rodio obtenidos en los ensayos 8, 5 y rodinado comercial, sobre la aleación de oro blanco sin níquel y paladio, y los realizados sobre las dos aleaciones comerciales se evaluaron cualitativamente mediante el ensayo Heat–Quench, de la norma ASTM B571–97 (Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing Of Metallic Coatings). El ensayo consiste en calentar la muestra hasta una temperatura determinada por norma, posteriormente mantener a esa temperatura hasta que toda la pieza se encuentre en equilibrio térmico para finalmente enfriar rápidamente la pieza en agua a temperatura ambiente.

Puesto que por norma no existe temperatura para evaluar recubrimientos de rodio sobre oro, se tomó la temperatura recomendada para aleaciones de cobre (segundo metal más abundante en la aleación de oro blanco).

Las muestras se calentaron en un horno a 185°C durante cuatro horas, luego fueron sacadas e inmediatamente enfriadas en agua a temperatura ambiente. Se secaron y se llevaron al microscopio óptico para su observación a 4 aumentos.

Se analizaron todas las probetas recubiertas y en ningún caso se observó peladuras, abombamientos o escarchado del recubrimiento, los cuales por norma son indicadores de una pobre adhesión.

De acuerdo a lo anterior, la adhesión de cada uno de los recubrimientos seleccionados es buena con base en la norma ASTM B571-97.

7.1.7 Pruebas de Empañamiento

Un blanco y la probeta con el electrodepósito de menor YI y mayor espesor se sumergieron en una solución de sudor artificial (elaborado con base en la norma EN 1811) a temperatura ambiente durante 672 horas. El sudor artificial se renovó cada 24 horas y se tomaron medidas de color en cada probeta a las 0,12,24,48,96,192,288,384,480,576 y 672 horas.

El empañamiento se evaluó como la variación del color en cada tiempo de permanencia con respecto al color en el tiempo cero:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0.5} \quad (10)$$

donde: ΔL^* , Δa^* y Δb^* , son las variaciones en cada una de las coordenadas de color.

Los resultados se muestran gráficamente en la figura 27.

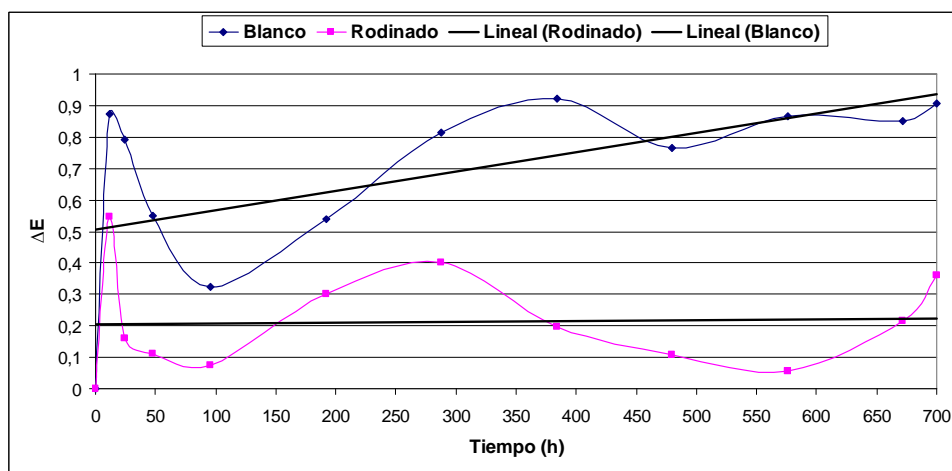


Figura 27. Resultados de empañamiento

Como se observa en la figura anterior los valores de ΔE , fueron en todos los casos mayores para el blanco que para la probeta rodinada, sin embargo no se observa un comportamiento claro en ninguno de los dos casos de la variación de color con el tiempo de inmersión. A pesar de que ajustando de manera forzosa a un comportamiento lineal cada curva la pendiente para la recta del blanco es significativamente mayor que para la probeta rodinada no se puede asegurar que la primera tenga mayor tendencia al empañamiento que la segunda puesto que las desviaciones en el color están por debajo de 1 en todos los casos ($\Delta E < 1$), lo cual es el mayor valor permisible de desviación de una medida con respecto a las medias de las medidas anteriores para el patrón de calibración del colorímetro. Por tanto la prueba por inmersión en sudor artificial no fue concluyente.

7.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Puesto que las pruebas de empañamiento no fueron concluyentes, y teniendo en cuenta que el empañamiento es un fenómeno de formación de productos de corrosión que afecta la apariencia superficial, se midió mediante pruebas aceleradas electroquímicas la resistencia a la corrosión del sustrato desnudo y con recubrimiento.

7.2.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica sobre la aleación de oro blanco sin recubrimiento y sobre las probetas rodinadas a las condiciones seleccionadas que permitieron obtener índices de amarillez menores a 8.

La espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó como una técnica para comparar las respectivas resistencias a la corrosión de la aleación de oro blanco desnuda y rodinada a diferentes condiciones. Los diagramas de Nyquist se muestran en la figuras 28,29, 30, 31 y 32.

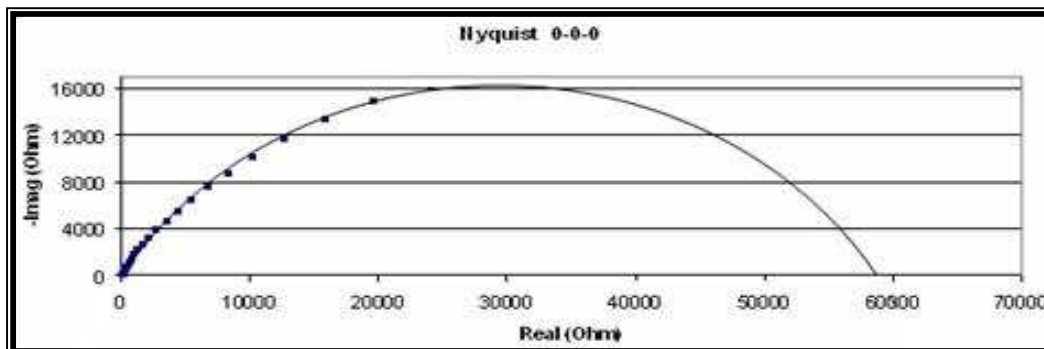


Figura 28. Diagrama de Nyquist para el blanco.

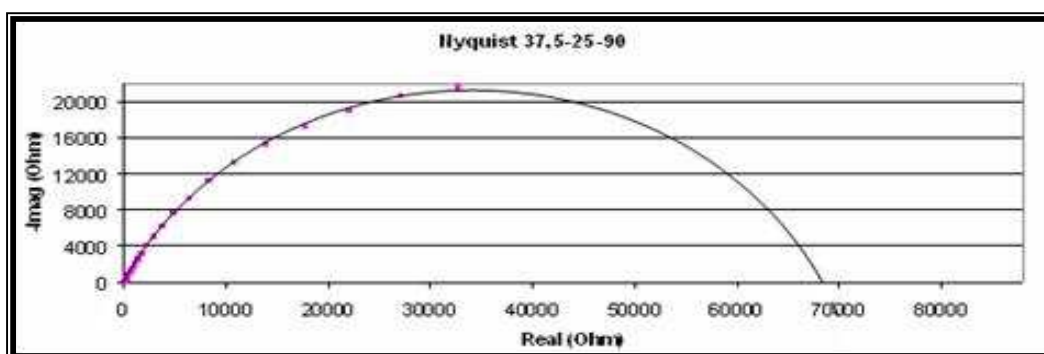


Figura 29. Diagrama de Nyquist para el recubrimiento obtenido a 37.5°C, 25 mA/cm² y 90 s.

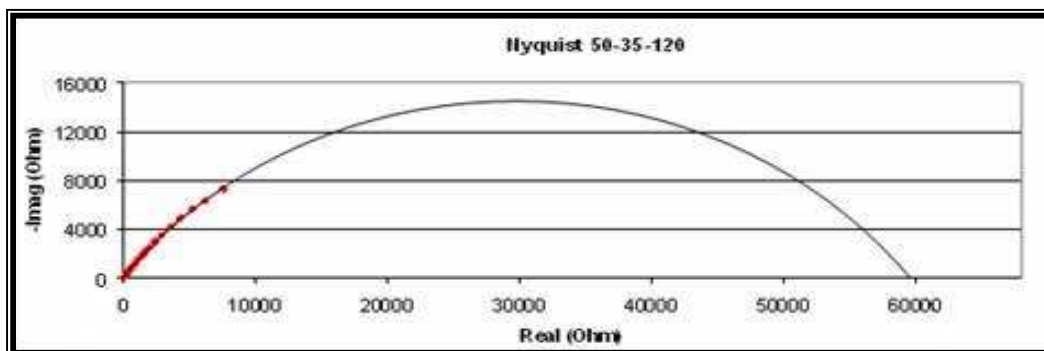


Figura 30. Diagrama de Nyquist para el recubrimiento obtenido a 50°C, 35 mA/cm² y 120 s.

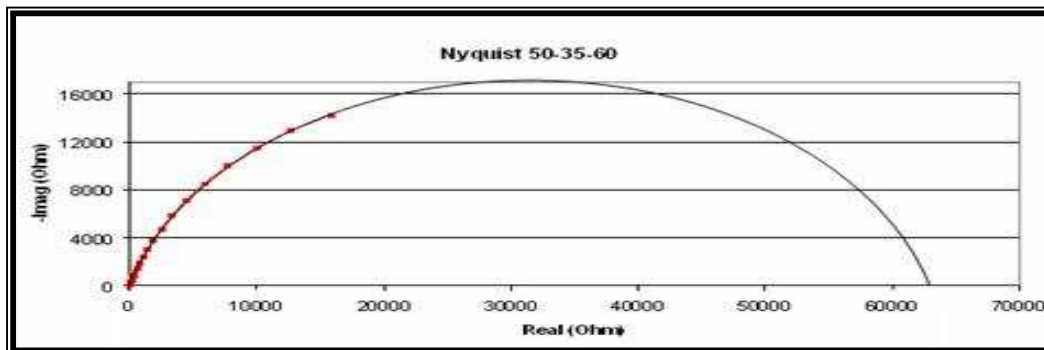


Figura 31. Diagrama de Nyquist para el recubrimiento obtenido a 50°C, 35 mA/cm² y 60 s.

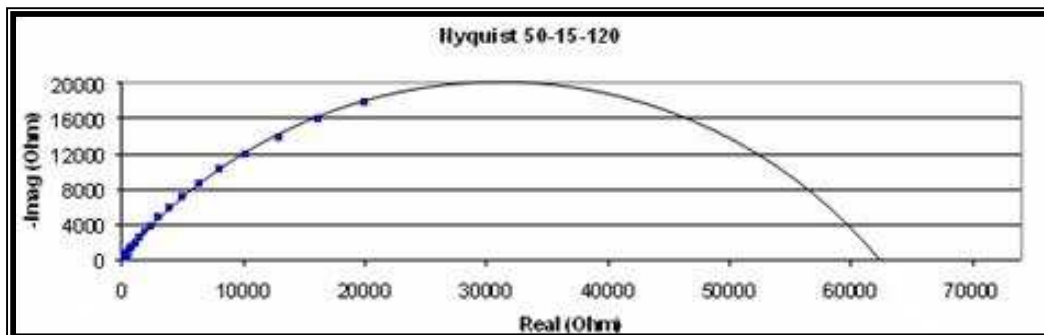


Figura 32. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos obtenidos a 50°C, 15 mA/cm² y 120 s.

En todos los casos la gráfica de Nyquist no alcanza el límite a bajas frecuencias y se observa sólo una parte del semicírculo (puntos de color en cada gráfica de Nyquist), esto es característico de valores de RC grandes como el caso de metales pasivados.

Para determinar el valor de la resistencia a la polarización en cada caso se extrapolaron los semicírculos en cada gráfica hasta ubicar el límite a bajas frecuencias, obteniéndose los valores de la tabla 22.

Tabla 22. Valores de resistencia a la polarización calculados por extrapolación gráfica

Condiciones [°C – mA/cm ² – s]	R _p [Ohm]	1/R _p [Ohm ⁻¹]
37,5 - 25 - 90	68300	1.46 * 10 ⁻⁵
50 - 35 - 60	62700	1.59 * 10 ⁻⁵
50 - 35 - 120	59300	1.68 * 10 ⁻⁵
50 - 15 - 120	62300	1.61 * 10 ⁻⁵
0 - 0 - 0 (Blanco)	58500	1.71 * 10 ⁻⁵

La velocidad de corrosión está relacionada con la resistencia a la polarización de manera inversamente proporcional, por esto para valores más altos de R_p, se esperan menores velocidades de corrosión. A partir de la tabla 22 se observa que en todos los casos el valor de R_p obtenido por extrapolación es mayor para las probetas rodinadas que para el blanco, lo cual es indicativo de una mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación debido al recubrimiento con rodio. También se observa que las condiciones de electrodeposición que ofrecen una mayor resistencia a la polarización son las condiciones de deposición a 37.5°C, con densidad de corriente de 25 mA/cm² y durante un tiempo de 90 segundos.

7.2.2 Polarización Potenciodinámica Cíclica

Se evaluaron los recubrimientos en la solución de sudor artificial, preparada según la norma BS EN 1811-1999, para simular las condiciones a las que sería expuesto el material, y representativamente, de los iones cloruro, conocidos como especies agresivas y responsables de la corrosión por picado en metales y aleaciones.

Los resultados obtenidos en las curvas de polarización potenciodinámica cíclica pueden ser discutidos con respecto a los cambios en la susceptibilidad a la corrosión. Las curvas de polarización potenciodinámica cíclica se muestran en la figura 33.

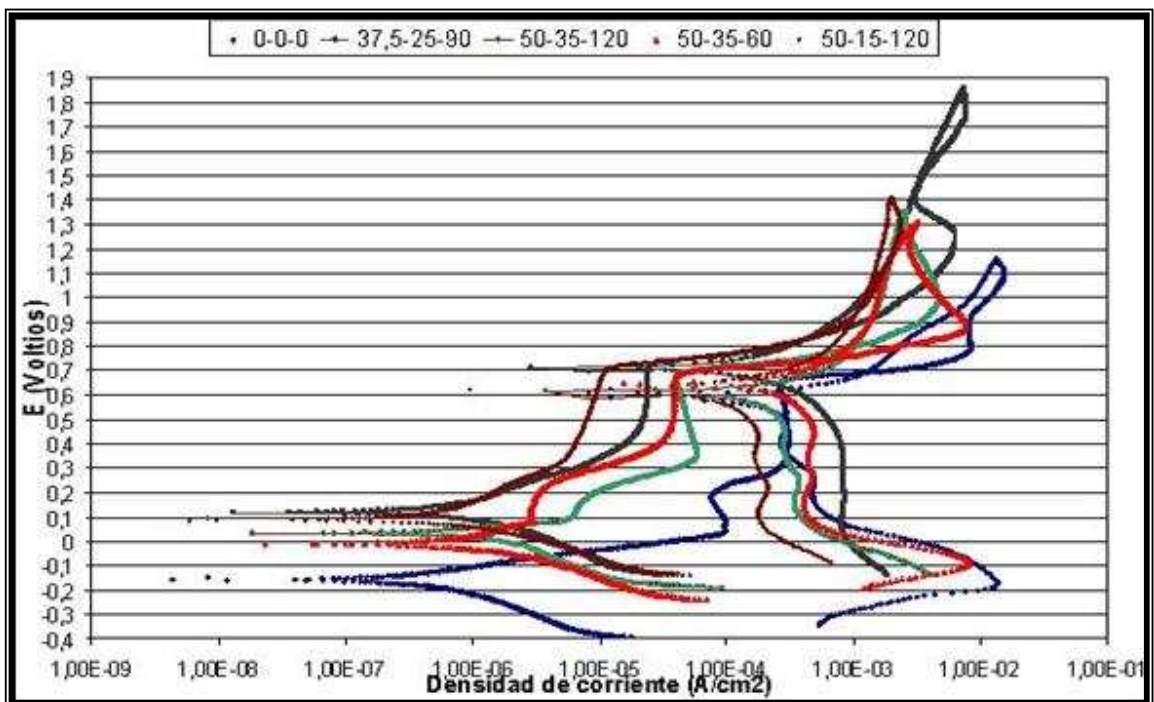


Figura 33. Curva de polarización cíclica para el blanco y las probetas con recubrimientos de YI inferior a 8.

Las curvas de polarización en todos los casos tienen un lazo de histéresis negativo como se observa en la figura 33, lo cual indica que la superficie es resistente al picado bajo las condiciones experimentales, y que los recubrimientos de rodio no afectan la resistencia al picado de la aleación de oro blanco base.

Por otra parte al analizar los valores de potenciales de corrosión y protección observados en la tabla 23, se nota claramente que los potenciales de corrosión son mayores para la aleación recubierta bajo cualquier condición que para la aleación de oro blanco desnuda, por tanto el recubrimiento de rodio mejora significativamente la estabilidad electroquímica de la superficie.

En este caso el depósito más estable (mayor E_{corr}) fue el obtenido a las condiciones intermedias del diseño de experimentos. ($37,5^{\circ}\text{C}$, 25 mA/cm^2 y 90 segundos).

Tabla 23. E_{corr} y E_{prot} para diferentes condiciones

Condiciones [$^{\circ}\text{C}$ - mA/cm^2 - s]	E_{corr} [V]	E_{prot} [V]
37,5 - 25 - 90	0.12	0.70
50 - 15 - 120	0.09	0.62
50 - 35 - 120	0.03	0.62
50 - 35 - 60	-0.01	0.64
0 - 0 - 0 (Blanco)	-0.16	0.62

* Potenciales referidos con respecto al electrodo de calomel saturado.

7.2.3 Voltametría Cíclica

Con el objeto de visualizar si hay fenómenos de disolución de algún elemento a potenciales específicos, se hizo voltametría cíclica en solución de sudor artificial sobre un blanco y una probeta rodinada a las condiciones que permitieron obtener el recubrimiento con el menor valor de YI .

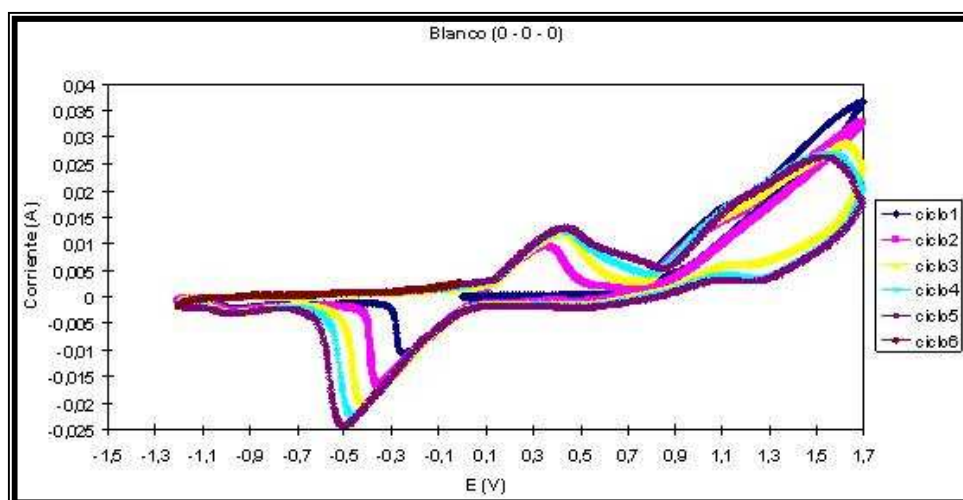


Figura 34. Voltametría cíclica del blanco

El gráfico anterior muestra claramente un pico de oxidación entre 0.3 y 0.5 voltios y un pico de reducción entre -0.28 y -0.5 voltios. Los valores de los potenciales a los cuales se encuentran los picos anódicos y catódicos para cada ciclo se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Potencial al que se encuentran los picos anódicos y catódicos de la voltametría cíclica del blanco.

Ciclo	E* [V] Pico anódico	E* [V] Pico catódico	E _c - E _a [V]
1		-0.26	
2	0.35	-0.36	0.71
3	0.41	-0.43	0.84
4	0.43	-0.47	0.90
5	0.45	-0.51	0.96

*Versus electrodo de calomel saturado.

Debido al alto valor de E_c-E_a las reacciones presentadas son no reversibles. De acuerdo al potencial al cual se encuentran los picos de corriente, las únicas reacciones de disolución que ocurrirían en ese rango son reacciones de oxidoreducción de cobre:



Por tanto el elemento que se libera de la aleación inicialmente es el cobre.

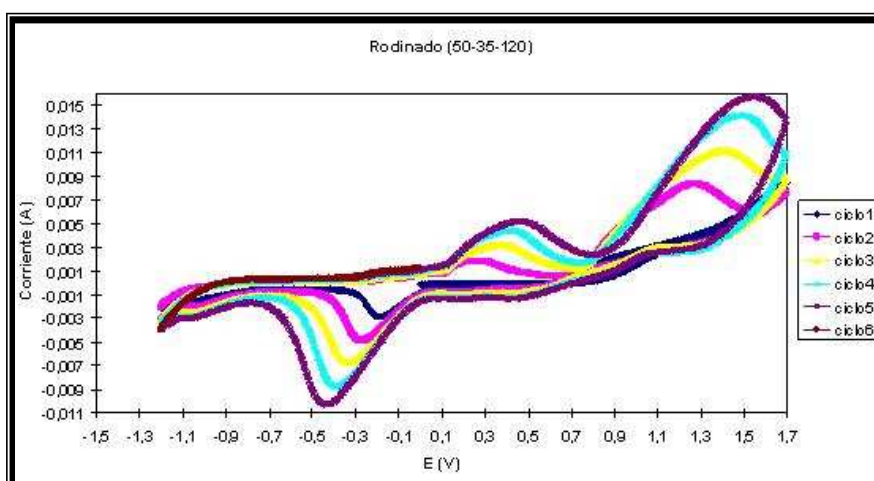


Figura 35. Voltametría cíclica de la probeta rodinada

La voltametría cíclica sobre la probeta rodinada (figura 35) reveló picos muy similares a los observados en la voltametría de la aleación sin rodinar, lo que significa que el recubrimiento de rodio no impidió la liberación de otros elementos del sustrato. Los valores de los potenciales a los cuales se encuentran los picos anódicos y catódicos para cada ciclo se muestra en la tabla 25.

Tabla 25. Potencial al que se encuentran los picos anódicos y catódicos de la voltametría cíclica de la probeta rodinada

Ciclo	E* [V] Pico anódico	E* [V] Pico catódico	E _c -E _a [V]
1		-0.19	
2	0.27	-0.27	0.54
3	0.36	-0.33	0.69
4	0.41	-0.39	0.80
5	0.47	-0.44	0.91

* Versus electrodo de calomel saturado.

Sin embargo pese a que el recubrimiento de rodio no evitó la liberación de iones del sustrato en su totalidad, la intensidad o el grado de liberación sí disminuyó con respecto al blanco, lo cual se ve manifestado por menores valores de corriente en los picos anódicos, tal y como se muestra en la tabla 26.

Tabla 26. Corriente en los picos anódicos para la probeta desnuda y la rodinada.

Ciclo	Pico blanco [A]	Pico rodinado [A]
2	0.010	0.002
3	0.012	0.003
4	0.013	0.004
5	0.014	0.005

7.3 ELABORACIÓN DE UN PROTOCOLO

Con base en los resultados obtenidos se elaboró el protocolo para la electrodeposición de rodio sobre aleaciones de oro blanco, presentado en la tabla 27.

Tabla 27. Protocolo elaborado para la electrodeposición de rodio sobre oro blanco

PROTOCOLO PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE RODIO MEDIANTE EL MÉTODO DE INMERSIÓN SOBRE ALEACIONES DE ORO BLANCO

GENERALIDADES

El WHITE GOLD TASK FORCE en el año 2003 clasificó las aleaciones de oro blanco según el color en ²⁴:

- ⇒ GRADO PREMIUM. Aleaciones con un color blanco bueno. El Índice de Amarillez debe ser inferior a 19.
- ⇒ GRADO STANDARD. Aleaciones con un color blanco aceptable. El Índice de Amarillez será mayor a 19 e inferior a 24,5.
- ⇒ GRADO OFF-WHITE. Aleaciones con un color blanco deficiente. El Índice de Amarillez será mayor a 24,5 e inferior a 32

Para mejorar la apariencia de las aleaciones de oro blanco de grados Standard y Off-White, la industria de la joyería emplea el proceso de electrorecubrimiento, el cual requiere de un metal precioso de color blanco, brillante, que permita realizar combinaciones con otros metales y piedras preciosas, tanto por la gama cromática obtenida como porque este magnifique los destellos de la gema al reflejarse en la superficie brillante del metal incrementando el tamaño aparente de aquella. Esta es la razón de que las grandes joyas de valiosos brillantes se suelen montar sobre metal blanco.

De todos los seis metales del grupo del platino, el rodio es el más reflectivo. Solamente la plata y el aluminio pulido son más brillantes. Pero estos últimos, no permanece tan brillantes y reflectivos al exponerse a las condiciones ambientales normales, como lo hace el rodio, ya que éste es más estable que el platino y a temperaturas moderadas no se empaña ni se oxida. Además el rodio es un metal de una dureza elevada en los recubrimientos (600 a 700 HV). De esta forma, el rodio, no sólo mejora el color y el brillo del oro blanco de grado Standard y Off-White, sino también, la dureza superficial y la resistencia a la corrosión de las joyas. Y adicionalmente la densidad del rodio es muy baja en comparación con la de los otros metales nobles.

El objetivo del proceso de electrodeposición de rodio sobre el oro blanco es producir una capa atractiva, adherente, resistente al desgaste, con un mínimo de espesor²⁵. Aunque éste proceso es complejo por el gran número de variables que lo afectan, puede ser mejorado si se realiza un entendimiento básico del fenómeno.

Como parte del macroproyecto “Contribución al estudio de la fabricación del oro blanco de 750 milésimas a partir de ligas sin níquel y sin paladio”, se realizó un estudio con el propósito de determinar unas condiciones adecuadas para el rodinado de las joyas, especialmente para la joyería de oro blanco elaborado a partir de ligas sin níquel y sin paladio. Como resultado de éste estudio se llega a la elaboración del protocolo de rodinado.

Aunque el siguiente protocolo fue diseñado para la electrodeposición de rodio, mediante el método de inmersión en una solución comercial de sulfato de rodio y ácido sulfúrico, sobre oro blanco elaborado a partir de ligas sin níquel ni paladio, los ensayos realizados sobre dos clases diferentes de aleaciones de oro blanco comercial dieron resultados similares. Sin embargo es importante recordar que el proceso de electrodeposición es un proceso complicado y una de las variables más influyente es el sustrato sobre el cual se hace el depósito, ya que las condiciones de limpieza y la adhesión resultante, varían según el tipo de aleación.

PROTOCOLO.

El protocolo para el rodinado se divide en tres partes:

- I. Limpieza previa a la deposición.**
 - II. Proceso de deposición.**
 - III. Limpieza posterior a la deposición.**
-
- I. Limpieza previa a la deposición.**

Prelimpieza:

1. Sumerja la pieza a rodinar en acetona en un limpiador ultrasónico por espacio de 10 minutos.
2. Sumerja la pieza en solución de detergente en un limpiador ultrasónico por espacio de 10 minutos.
3. Sumerja la pieza en agua desionizada por espacio de 10 minutos en un limpiador ultrasónico.

Limpieza:

1. Sumerja y agite por espacio de 1 minutos la pieza en una solución básica de hidróxido de sodio al 10 % a 60°C de temperatura.
2. Enjuague con agua desionizada.
3. Neutralice sumergiendo y agitando la pieza en una solución ácida de ácido nítrico al 25°C durante 1 minuto.
4. Enjuague con agua desionizada.
5. Sumerja la pieza en ácido sulfúrico de pH ajustado a 1 durante 30 segundos e inmediatamente pase a la deposición de rodio.

II. Proceso de deposición.

1. Calentar la solución al baño de María hasta obtener una temperatura de 50°C, evitando sobrepasar este valor.

2. Realizar el montaje mostrado en la figura 1 teniendo en cuenta las siguientes condiciones:
 - a. Tipo de ánodo utilizado: ánodo inerte de platino o titanio platinizado.
 - b. Distancia entre electrodos: 4 – 6 centímetros.
 - c. Concentración de rodio en la solución: 2 g/l
 - d. pH de la solución: ~0.9
 - e. Agitación: moderada (250 rpm para 250 mL de solución de rodio)

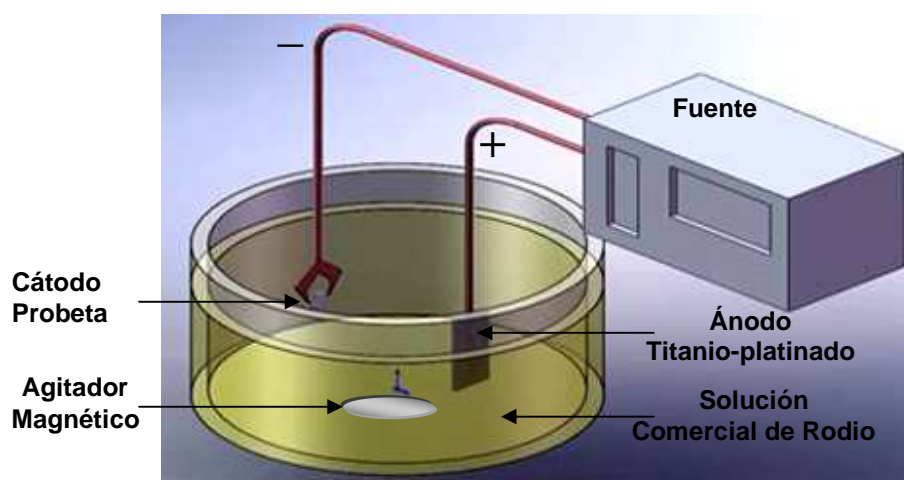


Figura 1. Esquema del montaje experimental empleado para el proceso de electrodeposición de rodio

3. Programar las condiciones de electrodeposición:
 - a. Densidad de corriente: 35 mA/cm^2 .
 - b. Tiempo: 2 minutos.
4. Revisar que exista conducción eléctrica entre los cables que van a la fuente y demás conexiones.
5. Conectar el ánodo al polo positivo de la fuente.
6. Conectar el cátodo (la pieza a rodinar) al polo negativo de la fuente.
7. Sumergir la pieza en la solución e inmediatamente encender la fuente.
8. Una vez pasen los dos minutos retirar la pieza de la solución.

III. Limpieza posterior a la deposición.

1. Una vez transcurra el tiempo de electrodeposición retire la pieza e inmediatamente sumérgjala en una solución de agua corriente y luego en agua destilada.

2. Sumerja la pieza en agua destilada por al menos 10 minutos en un limpiador ultrasónico.
3. Retire la pieza y proceda a secarla.

8. CONCLUSIONES

- Es posible obtener buenos electrodepósitos de rodio sobre aleaciones de oro blanco en términos de color, brillo, espesor y adhesión, a partir de una solución de sulfato de rodio diluido en ácido sulfúrico, únicamente manipulando la temperatura, el tiempo y la densidad de corriente, y tomando las precauciones necesarias para evitar los fenómenos de contaminación.
- En el proceso de electrodeposición de rodio sobre las aleaciones de oro blanco, la variable más influyente, en el espesor, el color y el brillo del electrodepósito, es la temperatura. En todos los casos en los que se aumentó la temperatura de la solución, se obtuvieron electrodepósitos de rodio de mayor espesor que mejoraban notablemente el color y el brillo de los sustratos.
- No existe un efecto significativo de las interacciones de las variables independientes sobre el índice de amarillez de los electrodepósitos de rodio.
- La aleación de oro blanco fabricada sin níquel y paladio, no presenta buenas características para el procedimiento de electrodeposición de rodio planteado ya que el depósito no sella completamente el sustrato, lo cual favorece los fenómenos de corrosión. Sin embargo todos los electrodepósitos de rodio evaluados electroquímicamente mejoraron la resistencia a la polarización y la estabilidad electroquímica de la aleación de oro blanco sin níquel y paladio.
- Desde el punto de vista de color, brillo y espesor del recubrimiento las condiciones del proceso más favorables son, 50°C, 3.5 mA/cm² y 120 segundos, sin embargo desde el punto de vista electroquímico el depósito de rodio más estable y que permite obtener menores velocidades de corrosión es el obtenido a 37.5°C, 25 mA/cm² y 90 segundos como parámetros de la electrodeposición.

REFERENCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS B571–97: “Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings”, ASTM, Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS B634 - 88(2004)e1: “Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Rhodium for Engineering Use”, ASTM, Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS B568-98(2004): “Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry”, ASTM, Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D1925-99: “Test Method for Yellowness Index of Plastics”, ASTM, Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D6290-05: “Standard Test Method for Color Determination of Plastic Pellets”, ASTM, Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E313–05: “Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates”, ASTM, Philadelphia.
- ANUSAVICE, Kenneth J., and Ralph W. Phillip. Phillips Ciencia de los Materiales Dentales. Madrid: Elsevier, 2004. Págs. 66-67.
- ARBIB, M., Et. al, Electrochemical Nucleation and Growth of Rhodium on Gold Substrates J. Electroanal. Chem. 510 (2001) 67.

- ARGANIS, Carlos. Corrosión por picaduras y por hendiduras. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- AUDETTE, Robert J. Understanding and Controlling the Electroplating Process Santa Fe Symposium Vol. xxx (1995) 283.
- BRITISH STANDARDS INSTITUTE EN1811:1999: "The Reference Test Method for Nickel Release", BS, London.
- CHEN, Zhuan-Ke. Impact Wear of Electrochemical Electroplated Coatings. Wear, 155 (1992) 353.
- CORTI, Christopher W.. Back to Basics: Electroplating & Electropolishing of Jewellery. Gold Technology, Issue 35, Summer 2002.
- CORTI, Christopher. What is a white Gold? Progress an the issues. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, may, 2005, p. 114-117.
- GEORGES, J. and Rabinowicz, E., The Effect of Film Thickness on the Wear of Hard Electrodeposits, Wear, 14 (1969) 171-180
- HENDERSON, Steven y Manchanda, Dippal., White Gold Alloys: Colour Measurement and Grading, Gold Bulletin 2005, 38/2
- JACOBO, Silvia E. Guía de Trabajos Prácticos de Química Inorgánica: Corrosión. Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. 2008
- MARTÍNEZ, D y Et. Al. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 2. 2006,790

- PLETCHER, Derek, Urbina, Rosa I., Electrodeposition of Rhodium. Part 1. Chloride Solutions. J. Electroanal. Chem. 421 (1997) 137.
- PLETCHER, Derek, Urbina, Rosa I., Electrodeposition of Rhodium. Part 2. Sulfate Solutions. J. Electroanal. Chem. 421 (1997) 145.
- PUSHPAVANAM, Malathy, Et. al. Rhodium-Electrodeposition and Applications. Surface Technology, 12 (1981) 351.
- RAO, Chepuri R.K., Trivedi, D.C., Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 613.
- RODRÍGUEZ Rius, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6A14V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Universidad Politécnica de Cataluña, 2000.
- SKOOG, Douglas A. y Et. al. Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición, McGraw-Hill, España 2001, pág. 708-709.
- TAN, Yong-Jun, Lim, Kim Yong. Understanding and Improving the Uniformity of Electrodeposition Surface and Coatings Technology 167 (2003) 255.
- VÁSQUEZ Ceballos, Mario. Curso de Química Analítica II: Voltametría Cíclica. Facultad de Química, Universidad de Antioquia, 2007.
- VINSON, Dave. Decorative Rhodium Plating and its Usage on White Gold Alloys. Metal Arts Specialties (2004). Disponible en: www.artisanplating.com.