

**EFFECTO DE LA CORRIENTE PULSANTE EN LAS CARACTERÍSTICAS
DE LOS DEPÓSITOS DE NIQUEL USADOS PARA LA FABRICACIÓN DE
HERRAJES**

RAQUEL VILLAFRADES TORRES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

**EFFECTO DE LA CORRIENTE PULSANTE EN LAS CARACTERÍSTICAS
DE LOS DEPÓSITOS DE NIQUEL USADOS PARA LA FABRICACIÓN DE
HERRAJES**

RAQUEL VILLAFRADES TORRES
Ingeniera Química

**Trabajo de investigación para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química**

Director
DIONISIO LAVERDE CATAÑO
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

Codirector
CUSTODIO VASQUEZ
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2007

*A mis padres y a mi esposo, fuentes permanentes
de amor e incondicionalidad.*

*A mis queridos abuelos, por su constante oración,
siempre escuchada.*

*A mi amiga Esperanza, porque recibí de ella
las palabras precisas para dar un paso más.*

Raquel Villafrades Torres

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus sinceros agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por su excelente formación académica y profesional.

Los profesores Dionisio Laverde y Custodio Vásquez, por su acertada dirección.

La empresa FANTAXÍAS LTDA, en especial al ingeniero Eduardo Niño, y al líder de la sección de galvanoplastia Pedro Blanco por su gran colaboración en la realización de este proyecto.

A los químicos Sandra Sarmiento y Olger Mendoza por su valiosa amistad y contribución en el desarrollo de este trabajo de investigación.

A Colciencias por el apoyo financiero para la realización del proyecto de investigación.

Mis más cercanos familiares, amigos y compañeros de trabajo, por su apoyo incondicional.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Generalidades	4
2.2 Electrodeposición de níquel	5
2.2.1 Propiedades de los depósitos de níquel	8
2.2.1.1 Espesor	8
2.2.1.2 Brillo	9
2.2.1.3 Porosidad	11
2.3 Técnicas empleadas en los procesos de electrodeposición	13
2.3.1 Corriente directa	13
2.3.2 Corriente pulsante periódicamente interrumpida (PIC)	14
2.3.3 Corriente pulsante inversa (PRC)	15
2.3.4 Características de los depósitos obtenidos con PIC y PRC	16
2.4 Técnicas electroquímicas	17
2.4.1 Voltametría cíclica	19
2.4.2 Voltametría con electrodo de disco rotatorio (RDE)	20
3. DETALLES EXPERIMENTALES	23
3.1 Caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de níquel usando el electrodo de disco rotatorio (RDE)	24
3.1.1 Composición del electrolito	24
3.1.2 Preparación de electrodos de trabajo	24

3.1.3	Montaje electroquímico experimental	25
3.1.4	Condiciones experimentales utilizadas en la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de Ni.	27
3.2	Evaluación del proceso de electrodeposición de níquel usando DC, PIC y PRC	29
3.2.1	Caracterización de los recubrimientos de níquel obtenidos usando corriente directa.	29
3.2.1.1	Montaje del equipo para la electrodeposición de níquel a nivel de laboratorio	29
3.2.1.2	Condiciones experimentales usadas en la electrodeposición de níquel con corriente directa	31
3.2.2	Experimentos con corriente pulsante periódicamente interrumpida (PIC)	32
3.2.2.1	Pruebas preliminares	32
3.2.2.2	Diseño experimental	33
3.2.2.3	Evaluación de las propiedades de los depósitos de Ni	35
3.2.2.4	Análisis Morfológico de los depósitos de Ni	37
3.2.3	Experimentos con corriente pulsante inversa (PRC)	37
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	39
4.1	Caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de níquel usando el electrodo de disco rotatorio (RDE)	39
4.1.1	Determinación del potencial de reposo	39
4.1.2	Voltametría para la electrodeposición de níquel	40
4.1.2.1	Voltametría lineal	40
4.1.2.2	Voltametría cíclica	42
4.1.3	Efecto de la velocidad de agitación	43
4.1.4	Efecto de la temperatura	48

4.1.5	Efecto de la concentración de aditivos	50
4.2	Evaluación del proceso de electrodeposición de níquel usando DC, PIC y PRC	59
4.2.1	Caracterización de los recubrimientos de níquel obtenidos usando corriente directa.	59
4.2.2	Experimentos con PIC	60
4.2.3	Experimentos con PRC	73
4.2.4	Análisis de la morfología de los depósitos	79
4.2.4.1	Determinación del tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos.	79
5.	CONCLUSIONES	89
6.	BIBLIOGRAFÍA	91
7.	ANEXO A	98

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características principales de la aleación comercial ZAMAC	6
Tabla 2. Análisis empleados en la determinación de la porosidad.	12
Tabla 3. Composición del electrolito y condiciones empleadas para la electrodeposición de Ni en la empresa Fantaxías Ltda.	24
Tabla 4. Condiciones experimentales utilizadas en la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de Ni.	28
Tabla 5. Composición y condiciones de trabajo del electrolito de níquel	32
Tabla 6. Rangos de aplicación de los parámetros pulsantes usados durante los ensayos preeliminares de electrodeposición de níquel con PIC	33
Tabla 7. Variables de proceso seleccionadas en el diseño factorial 2^3	34
Tabla 8. Variables de proceso seleccionadas en el diseño factorial $(3 \times 2)^{3-1}$	34
Tabla 9. Escala de brillo para los recubrimientos de níquel	36
Tabla 10. Variables de proceso seleccionadas en el diseño factorial 2^3	38
Tabla 11. Variación del rango de voltaje en el que ocurre la nucleación de los depósitos de níquel con la velocidad de rotación	44
Tabla 12. Variación del rango de voltaje en el que ocurre la electrodeposición de níquel con la temperatura.	49
Tabla 13. Caracterización de los depósitos de Ni obtenidos mediante corriente directa.	60
Tabla 14. Resultados de los experimentos preliminares de electrodeposición de níquel usando PIC.	61
Tabla 15. Datos de espesor de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, correspondientes al diseño factorial 2^3 .	62
Tabla 16. Análisis de la varianza para el espesor de los depósitos de níquel obtenidos mediante PIC a partir de un diseño 2^3 .	63

Tabla 17.	Datos de espesor y aspecto físico de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, correspondientes al diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$	65
Tabla 18.	Análisis de la varianza para el espesor de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, a partir de un diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$	66
Tabla 19.	Análisis de la varianza para el aspecto macroscópico de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, a partir de un diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$	66
Tabla 20.	Datos de espesor, porosidad, brillo y eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, correspondientes al diseño factorial 2^2 .	68
Tabla 21.	Tabla de optimización de las variables respuesta para el diseño factorial 2^2	72
Tabla 22.	Condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores recubrimientos de níquel usando PIC	72
Tabla 23.	Espesores de los depósitos de níquel correspondientes a los experimentos preliminares de electrodeposición usando PRC.	73
Tabla 24.	Análisis de la varianza para el espesor de los depósitos de níquel correspondientes a los experimentos preliminares de electrodeposición usando PRC.	74
Tabla 25.	Datos de espesor, porosidad, brillo y eficiencia de la corriente para los depósitos de níquel obtenidos con PRC	75
Tabla 26.	Tabla de optimización de las variables respuesta para el diseño factorial 2^3	78
Tabla 27.	Condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores recubrimientos de níquel usando PRC	78

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática del proceso de electrodeposición de Níquel	8
Figura 2. Diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica de corriente directa.	13
Figura 3. Diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica de corriente pulsante periódicamente interrumpida.	14
Figura 4. Diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica de corriente pulsante inversa.	16
Figura 5. Voltagrama cíclico teórico	19
Figura 6. Diagrama de la metodología experimental aplicada en el estudio del efecto de los parámetros pulsantes sobre las características de los depósitos de níquel	23
Figura 7. Electrodo de trabajo (a) Cobre (b) Carbón vítreo.	25
Figura 8. Montaje electroquímico experimental.	26
Figura 9. Panel de control de aplicación del software NIDAQ PineChem.	27
Figura 10. Panel de control de aplicación del software Labview.	30
Figura 11. Representación esquemática del montaje del equipo para la electrodeposición de níquel a nivel de laboratorio.	31
Figura 12. Variación del potencial de reposo del electrodo de cobre en una solución tipo Watts.	40
Figura 13. Voltagrama lineal de la electrodeposición de Níquel sobre electrodos de cobre y carbón vítreo medido a 50 mVs^{-1} .	41
Figura 14. Voltagrama cíclico medido a 50 mVs^{-1} de la electrodeposición de Níquel en una solución tipo Watts.	42
Figura 15. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferentes velocidades de rotación para la electrodeposición de Níquel en una solución tipo Watts, velocidad de barrido 50 mVs^{-1}	43

Figura 16.	Detalle de la voltametría cíclica para la electrodeposición de Níquel en electrolitos tipo Watts a diferentes velocidades de rotación	46
Figura 17.	Gráfica de la densidad de corriente límite vs. raíz cuadrada de la velocidad de rotación.	47
Figura 18.	Curvas de polarización lineales obtenidas a diferentes temperaturas para la electrodeposición de Níquel en una solución tipo Watts, velocidad de barrido 50 mVs^{-1}	48
Figura 19.	Detalle de las curvas de polarización lineales a diferentes temperaturas.	49
Figura 20.	Espectro infrarrojo de la picolina hidratada.	51
Figura 21.	Espectro infrarrojo del 2-butino – 1,4 diol	52
Figura 22.	Espectro infrarrojo del lauril sulfato de sodio	52
Figura 23.	Espectro infrarrojo del ácido bencenosulfónico	53
Figura 24.	Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración total de aditivos en un electrolito tipo Watts.	54
Figura 25.	Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración de agente nivelante ó base en un electrolito tipo Watts.	55
Figura 26.	Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración de abrillantador en un electrolito tipo Watts.	56
Figura 27.	Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración agente humectante en un electrolito tipo Watts.	57
Figura 28.	Comparación de las curvas de polarización de cada uno de los aditivos usados en el proceso de electrodeposición de Níquel	57
Figura 29.	Espectro EDS de composición química del recubrimiento de níquel	59
Figura 30.	Diagrama de Pareto para el espesor de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, a partir de un diseño factorial 2^3 .	64

Figura 31.	Diagrama de Pareto para el aspecto físico de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, a partir de un diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$.	67
Figura 32.	Diagrama de Pareto para (a) el espesor, (b) la porosidad, (c) el brillo, (d) la eficiencia de la corriente, y (e) el sobreespesor de los depósitos de níquel obtenidos mediante PIC a partir de un diseño factorial 2^2 .	71
Figura 33.	Diagrama de Pareto para (a) el espesor, (b) el brillo, (c) la eficiencia de la corriente, (d) el sobreespesor, y (e) la porosidad de los depósitos de níquel obtenidos mediante PRC a partir de un diseño factorial 2^3 .	77
Figura 34.	Fotografía AFM, tamaño de grano del níquel depositado con corriente directa.	80
Figura 35.	Morfología AFM, 3D, del níquel depositado con corriente directa.	81
Figura 36.	Fotografía AFM, tamaño de grano del níquel depositado con PIC	81
Figura 37.	Fotografía AFM, tamaño de grano del níquel depositado con PRC.	82
Figura 38.	Morfología AFM (a) 2D (b) 3D, del Ni depositado con PIC.	83
Figura 39.	Morfología AFM (a) 2D (b) 3D, del Ni depositado con PRC.	84
Figura 40.	Gráfica de voltaje vs. tiempo para la electrodeposición de níquel mediante PIC ($V_{on} = 5V$, $V_{off} = 2V$, $t_{on} = 300$ ms, $t_{off} = 300$ ms)	86
Figura 41.	Respuesta de corriente para la electrodeposición de níquel mediante PIC ($V_{on} = 5V$, $V_{off} = 2V$, $t_{on} = 300$ ms, $t_{off} = 300$ ms)	87
Figura 42.	Gráfica de voltaje vs. tiempo para la electrodeposición de níquel mediante PRC ($V_{on} = 5V$, $V_a = -2V$, $t_{on} = 300$ ms, $t_a = 30$ ms)	87
Figura 43.	Respuesta de corriente para la electrodeposición de níquel mediante PRC ($V_{on} = 5V$, $V_a = -2V$, $t_{on} = 300$ ms, $t_a = 30$ ms)	88
Figura 44.	Detalle de la voltametría cíclica para la electrodeposición de Níquel en electrolitos tipo Watts a diferentes temperaturas	99

TITULO*: EFECTO DE LA CORRIENTE PULSANTE EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS DEPÓSITOS DE NIQUEL USADOS PARA LA FABRICACIÓN DE HERRAJES

AUTORA: Raquel Villafrades Torres**

PALABRAS CLAVES: electrodeposición, níquel, corriente directa, corriente pulsante, electrodo de disco rotatorio

DESCRIPCIÓN: Los depósitos de níquel obtenidos mediante corriente directa presentan características no deseadas como: falta de brillo, porosidad, sobreespesores y excesivo uso de aditivos entre otros. Las técnicas con corriente pulsante, PIC y PRC, permiten mejorar las propiedades de los depósitos con base en una selección adecuada de los parámetros involucrados en el proceso.

El objetivo general de este trabajo de investigación fue establecer, para cada una de las técnicas pulsantes, el efecto de las variables eléctricas y de algunas condiciones del electrolito sobre el espesor, la porosidad, el brillo y la eficiencia de la corriente de los recubrimientos de níquel. Se caracterizó electroquímicamente el proceso de electrodeposición mediante el electrodo de disco rotatorio (RDE) y se determinó que el incremento en la temperatura y la velocidad de rotación favorecen la reacción de evolución de hidrógeno (REH), mientras que la presencia de aditivos inhibe la REH de manera acentuada debido a su adsorción sobre los sitios activos del cátodo.

La comparación de las técnicas DC, PIC y PRC indicó que para PIC bajo las siguientes condiciones: voltaje catódico de 5 V, voltaje de relajación de 2 V, tiempo catódico y de relajación de 300 ms, temperatura igual a 50 °C y con una reducción del 50% en la concentración de aditivos es posible obtener depósitos con mejores propiedades que aquellos obtenidos con DC y PRC.

Finalmente, el análisis de los mejores recubrimientos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló que la estructura más fina y menos rugosa correspondió a los recubrimientos de níquel obtenidos con PIC, lo que se reflejó en depósitos más brillantes, compactos y con menor porosidad.

* Tesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Posgrado en Ingeniería Química, Director: Ph. D. Dionisio Laverde Cataño.

TITLE *: EFFECT OF THE PULSE CURRENT IN THE CHARACTERISTIC OF NICKEL'S DEPOSITS USED FOR THE MAKING OF METALWORK

AUTHOR: Raquel Villafrades Torres **

KEYWORDS: electrodeposition, nickel, direct current, pulse current, rotating disk electrode.

DESCRIPTION: Deposits of nickel obtained by direct current show not desired characteristics like: lack of brightness, porosity, over thickness and excessive used of additives among others. Techniques with pulse current, PIC and PRC, allow improvements in properties of the deposits based on the proper selection of the parameters involved in the process.

The global aim of this work of investigation was to establish, for each of the pulse current techniques, the effect of electric variables and some electrolyte conditions over the thickness, porosity, brightness and current efficiency of nickel deposits. The electrodeposition process was characterized by using a rotating disk electrode (RDE) and was determined that the increase in temperature and the velocity of rotation favoured the hydrogen evolution reaction (HER), meanwhile the presence of additives strongly inhibit the HER due to its adsorption over active cathode's places.

Comparisons of the techniques DC, PIC and PRC indicate that for PIC under the following conditions: cathodic voltage: 5V, relaxation voltage: 2V, cathodic and relaxation time: 300 ms, temperature: 50 °C and with a reduction of 50% in the additives concentration is possible to get deposits with better properties than those of DC and PRC.

Finally, the analysis of the better deposits by using Atomic Force Microscopy reveled that the thinnest and smoothest surface corresponded to the nickel deposits obtained with PIC, reflecting in deposits more brilliant, compacts and with less porosity.

* Thesis

** Physical-chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering Postgrade, Director: Ph. D. Dionisio Laverde Cataño.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la técnica más usada en el electrorecubrimiento de herrajes y piezas decorativas es la de corriente directa (DC). Aunque esta técnica ha sido la solución para proteger y recubrir las diferentes piezas metálicas, los depósitos de níquel presentan una serie de desventajas como falta de brillo, alta porosidad y diferencias en el acabado superficial, entre otras. Estas dificultades ocasionan que el número de piezas y herrajes rechazados durante la etapa de control de calidad sea alto, con las consecuentes pérdidas que esto significa por el costo de operación y el de los metales utilizados para los recubrimientos.

Como solución a las dificultades encontradas utilizando DC, surgió hace algunas décadas la opción de usar corriente pulsante periódicamente interrumpida (PIC) y más recientemente la utilización de corriente pulsante inversa (PRC), entre las ventajas que estas técnicas poseen en comparación con el método convencional de electrodeposición están: depósitos densos y uniformes, tamaño de grano fino, reducción del uso de aditivos orgánicos e incremento en la eficiencia de la corriente ^(13, 23).

Para enfrentar la problemática descrita, la empresa Fantaxías Ltda, con el apoyo de Colciencias y del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la Universidad Industrial de Santander, se propone implementar una técnica pulsante (PRC o PIC), para lo cual se planteó la necesidad de desarrollar una etapa experimental a nivel de laboratorio, que involucrara los diferentes tipos de recubrimientos producidos en la planta, entre ellos el niquelado, y el estudio de los parámetros pulsantes y de las variables de operación que intervienen en el mejoramiento de las propiedades de los depósitos.

El objetivo general de este trabajo de investigación fue establecer, para cada una de las técnicas pulsantes, el efecto de las variables eléctricas y de algunas condiciones del electrolito sobre el espesor, la porosidad, el brillo y la eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel usados en la fabricación de herrajes.

El proyecto se desarrolló en varias etapas, la primera consistió en la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de níquel usando el electrodo de disco rotatorio (RDE) para establecer la influencia de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de aditivos sobre dicho proceso. El incremento en la temperatura y la velocidad de rotación favorecen la reacción de evolución de hidrógeno (REH) a potenciales más bajos, mientras que la presencia de aditivos inhibe la REH de manera acentuada, moviendo el potencial al cual se inicia esta reacción hacia valores mucho más negativos

En la segunda etapa se evaluó el proceso de electrodeposición de níquel con DC, PIC y PRC para finalmente comparar todas las técnicas. El único parámetro pulsante que tuvo un efecto significativo sobre el espesor de los depósitos obtenidos con PIC fue el tiempo de relajación; bajo las siguientes condiciones: voltaje catódico de 5 V, voltaje de relajación de 2 V, tiempo catódico y de relajación de 300 ms, temperatura igual a 50 °C y con una reducción del 50% en la concentración de aditivos se consiguieron depósitos con mejores propiedades que aquellos obtenidos con DC.

Con respecto a la técnica PRC, el voltaje anódico no afectó ninguna de las propiedades del depósito y el tiempo anódico deseable correspondió al 10% del tiempo catódico. Por otra parte, al comparar esta técnica con DC, es posible mejorar las propiedades de los depósitos, pero sin disminuir la concentración de aditivos.

Finalmente, el análisis de los mejores recubrimientos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) reveló que la estructura más fina y menos rugosa correspondió a los recubrimientos de níquel obtenidos con PIC, lo que se reflejó en depósitos más brillantes, compactos y con menor porosidad.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES

En electrólisis, como es el caso de la galvanoplastia, la corriente eléctrica pasa a través de una solución llamada *electrolito* entre dos electrodos conductores llamados *ánodo* y *cátodo*. El principio fundamental de la electrólisis es la *Ley de Faraday*, la cual expresa que “la cantidad de cualquier elemento liberada ya sea en el cátodo o en el ánodo durante la electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución” ⁽⁶⁾.

De manera general, cuando se aplica un potencial a dos electrodos en una solución, los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. Si hay una diferencia de potencial suficientemente grande entre el cátodo cargado negativamente y los iones positivos adyacentes, parte de estos últimos se descargan formando átomos metálicos. De acuerdo con algunas teorías, estos átomos se descargan en una forma aleatoria, amorfa y sin orientación y después sufren reacomodamiento convirtiéndose en cristales.

Existe evidencia que en algunos casos el potencial crece hasta que bruscamente se deposita toda una capa de átomos, cada una con su propia orientación con respecto a los cristales ya existentes. Algunos autores afirman que la cristalización en un proceso de electrodeposición usualmente comprende dos pasos: el primero es la descarga de los iones y la generación del átomo metálico, el segundo paso implica dos situaciones (a) la incorporación del átomo dentro del cristal y su respectivo crecimiento, y (b) la formación de nuevos núcleos cuando la generación de los átomos supera ampliamente la velocidad de crecimiento de los cristales ⁽³⁷⁾.

2.2 ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL

El níquel es el metal más importante que se aplica en galvanoplastia, no sólo en términos de toneladas de metal consumido sino también por la amplia variedad de sus usos, en lo que se refiere tanto a los recubrimientos para los que es base como a los numerosos tipos de artículos niquelados ⁽⁶⁾.

El niquelado es la deposición electrolítica de una capa de níquel sobre un sustrato. El proceso implica la disolución de un electrodo (el ánodo) y la deposición de níquel metálico sobre el otro (el cátodo). La corriente es aplicada entre los dos electrodos y la conductividad es suministrada por una solución acuosa de sales de níquel ⁽¹⁰⁾. Para el caso de la empresa Fantaxías Ltda se tiene:

♦ **Sustrato:** Piezas de zamac. Previo a la deposición del níquel, el sustrato de zamac se debe recubrir con cobre pues el electrolito usado en el proceso de electrodeposición de níquel brillante (tipo Watts), debido a su acidez, ataca la superficie del zamac imposibilitando la adherencia del Ni sobre dicho sustrato directamente.

El zamac es una aleación a base de zinc, se utiliza en la fabricación de electrodomésticos, soportes de espejos, herrajes, hebillas y artículos de oficina entre otros. Sus principales características se presentan en la tabla 1.

♦ **Ánodo:** La empresa Fantaxías Ltda emplea en sus procesos de niquelado ánodos solubles de níquel electrolítico.

♦ **Electrolito:** La solución utilizada como electrolito es de tipo Watts, existen numerosas versiones de este baño, pero las concentraciones usualmente

Tabla 1. Características principales de la aleación comercial ZAMAC¹

Composición	Zinc 93% Aluminio 3.6%, Cobre 3.3%, Magnesio 0.1%,
Resistencia a la tracción	32-34 Kg/mm ²
Densidad:	6.7 g/cm ³
Temperatura de fusión	386 °C

son: sulfato de níquel 240 – 300 g/l, cloruro de níquel 40 – 80 g/l y ácido bórico 25 –40 g/l ⁽⁴⁵⁾. Estas soluciones generalmente contienen aditivos, en especial cuando las piezas niqueladas que se obtienen se requieren para fines decorativos. El término genérico “aditivos” cubre una amplia variedad de sustancias químicas, las cuales pueden afectar los depósitos de diferentes formas, dentro de los efectos que producen se incluyen ⁽¹¹⁾:

- Aumento del brillo
- Reducción del tamaño de grano
- Disminución de la rugosidad
- Incremento en la densidad de corriente
- Reducción de la porosidad

Los aditivos se pueden clasificar en cuatro grandes categorías así:

¹ <http://www.gurelan.es/zamac.html>

(1) **Inhibidores de rugosidad:** Estos aditivos se adsorben sobre la superficie y la cubren con una capa muy delgada que sirve para inhibir el crecimiento de dendritas.

(2) **Abrillantadores:** Su objetivo es aumentar el brillo especular de los depósitos, los abrillantadores se dividen en dos clases, que incluyen, respectivamente

(a) Sales de cobalto, benceno, naftaleno, ácidos sulfónicos arílicos, sulfonamidas y sulfonimidias

(b) Sales de cadmio o zinc, formatos, aldehídos y cetonas, así como amino poliarilmetanos.

Los materiales de este último grupo producen depósitos brillantes aunque algo quebradizos y un incremento en su concentración ocasiona un aumento crítico en el potencial. Las sustancias del primer grupo son menos efectivas como abrillantadores pues pierden sus propiedades con el uso continuo de los baños ⁽⁶⁾.

(3) **Agentes nivelantes:** Se denominan así porque permiten obtener recubrimientos más lisos. Estos aditivos orgánicos son libres de sulfuros pero contienen grupos insaturados que generalmente introducen pequeñas cantidades de material carbonáceo dentro del depósito. Se consideran agentes nivelantes el formaldehído, la cumarina y el butinodiol.

(4) **Agentes humectantes:** su principal propósito es prevenir y reducir la formación de poros en el depósito. La representación esquemática del proceso de Electrodeposición de níquel se presenta en la figura 1.

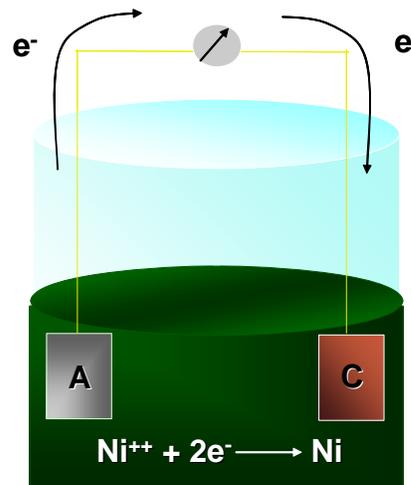


Figura 1. Representación esquemática del proceso de electrodeposición de Níquel.

2.2.1 Propiedades de los depósitos de níquel

En la galvanoplastia comercial no es suficiente cubrir un objeto completamente e incluso con una uniformidad relativa, ya que además es necesario producir depósitos de un metal dado que muestren propiedades tales como tersura, brillo, ductilidad y baja porosidad. Las principales propiedades que determinan el valor de un recubrimiento metálico con un propósito dado son: el espesor y la protección que proporcione contra la corrosión. El brillo y la disminución de la porosidad son menores pero también se consideran importantes. En la práctica se ha encontrado que el espesor es más importante que cualquier otro factor aislado, por lo que invariablemente se le encuentra incluido en las especificaciones⁽⁶⁾.

2.2.1.1 Espesor. En cualquier discusión acerca del espesor de las capas es necesario distinguir claramente entre el espesor promedio sobre una superficie galvanizada completamente y el espesor local que es el de un

punto particular, y especialmente en uno muy delgado. La mayor parte de las especificaciones galvanoplásticas se basan en el espesor mínimo de *superficies significativas*, este término excluye aquellas partes de la superficie que tienen que ver con sitios no importantes o en los cuales no es práctico ni económico aplicar el espesor designado.

La experiencia muestra que el método más práctico para reducir la porosidad y aumentar el valor de la protección de un recubrimiento es aumentar su espesor. Las normas ASTM Standard B 456 e ISO Standard 1456 establecen que el espesor recomendado en el caso del níquel con fines decorativos está entre 30 y 40 μm ⁽¹⁰⁾.

2.2.1.2 Brillo ⁽¹⁷⁾. Una gran proporción de los depósitos galvánicos principalmente aquellos obtenidos mediante metales nobles, como el oro, la plata, el platino y los metales pasivos como el níquel y el cromo, deben principalmente su uso a la presencia y mantenimiento de un gran brillo. Para estos metales, el acabado inicial brillante se usa principalmente con propósitos de venta, y en este aspecto su importancia no debe ser tampoco menospreciada.

Después de seleccionar el depósito metálico, resulta importante medir y controlar el brillo, ya sea que éste se requiera con propósitos utilitarios de reflectividad o bien simplemente para una mejor apariencia. En los metales en general es posible encontrar diferentes formas de brillo así:

♦ **Brillo especular.** Es la más común de las formas de apariencia conocidas y está relacionado con el pulido de la superficie que se observa. Usualmente se compara con un espejo pero normalmente no se analiza como se ve este efecto. Lo que importa, en realidad, es cómo refleja la superficie del elemento observado. La reflexión especular es la que sigue las leyes de la óptica

geométrica. Esta predice que el haz de luz incidente se refleja en una superficie plana con un ángulo igual al de incidencia respecto de la normal a la superficie. En los materiales metálicos, por razones físicas, a medida que se aumenta el ángulo de incidencia, aumenta el brillo especular. Esto permite medir el brillo de materiales mates o semi-mates. Es por ello que hay normas que miden el brillo a distintos ángulos, 20° , 45° , 60° , 75° y 85° (casi con luz rasante). La medición de brillo especular se realiza con instrumentos denominados brillómetros que miden la luz reflejada a un ángulo determinado. Las características fundamentales de estos instrumentos son el ángulo de incidencia mencionado y las aperturas de los haces de incidencia y recolección.

♦ **Lustre.** El brillo denominado lustre se aplica a materiales como algunas telas con brillo, papeles satinados, metales no muy pulidos, pelo, pieles, etc. Lo que el observador percibe cuando ve el material curvado es un contraste entre los brillos intensos de algunas partes con otros más débiles. Ese cuadro le hace percibir graduaciones continuas del brillo percibido, por ejemplo en los terciopelos.

Para medir el lustre se emplea un método simple: se mide el brillo especular a 45° y se lo compara con la reflectancia difusa a 0° , para realizar este tipo de mediciones se requiere el uso de un reflectómetro y un brillómetro de 45° o un instrumento especial que permita realizar ambas mediciones.

♦ **Halo.** El halo es una forma de apariencia relacionada con el brillo que tiene entidad propia. La realidad física es que el halo se produce por difusión de la luz por partículas o irregularidades de la superficie pulida. Si se tiene por ejemplo, una parte de una superficie lisa (una madera pulida) y se le recubre con una capa delgada de un buen barniz, una vez seco, el brillo aumentará considerablemente. Si se observa en ella la luz de una lámpara cualquiera se

ve en esa superficie que la misma se refleja con una "aureola" de luz. Si se coloca sobre la madera pulida sin barniz un vidrio transparente y se vuelve a mirar la luz reflejada como antes, el halo habrá desaparecido.

En la práctica, lo que se hace es comparar la medición de la reflectancia especular con la de aquella medida con poca diferencia angular de la dirección especular. Por ejemplo, para incidencia y medición a 30° se mide también a 35° o para 20° se mide a 18,2° y a 21,8° (Como se indica en las normas ASTM D523, DIN 67530 e ISO 13803).

2.2.1.3 Porosidad ⁽¹¹⁾. La porosidad junto con la estructura y muchas otras propiedades de un depósito reflejan el efecto de la naturaleza del sustrato, la composición del electrolito y su forma de uso y los tratamientos posteriores a la electrodeposición. Con base en esto, un poro puede surgir de varias maneras:

- Por irregularidades en el metal base.
- Por fallas en las condiciones de deposición.
- Por daños causados una vez se haya recubierto el material.

La primera forma se puede atribuir a tratamientos de preparación de la superficie inapropiados y la segunda está relacionada con la habilidad del operador del proceso para analizar y escoger las variables adecuadas que permitan recubrir las piezas de una manera efectiva. Las variables que se deben tener en cuenta son: la concentración de sales en la solución, la presencia de aditivos, el modo de electrodeposición (corriente directa, pulsante), la densidad de corriente empleada, el grado de agitación y la temperatura de la solución. Las pruebas que se usan para determinar la porosidad se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Análisis empleados en la determinación de la porosidad.

<p>Pruebas Químicas</p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Cambio de color: Implican el uso de reactivos que causan cambio en el color del sustrato en la presencia de productos de corrosión. ♦ Análisis Químico: Estas pruebas determinan de manera cuantitativa los productos de corrosión del sustrato. Un ejemplo es el uso de una solución de amoníaco y persulfato de amonio para hallar la porosidad de depósitos de oro sobre sustratos de cobre. La solución ataca el cobre y la cantidad de este metal disuelto es una medida de la porosidad de la cubierta.
<p>Pruebas de exposición a gas</p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Exposición a dióxido de azufre ♦ Exposición a vapores de ácido nítrico <p>Estas pruebas están limitadas a cubiertas de oro y platino.</p>
<p>Técnicas electrolíticas</p>	<p>Son un medio rápido y no destructivo de determinar la porosidad con alta sensibilidad.</p> <p>Existen tres formas de pruebas electrolíticas en las cuales el espécimen es inmerso en un electrolito con un electrodo auxiliar y otro de referencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Se mide la corriente mientras el espécimen se hace anódico ♦ Se determina la pendiente de la curva de polarización anódica. ♦ Se mide el potencial de corrosión
<p>Técnicas microscópicas</p>	<p>Estas técnicas incluyen:</p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ Metalografía óptica. ♦ Microscopía electrónica de barrido (SEM). ♦ Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2.3 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LOS PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN

La morfología de los electrodepositos de níquel puede cambiar de acuerdo a la técnica usada para obtenerlos. Las principales técnicas son la potenciostática y la galvanostática. Los perfiles de corriente más frecuentes que se obtienen son: (a) corriente directa (b) corriente pulsante, la cual se clasifica en periódicamente interrumpida (PIC) y corriente pulsante inversa (PRC) ⁽¹³⁾.

2.3.1 Corriente directa (DC)

Esta técnica es la más usada en los procesos de galvanoplastia debido a la facilidad de construir equipos de corriente continua y bajo voltaje. Se trata de un proceso en el cual el voltaje permanece constante a través del tiempo. En la figura 2 se observa el diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica DC.

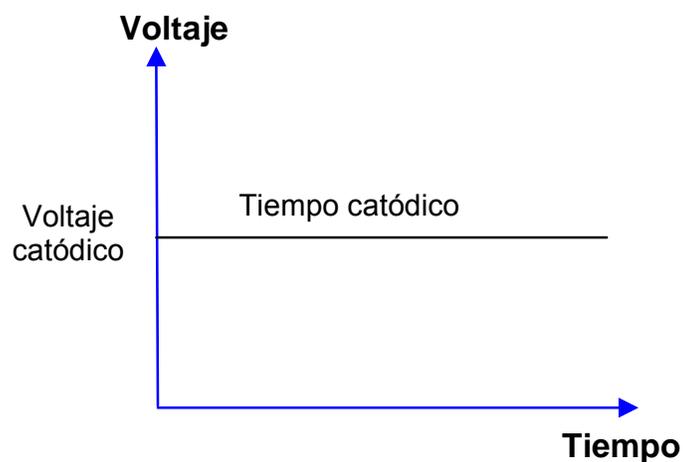


Figura 2. Diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica de corriente directa

2.3.2 Corriente pulsante periódicamente interrumpida (PIC)

El uso de PIC implica el paso de una serie de pulsos de corriente catódica durante un tiempo determinado denominado tiempo catódico $t_{\text{catódico}}$ ó t_{on} interrumpidos por una serie de aperturas del circuito, el tiempo durante el cual no fluye corriente se denomina tiempo de relajación o t_{off} ⁽⁴¹⁾. En la figura 3 se observa el diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica PIC.

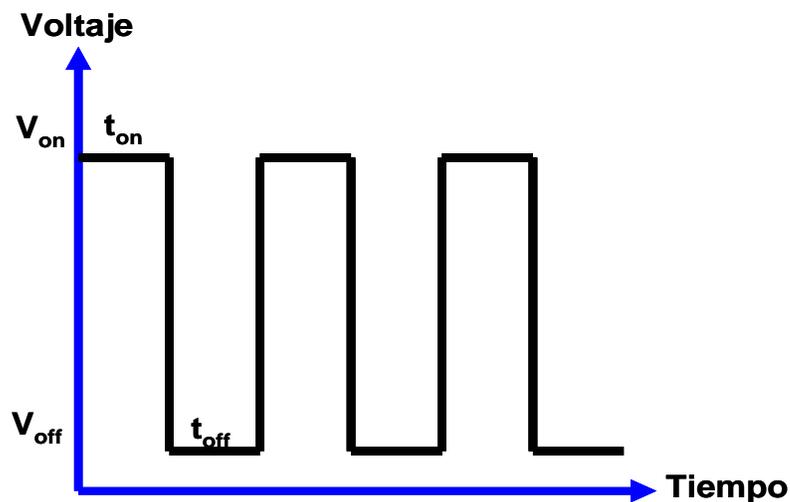


Figura 3. Diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica de corriente pulsante periódicamente interrumpida.

Cuando la corriente está fluyendo, los iones del metal en solución cercanos al cátodo se consumen y son reemplazados por moléculas de agua, cuando la corriente no fluye, las impurezas y las burbujas de gas que se encontraban en el cátodo son desorbidas.

La mayoría de investigadores usualmente citan la influencia del ciclo de carga θ , el cual es el cociente del tiempo catódico sobre el período (tiempo catódico + tiempo de relajación), ó de la frecuencia de pulso sobre la

estructura y morfología del depósito. Sin embargo, estas cantidades matemáticas son extraídas de los parámetros reales t_{on} y t_{off} y no reflejan el efecto de cada uno por separado. Por otra parte, el diseño de experimentos requiere que las variables a analizar sean independientes, caso que no ocurre con el ciclo de carga y la frecuencia.

2.3.3 Corriente pulsante inversa (PRC)

El fundamento de la técnica PRC es que durante la electrodeposición del metal, la polaridad cambia automáticamente. La duración de la corriente inversa (anódica) es normalmente una pequeña fracción, 20% o menos, de la duración de la corriente en el sentido directo (catódica) ⁽²⁸⁾.

En la electrodeposición de metales por la técnica de corriente inversa la electricidad q_c que está fluyendo a través de los electrodos durante el tiempo catódico t_c o también denominado t_{on} , debe ser mayor que la cantidad de electricidad q_a que está fluyendo durante el tiempo anódico t_a .

Consecuentemente, por este método de deposición la cantidad de electricidad total no es consumida en la formación del depósito. Una porción de la corriente significativamente más pequeña es utilizada para la polarización anódica (a menudo denominada corriente de desprendimiento) de los productos recubiertos. Empleando PRC, durante el tiempo catódico se forma una capa en la superficie de los productos de un determinado espesor, y durante la polarización anódica una parte de esa capa formada es disuelta nuevamente ⁽²⁸⁾. En la figura 4 se observa el diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica PRC.

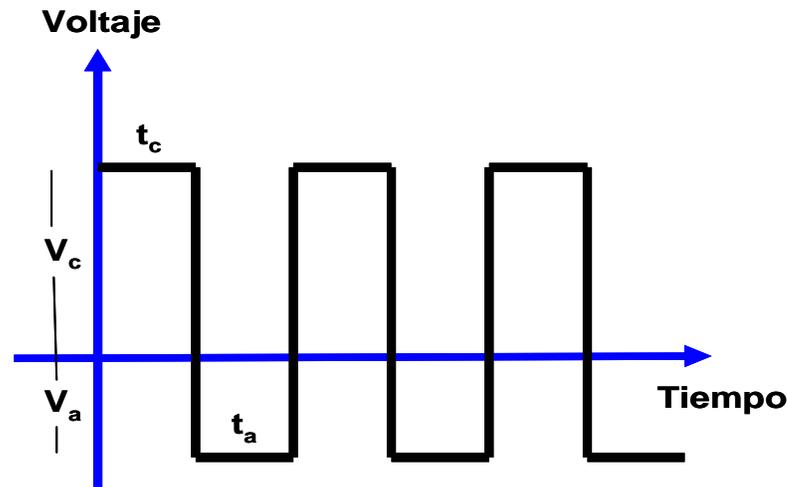


Figura 4. Diagrama de voltaje vs. tiempo para la técnica de corriente pulsante inversa.

2.3.4 Características de los depósitos obtenidos con PIC y PRC

Estos métodos se han usado para depositar oro y sus aleaciones, plata, cobre y níquel. Las propiedades de los depósitos pueden ser controladas con base en la selección de los parámetros involucrados en cada técnica. La aplicación de corriente pulsante tiene varias ventajas en comparación con el método convencional de corriente directa ^(13, 23):

- Depósitos densos y uniformes
- Tamaño de grano fino, sin poros
- Incremento en la eficiencia de la corriente
- Reducción en el uso de aditivos orgánicos
- Distribución del metal uniforme, minimización del efecto “hueso de perro”

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS ^(5, 14, 32, 43)

Las mediciones electroquímicas en un determinado sistema químico pueden buscar el logro de varios objetivos por parte de los investigadores, como obtener datos termodinámicos de una reacción, estudiar el comportamiento de un ión radical y analizar en una solución iones metálicos o especies inorgánicas a nivel de trazas. Para esto, se han desarrollado diversos métodos electroquímicos basados en el entendimiento de los principios fundamentales de las reacciones de electrodo y las propiedades eléctricas de la interfase electrodo-solución.

Las celdas electroquímicas constan principalmente de los electrodos, los electrolitos y una celda de vidrio o recipiente. Comúnmente un separador de vidrio o membrana puede ser incorporada para aislar el anolito del catolito. Por lo general se emplean tres electrodos, un electrodo de trabajo que define la interfase bajo estudio, un electrodo de referencia el cual mantiene un potencial de referencia constante, y un contra electrodo que suministra la corriente.

Básicamente, en las técnicas electroquímicas se obliga a que el potencial del electrodo de trabajo siga un comportamiento predeterminado según unas condiciones impuestas. Este comportamiento puede ser constante o variar con el tiempo, lo que origina dos formas de realizar los ensayos: barridos con pasos de potencial y barridos con rampas de potencial.

Las reacciones electroquímicas, a diferencia de las reacciones químicas, involucran electrones que reaccionan en la interfaz de una fase sólida susceptible de conducción electrónica y de una solución de electrolitos. Este elemento particular del proceso de electrodo global se denomina reacción de

transferencia. Específicamente, la carga eléctrica se transfiere entre el electrodo y el electrolito por medio de electrones en las reacciones redox y por iones metálicos cargados positivamente en el caso de electrodos metálicos.

El transporte de iones por difusión puede también ser controlante, influido por los potenciales asociados con la doble capa eléctrica localizada en la interfaz electrodo- electrolito. La influencia del potencial en la doble capa eléctrica es una característica fundamental de las reacciones del electrodo, ya que aumentará o disminuirá las energías libres de activación de las reacciones individuales, dependiendo del signo y la magnitud de la carga de las especies reactivas y de su posición dentro de la doble capa eléctrica.

Estos procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones y de especies electroactivas a la superficie de los electrodos desde el seno de la solución, por esto la velocidad del proceso electroquímico será controlada por la velocidad con que llegue este material electroactivo sobre los electrodos.

Existen varios modos de transporte de masa mediante los cuales una sustancia electroactiva puede llegar al electrodo:

- ♦ Migración: el transporte ocurre por la influencia de un campo eléctrico (Gradiente de potencial entre el cátodo y el ánodo)
- ♦ Difusión: el transporte ocurre por un gradiente de potencial químico (Por ejemplo un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la solución)
- ♦ Convección: donde el movimiento se realiza por agitación o transporte hidrodinámico, generalmente el flujo del fluido ocurre por convección natural y convección forzada.

Las técnicas electroquímicas aplicables a este estudio incluyen:

2.4.1 Voltametría cíclica

Su principal ventaja en electroanálisis es su habilidad para caracterizar un sistema electroquímico. Esta técnica presenta una gran variedad de aplicaciones, en las cuales se incluye: la determinación de la reversibilidad o irreversibilidad de una reacción redox, el número de electrones transferidos en una reacción de oxidación-reducción, el potencial formal, las constantes de velocidad, y las constantes de formación de una reacción dada. Además, esta técnica es muy usada en la determinación de mecanismos de reacción y coeficientes de difusión. En esta técnica se aplica al electrodo de trabajo una rampa de potencial, modificándolo gradualmente y devolviendo el barrido, retornando al potencial inicial. Durante el barrido de potencial, se mide la corriente resultante y dichos valores se usan para graficar la corriente vs. el potencial aplicado (Figura 5).

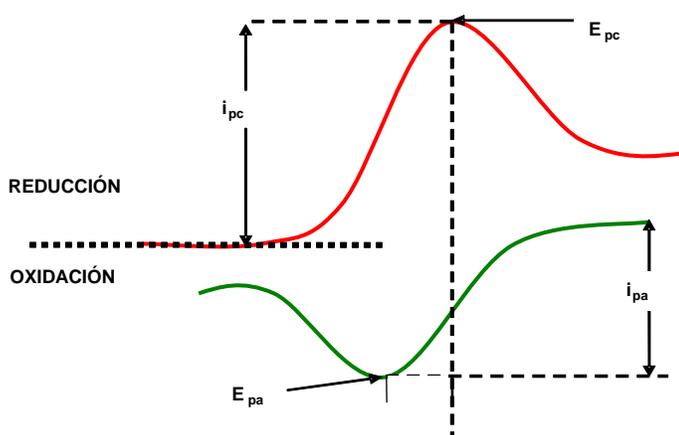


Figura 5. Voltagrama cíclico teórico

Durante la aplicación de esta técnica, el voltagrama puede exhibir picos simétricos, uno catódico y otro anódico, de modo que las señales de interés primarias en el análisis, serán las alturas de los picos. La altura del pico más alto i_p es directamente proporcional a la concentración del analito C , según lo describe la ecuación de *Randles-Sevcik*:

$$i_p = 0.4463 n F A C (nFvD/RT)^{1/2} \quad (1)$$

Siendo n el número de electrones participantes en la reacción redox, F la constante de Faraday (96485 C/mol), A el área del electrodo (cm^2), C la concentración del analito, D el coeficiente de difusión del analito (cm^2/s), v la velocidad a la cual es barrido el potencial (V/s), R la constante universal de los gases (8.314 J / mol K) y T la temperatura absoluta (K).

2.4.2 Voltametría con electrodo de disco rotatorio (RDE)

El electrodo de disco rotatorio es un disco delgado que se hace rotar a una velocidad angular constante sobre su eje perpendicular. La voltametría con electrodo de disco rotatorio corresponde a un método hidrodinámico, donde la solución es agitada de manera controlada. El RDE mantiene el seno de la solución agitado y homogenizado, formando una capa delgada de la solución inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo, la cual se mantiene adherida y rotando con él.

Los principios teóricos de RDE para el transporte de masa fueron establecidos por Nernst en 1904, quien propuso que sobre la superficie del electrodo existe una delgada capa dentro de la cual la difusión está controlada solamente por transferencia de sustancias a la superficie

metálica. Esta zona se denomina capa de difusión de Nernst, y fue la base para proponer que dentro de esta capa delgada, se producen grandes variaciones de la velocidad del fluido como resultado de las propiedades viscosas del líquido que dan origen a un gradiente de velocidad, llamado capa límite hidrodinámica (δ_0) la cual se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\delta_0 = 3 \left[\frac{\nu}{\omega} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del fluido y ω la velocidad angular del electrodo. Este es un concepto importante para entender los principios de la técnica RDE y además facilita en gran manera las operaciones matemáticas relacionadas con la hidrodinámica y el flujo de masa convectivo.

Levich, planteó las ecuaciones de transporte de masa para el RDE y encontró la densidad de corriente límite para una reacción controlada solamente por la transferencia de masa y la expresó:

$$i_L = 1.554nFC_b D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (3)$$

Donde; ω es velocidad angular y C_b es la concentración de las especies electroactivas en mol/l.

Una interpretación física del flujo de solución hacia el RDE es la siguiente:

- ♦ Cuando el disco rota, una capa delgada del líquido adyacente al disco, adquiere su movimiento rotacional.

- ♦ Luego de lo anterior, el líquido adquiere una velocidad tangencial y a partir de una fuerza centrífuga, también desarrolla una velocidad radial que sale del centro del disco.
- ♦ Este modelo de flujo hace que el fluido se mueva horizontalmente hacia fuera y desde el centro del disco. Así mismo se produce un flujo axial ascendente para que el fluido esté siendo intercambiado y homogenizado constantemente.

Los parámetros que rigen la operación del RDE están encaminados a obtener el comportamiento de la corriente ante una señal de voltaje aplicado. Para ello es muy importante establecer el perfil de velocidades del flujo, el perfil de concentraciones y la distribución de corriente sobre el electrodo.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

El estudio del efecto del modo de electrodeposición sobre las características de los depósitos de níquel se realizó de acuerdo a la metodología presentada en la figura 6:

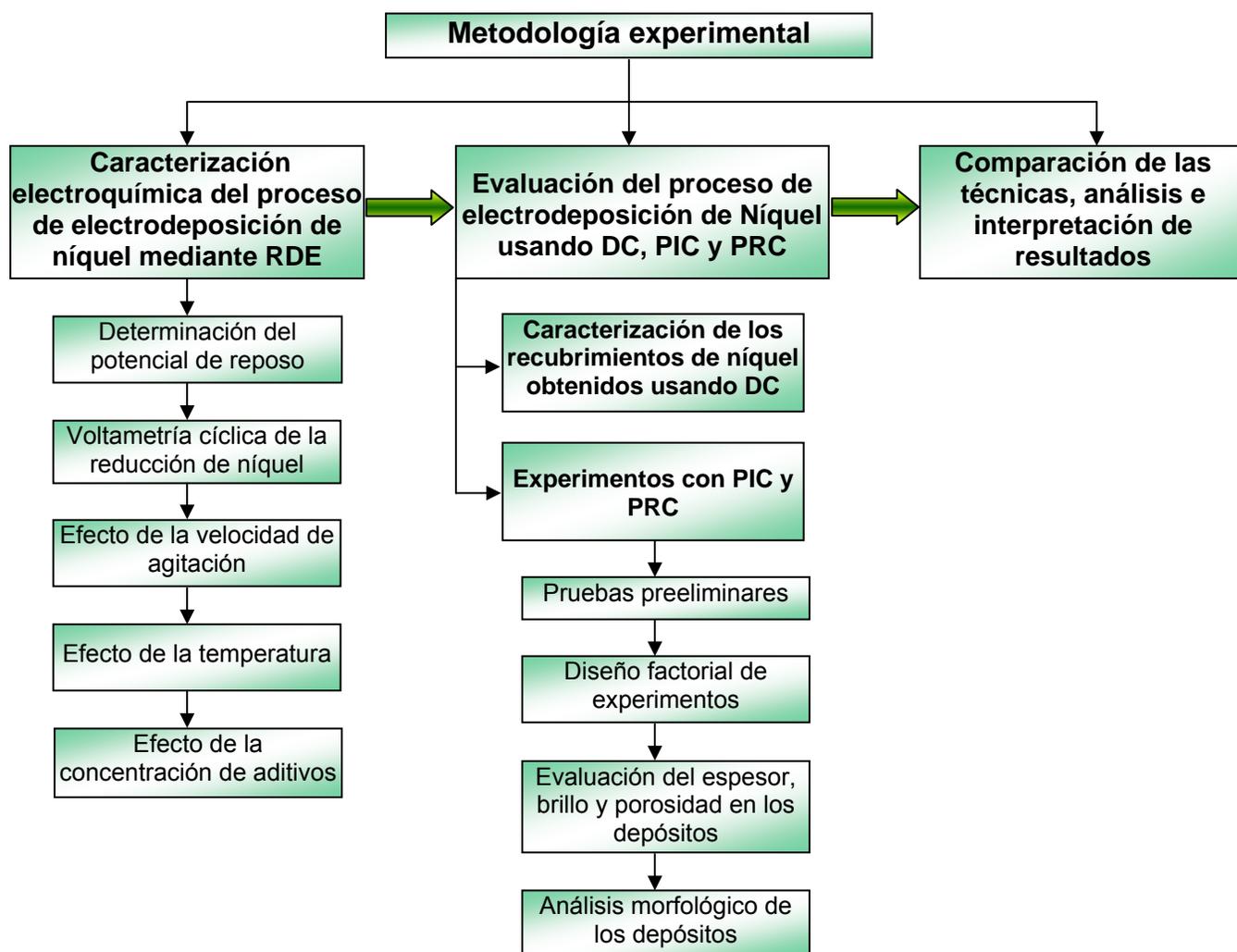


Figura 6. Diagrama de la metodología experimental aplicada en el estudio del efecto de los parámetros pulsantes sobre las características de los depósitos de níquel

3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL USANDO EL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (RDE)

La caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de níquel se realizó utilizando las técnicas de voltametría lineal y voltametría cíclica en el electrodo de disco rotatorio. Para aplicar las técnicas mencionadas fue necesario realizar el montaje electroquímico experimental y utilizar un electrodo de trabajo y un electrolito de composición similar al empleado en la empresa Fantaxías Ltda.

3.1.1 Composición del electrolito

Todas las soluciones usadas como electrolito se prepararon con agua destilada y reactivos de grado analítico. Los ensayos de determinación del potencial de reposo y de voltametría cíclica para la reducción del níquel se realizaron con soluciones tipo Watts, bajo la composición y condiciones mostradas en la tabla 3.

Tabla 3. Composición del electrolito y condiciones empleadas para la electrodeposición de Ni en la empresa Fantaxías Ltda.

NiSO ₄ 6H ₂ O	300 g / L
NiCl ₂ 6H ₂ O	75 g / L
H ₃ BO ₃	50 g / L
pH	3.4
T	60 °C

3.1.2 Preparación de los electrodos de trabajo

El electrodo de cobre electrolítico con un área de 0.5026 cm² fue elaborado en la empresa Fantaxías Ltda (figura 7a). Para comparar el comportamiento

del sistema con un electrodo diferente al de cobre se empleó un electrodo de carbón vítreo (figura 7b) con un área de 0.196 cm^2 , el cual forma parte de los accesorios del electrodo de disco rotatorio. Antes de cada experimento los electrodos de cobre y carbón vítreo fueron lijados, pulidos con alúmina hasta brillo de espejo y lavados con abundante agua destilada,

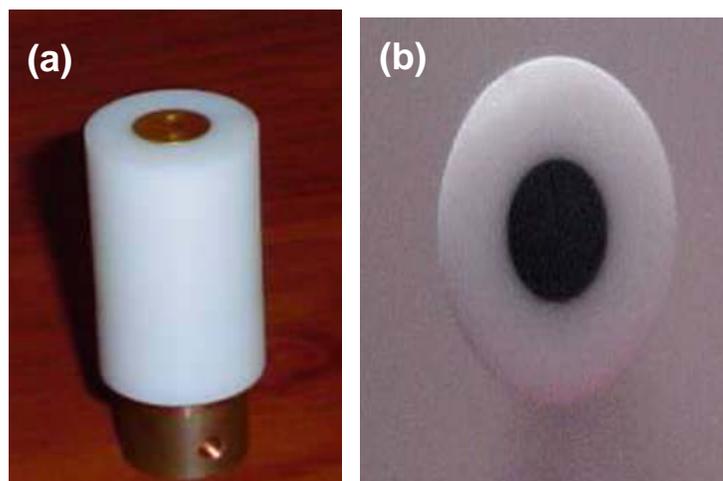


Figura 7. Electrodo de trabajo **(a)** Cobre **(b)** Carbón vítreo.

3.1.3 Montaje electroquímico experimental

El equipo utilizado para la obtención de las curvas corriente vs. potencial fue un bipotenciostato modelo AFCBP1, Pine Instrument Company, conectado a un computador provisto del software NIDAQ Pine Chemical. Este equipo tiene acoplado un rotor AFMSRX que permitió variar las condiciones de agitación. Para evitar la interferencia generada por corrientes externas al proceso, se utilizó una jaula de Faraday de dimensiones $65 \text{ cm} \times 55 \text{ cm} \times 55 \text{ cm}$. El conjunto completo se observa en la figura 8.

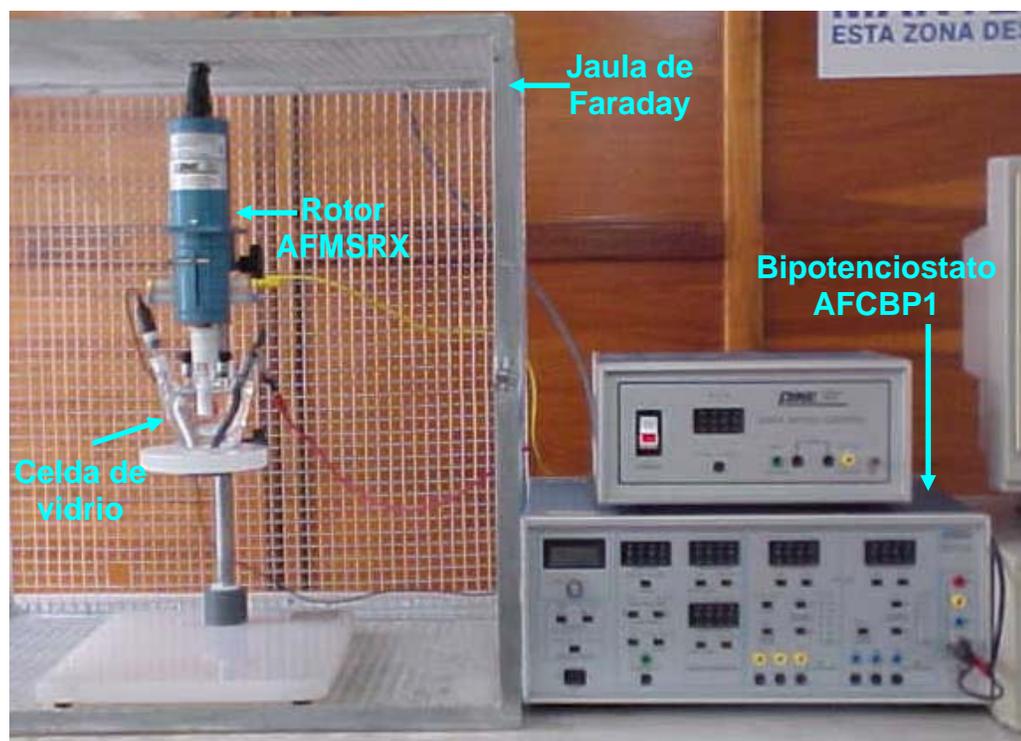


Figura 8. Montaje electroquímico experimental.

Los ensayos se realizaron en una celda de vidrio de 200 mL de capacidad que consta de tres compartimentos y equipada con un capilar Luggin para minimizar el error debido a la caída de potencial en el electrolito. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (3M de KCl, 0.207 V vs. SHE a 25°C) y como contraelectrodo un alambre de platino.

Para la adquisición de datos se utilizó el software NIDAQ Pine Chem, el cual permitió, mediante un panel de control, manejar las condiciones a las cuales se llevó a cabo la experimentación. De este modo, se consiguió variar las velocidades de barrido de potencial, el número de barridos, la dirección de barrido (anódica ó catódica) y los límites inferior y superior tanto del potencial aplicado como de las corrientes obtenidas. Este panel puede observarse en la figura 9.

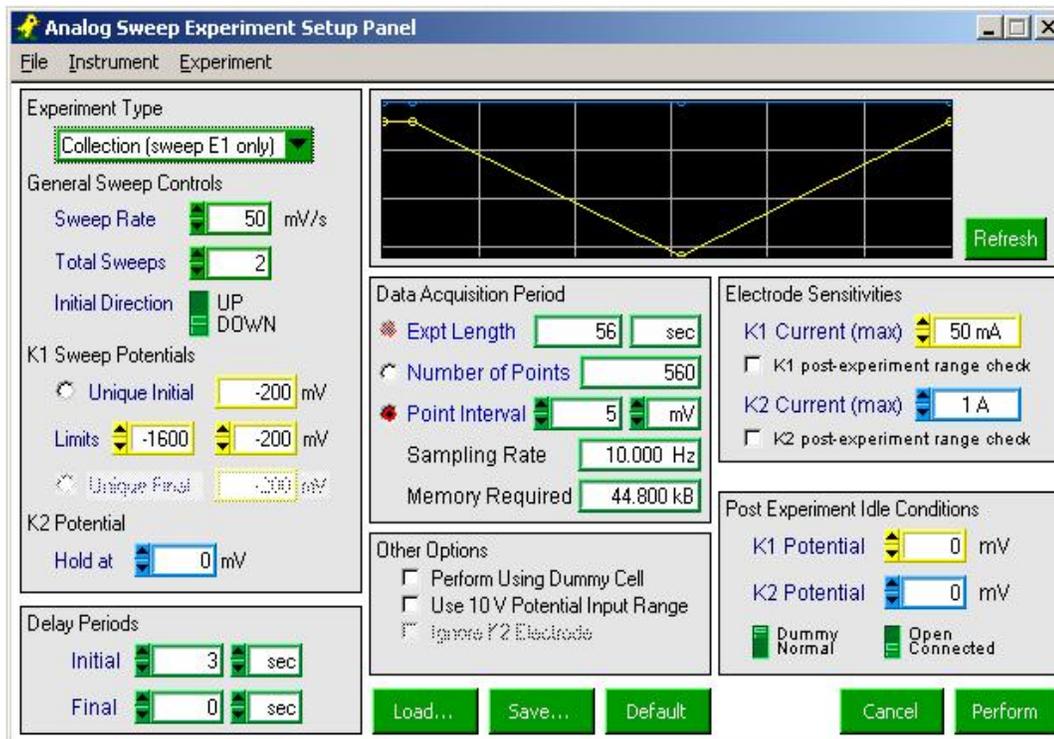


Figura 9. Panel de control de aplicación del software NIDAQ PineChem.

3.1.4 Condiciones experimentales utilizadas en la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de Ni.

Una vez se determinó el potencial de reposo, se estableció la ventana de potencial a partir de este valor para realizar los ensayos en la zona de reducción del níquel. Para determinar el efecto de la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de aditivos se tomaron los rangos mostrados en la tabla 4.

Los ensayos electroquímicos se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV / s.

Tabla 4. Condiciones experimentales utilizadas en la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de Ni.

Variable	Rango
Temperatura (°C)	40 -70
Velocidad de agitación (rpm)	0 -800
Concentración de aditivos(cm ³ / L)	
Base	0 - 40
Antiporo	0 – 7
Abrillantante	0 – 2.5

Como ya se mencionó, los aditivos que se emplean en el electrolito de níquel pueden ser de varios tipos: abrillantadores, agentes humectantes y agentes nivelantes. Cabe resaltar que a pesar de su uso y gran importancia dentro del proceso de electrodeposición de níquel, en la empresa Fantaxías Ltda no se contaba con una caracterización química de cada uno de ellos pues los proveedores los suministran con los nombres de base, antiporo y abrillantante sin presentar algún tipo de especificación sobre su composición, lo cual no es extraño, pues los proveedores guardan sus formulaciones ya que el mercado de aditivos es bastante competitivo⁽¹¹⁾.

Para estimar el efecto de la concentración de los aditivos en el proceso de electrodeposición de níquel estos tuvieron que ser caracterizados. La caracterización espectroscópica de los aditivos empleados en los baños electrolíticos se realizó utilizando un equipo Shimadzu FTIR 8400S de la Universidad Industrial de Santander. Los resultados se presentan en el siguiente capítulo.

3.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL USANDO DC, PIC Y PRC

3.2.1 Caracterización de los recubrimientos de níquel obtenidos usando corriente directa.

Durante el desarrollo de esta etapa se obtuvieron recubrimientos de níquel utilizando DC, estos sirvieron como base para comparar las características de los depósitos producidos con las técnicas pulsantes. A continuación se describen el montaje usado a nivel de laboratorio para electrodepositar níquel tanto con corriente directa como con corriente pulsante y las condiciones experimentales empleadas. La metodología usada para caracterizar las propiedades de los depósitos se explica más adelante en la sección 3.2.2.3.

3.2.1.1 Montaje del equipo para la electrodeposición de níquel a nivel de laboratorio

Durante esta fase se adecuó el equipo necesario para electrodepositar níquel bajo condiciones dinámicas. El rectificador empleado estaba acoplado a un computador provisto del software Labview que permitió mantener el voltaje constante para aplicar DC, así como variar los parámetros pulsantes y obtener las respuestas de corriente y voltaje versus tiempo en corriente pulsante (figura 10).

Para simular la rotación, las probetas circulares de zamac recubiertas con cobre de 0.8 cm de diámetro, que actuaron como cátodo, se enroscaron a dos varillas de 15 cm de largo, las cuales estaban unidas a los agitadores que les permitían el movimiento. El ánodo soluble utilizado fue una barra de níquel electrolítico de 8 cm² de área.

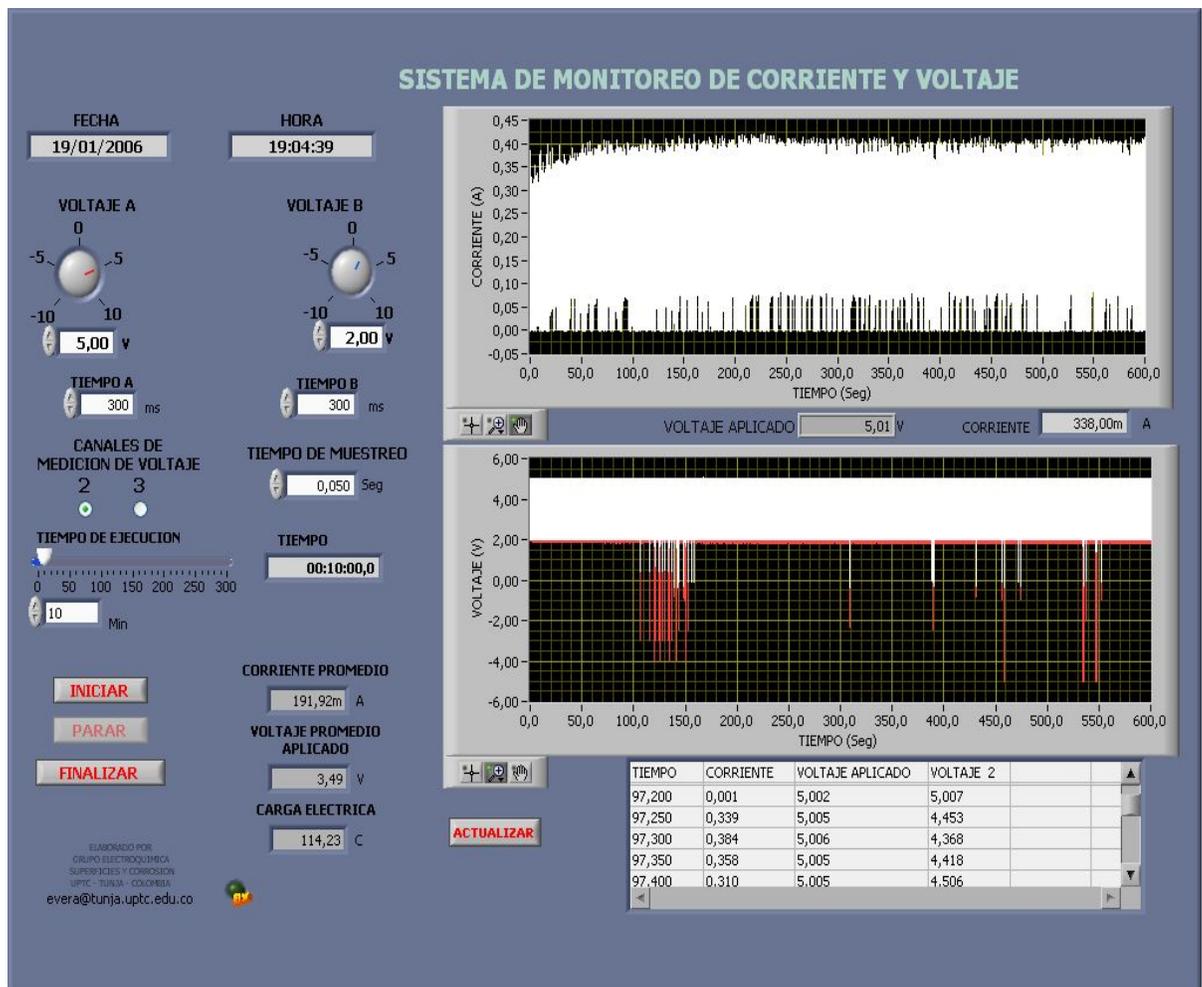


Figura 10. Panel de control de aplicación del software Labview.

Se usaron 250 ml de electrolito, contenido en un recipiente de vidrio pirex ya que el proceso de electrodeposición de Ni requiere temperaturas superiores a 45 °C. Para mantener constante la temperatura se usó una plancha de calentamiento que tenía acoplado un controlador. El diagrama del montaje usado se puede observar en la figura 11.

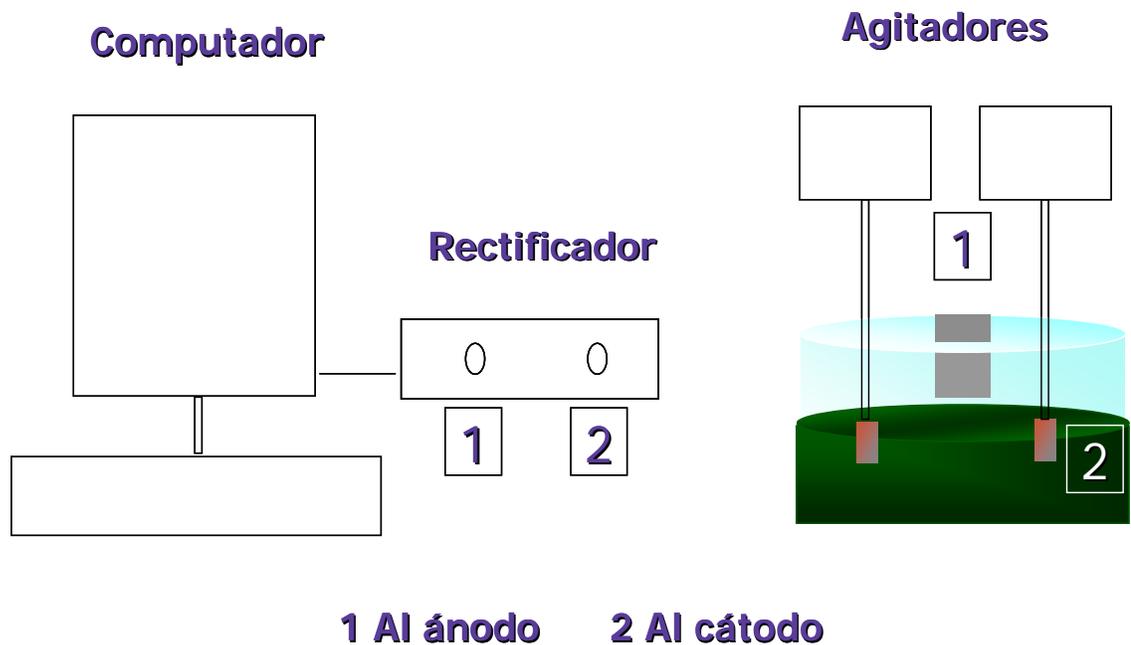


Figura 11. Representación esquemática del montaje del equipo para la electrodeposición de níquel a nivel de laboratorio.

3.2.1.2 Condiciones experimentales usadas en la electrodeposición de níquel con corriente directa

Se prepararon soluciones con los reactivos comerciales utilizados en el proceso de electrodeposición de níquel de la empresa Fantaxías Ltda.

En la tabla 5 se presenta la composición química del electrolito y las condiciones de operación bajo las cuales se realizaron los ensayos con corriente directa.

Tabla 5. Composición y condiciones de trabajo del electrolito de níquel

Variable	Valor
NiSO ₄ 6H ₂ O (g / L)	300
NiCl ₂ 6H ₂ O (g / L)	75
H ₃ BO ₃ (g / L)	50
Base (cm ³ / L)	40
Antiporo (cm ³ / L)	7
Abrillantante (cm ³ / L)	2,5
Voltaje (V)	5
pH	3.4
Temperatura (°C)	60
Velocidad de agitación (rpm)	50
Tiempo de electrodeposición (min)	10

3.2.2 Experimentos con PIC

En esta etapa del trabajo se evaluaron los principales parámetros pulsantes tales como V_{on} , V_{off} , t_{on} , t_{off} , así como algunas condiciones del electrolito como la temperatura y la concentración de aditivos, con el objetivo de establecer la influencia que éstas tienen sobre el espesor, el brillo y la porosidad de los recubrimientos de níquel obtenidos mediante PIC. Todos los experimentos realizados con esta técnica se desarrollaron en el montaje descrito en la sección 3.2.1.1.

3.2.2.1 Pruebas preliminares

Debido al gran número de variables que intervienen en la electrodeposición de Ni y a que no se encontraron referencias sobre los valores en que debían oscilar los parámetros pulsantes para este sistema, fue necesario realizar

algunos ensayos preliminares en los rangos mostrados en la tabla 6, para definir cuales eran los que tenían mayor influencia sobre el proceso.

Tabla 6. Rangos de aplicación de los parámetros pulsantes usados durante los ensayos preelminares de electrodeposición de níquel con PIC

Parámetro pulsante	Rango
Voltaje catódico V_{on} (V)	5 - 7
Voltaje de relajación V_{off} (V)	1 - 3
Tiempo catódico t_{on} (ms)	50 - 500
Tiempo de relajación t_{off} (ms)	50 - 500

3.2.2.2 Diseño experimental

Con base en los resultados de las pruebas preelminares se plantearon una serie de diseños experimentales para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas sobre las características de los depósitos de Ni usando PIC.

El primer diseño que se realizó correspondió a un 2^3 , en el cual se determinó el efecto del voltaje de relajación y de los tiempos catódico y de relajación sobre la propiedad más importante de cualquier recubrimiento, *el espesor*⁽⁶⁾.

Teniendo en cuenta el análisis estadístico de la variable respuesta en el primer diseño, se hizo otro diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$, introduciendo como variables adicionales la temperatura y la concentración de aditivos en tres niveles.

Estos resultados condujeron a la selección de las condiciones bajo las cuales se debían evaluar, además del espesor, la porosidad, el brillo, el sobreespesor y la eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel.

Todos los diseños de experimentos, así como el análisis de los mismos, se realizaron con ayuda de un software estadístico. En las tablas 7 y 8 se presentan las variables y los niveles seleccionados para cada uno de los diseños realizados.

Tabla 7. Variables de proceso seleccionadas en el diseño factorial 2^3

Variables independientes	Rango de valores	
	Inferior	Superior
Voltaje de relajación V_{off} (V)	1	3
Tiempo catódico t_{on} (ms)	50	500
Tiempo de relajación t_{off} (ms)	50	500

Tabla 8. Variables de proceso seleccionadas en el diseño factorial $(3 \times 2)^{3-1}$

Variables independientes	Rango de valores		
	Inferior	Medio	Superior
Tiempo de relajación t_{off} (ms)	50		300
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50		60
Concentración de Aditivos (cm^3/L)			
Base	0	20	40
Antiporo	0	3.5	7
Abrillantante	0	1.25	2.5

3.2.2.3 Evaluación de las propiedades de los depósitos de Ni

♦ **Determinación del espesor y de los sobreesesores de los recubrimientos**

La determinación del espesor de los depósitos de níquel se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM B-487-2002, para lo cual se utilizaron un microscopio óptico de reflexión OLYMPUS OBX adaptado a una cámara de video JBC y un analizador de imágenes Q-500 MC LEICA. Las probetas se prepararon usando las técnicas metalográficas convencionales, se realizaron montajes en resinas, cortes transversales y dos pulidos, el primero con una serie de lijas hasta malla 800 para la etapa de desbaste, y el final con paños y alúmina de 1 y 0.05 micras.

Como el espesor del depósito no es igual en todas las partes de las piezas, las mediciones fueron realizadas en el centro de las probetas. Para la determinación del sobreesesor de los recubrimientos, se realizaron mediciones de la capa depositada en el centro y en los bordes de la probeta, aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Sobreesesor} = \frac{\text{Espesor.borde} - \text{Espesor.centro}}{\text{Espesor.Centro}} \times 100 \quad (4)$$

♦ **Determinación del brillo de los recubrimientos de níquel**

Para la determinación del brillo de los recubrimientos obtenidos se utilizó un equipo construido, bajo las normas ASTM E-430 (1997) y D-523, en el Laboratorio del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. Tomando como referencia probetas niqueladas en la sección

industrial de galvanoplastia de la empresa Fantaxías Ltda, y de acuerdo con la apreciación del líder de esta sección, se obtuvo una clasificación cualitativa del grado de brillantez de las probetas: Buena, Aceptable, Regular y Mala, a las cuales fueron asignadas un valor de brillo en luxes. En la tabla 9, se muestra la escala de brillo empleada.

Tabla 9. Escala de brillo para los recubrimientos de níquel

Calidad	Rango (Luxes)
Excelente	> 150
Muy bueno	130 -150
Bueno	100 - 130
Regular	80 - 100
Malo	0 - 80

♦ **Determinación de la porosidad**

La porosidad de los depósitos de níquel se determinó mediante un método químico, con base en la norma ASTM B 689. El procedimiento consistió en sumergir una tira de papel filtro en una solución que se preparó disolviendo 50 g de gelatina blanca y 50 g de cloruro de sodio en 1 l de agua a 45°C, el papel húmedo se presionó firmemente sobre la superficie limpia del depósito y luego de 10 minutos de contacto, el papel se introdujo en otra solución de ferricianuro de potasio de concentración 10 g/l. Sobre la superficie del papel aparecieron marcas azules indicando la cantidad de poros por área de contacto del depósito de níquel.

♦ Determinación de la eficiencia de la corriente

La eficiencia de la corriente catódica se determinó por el método gravimétrico como la relación entre la masa depositada y la masa que se debería depositar de acuerdo con la ecuación de Faraday, la cual se expresa como:

$$w = jAtM / nF \quad (5)$$

Donde:

w = Peso del metal depositado (g) en una solución acuosa en un tiempo t (s)

j = Densidad de corriente (A/cm²)

A = Área expuesta (cm²)

M = Masa molar del metal que se está depositando (g/mol)

n = Número de electrones producidos o consumidos en el proceso

F = Constante de Faraday (96500 A s /mol)

3.2.2.4 Análisis Morfológico de los depósitos de Ni

Para las medidas del tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos se empleó un Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) en el modo de Microscopia de Fuerza Atómica en Contacto (AFM-C) modelo Auto Probe CP, disponible en la Universidad Nacional sede Manizales. En el tratamiento de las imágenes se utilizó el software ProScan Image Processing.

3.2.3 Experimentos con PRC

En esta etapa del trabajo se tomaron como base los resultados de la etapa anterior, se realizaron los experimentos preliminares y posteriormente se planteó un diseño que incluyó los dos parámetros pulsantes voltaje anódico

V_a y tiempo anódico t_a que aparecen como sustitutos del V_{off} y el t_{off} usados en PIC. Todos los experimentos realizados mediante esta técnica se desarrollaron en el montaje descrito en la sección 3.2.1.1. En la tabla 10 se presentan las variables y los niveles seleccionados para el diseño 2^3 realizado.

Tabla 10. Variables de proceso seleccionadas en el diseño factorial 2^3

Variables independientes	Rango de valores	
	Inferior	Superior
Tiempo anódico t_a (ms)	30	60
Voltaje anódico V_a (V)	-1	-2
Concentración de Aditivos (cm^3/L)		
Base	20	40
Antiporo	3.5	7
Abrillantante	1.25	2.5

El análisis morfológico y la evaluación de las propiedades de los depósitos se hicieron de la misma forma que para PIC de acuerdo en lo descrito en las secciones 3.2.2.3 y 3.2.2.4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. En primer lugar se hace referencia a la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de Níquel usando el electrodo de disco rotatorio y se analiza la influencia de factores como la temperatura, el grado de agitación y la concentración de aditivos sobre el proceso, para posteriormente pasar a evaluar y comparar las propiedades (espesor, brillo y porosidad) de los depósitos obtenidos usando las técnicas directa y pulsantes.

4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL USANDO EL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (RDE)

4.1.1 Determinación del potencial de reposo.

La figura 12 muestra la variación del potencial de un electrodo de cobre electrolítico en una solución tipo Watts a 60 °C ante la ausencia de corriente eléctrica. El potencial límite de -218 mV vs. Ag/AgCl alcanzado después de 5 segundos corresponde al potencial de reposo y fue la base para establecer la ventana de potencial a partir de la cual se caracterizó el proceso de electrodeposición de níquel.

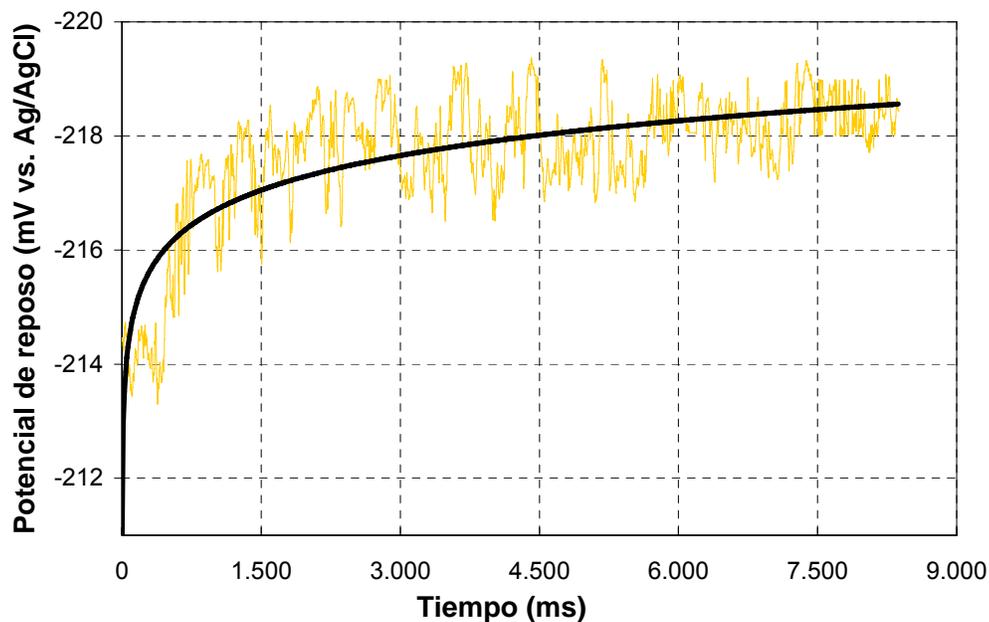


Figura 12. Variación del potencial de reposo del electrodo de cobre en una solución tipo Watts.

4.1.2 Voltimetría para la electrodeposición de níquel

4.1.2.1 Voltimetría lineal

En el voltograma lineal mostrado en la figura 13 se realizó un barrido desde el potencial de equilibrio -218 mV hasta -1200 mV. Se usaron dos electrodos, uno de cobre y otro de carbón vítreo a modo de comparación.

El níquel se caracterizó por su polarización química con los dos electrodos, es decir, no se depositó en una proporción apreciable hasta que alcanzó un potencial más negativo que su potencial de equilibrio. La aparición de esta sobrepolarización se atribuye a la necesidad de un elevado sobrepotencial para que se formen los primeros núcleos tridimensionales de níquel sobre un

metal extraño (cobre). Una vez que se ha formado el número suficiente de núcleos, se requiere sólo un pequeño sobrepotencial para que continúe la deposición ⁽¹⁴⁾. Sobre el electrodo principal de cobre, la electrodeposición empezó aproximadamente a -480 mV, es visible un incremento brusco en la corriente catódica a potenciales superiores a -700 mV debido a la reacción de evolución de hidrógeno. Dado que el potencial de equilibrio de la evolución de hidrógeno en soluciones ácidas es aproximadamente -190 mV (vs. Ag/AgCl), el sobrepotencial de esta reacción sobre el electrodo de cobre es bastante alto.

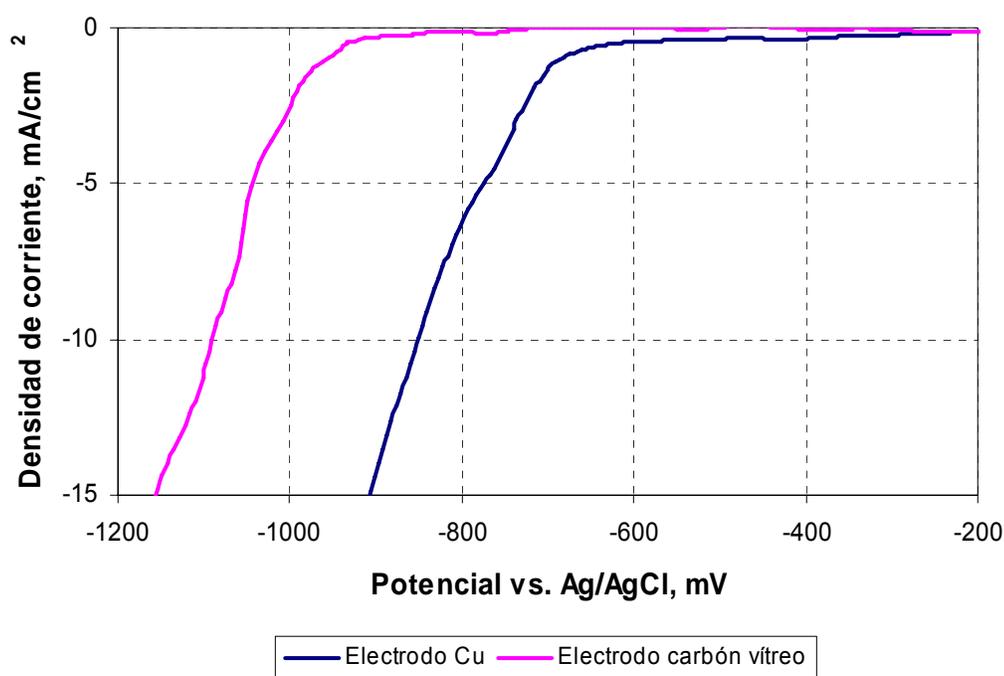


Figura 13. Voltagrama lineal de la electrodeposición de Níquel sobre electrodos de cobre y carbón vítreo medido a 50 mVs^{-1} .

En el electrodo de carbón vítreo la electrodeposición de níquel empieza a aproximadamente -890 mV y la reacción de evolución de hidrógeno a -960 mV, no obstante, las densidades de corriente que se alcanzan son bajas comparadas con el electrodo de cobre.

4.1.2.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica se empleó para entender el comportamiento de la nucleación del níquel sobre sustratos cobrizados, el barrido se realizó en el sentido negativo desde -218 mV hasta -1600 mV y luego en el sentido inverso. Del voltagrama presentado en la figura 14 se puede observar que en el rango de potencial de -600 a -1470 mV las corrientes catódicas durante el barrido positivo son mayores que en el sentido inverso, indicando que la nucleación de los depósitos de níquel ocurre en esta región. A potenciales más negativos que -1470 mV la corriente disminuye, sugiriendo que el proceso de electrodeposición está controlado por la difusión.

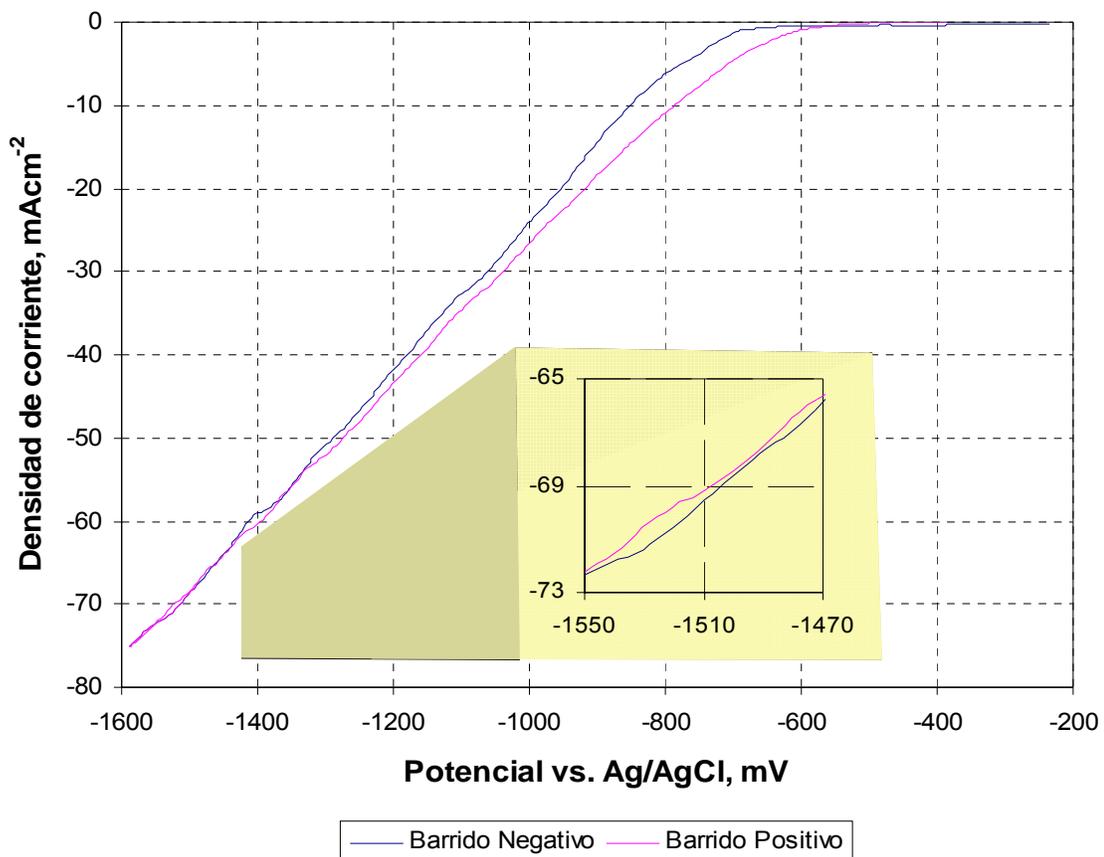


Figura 14. Voltagrama cíclico medido a 50 mVs^{-1} de la electrodeposición de Níquel en una solución tipo Watts.

4.1.3 Efecto de la velocidad de agitación

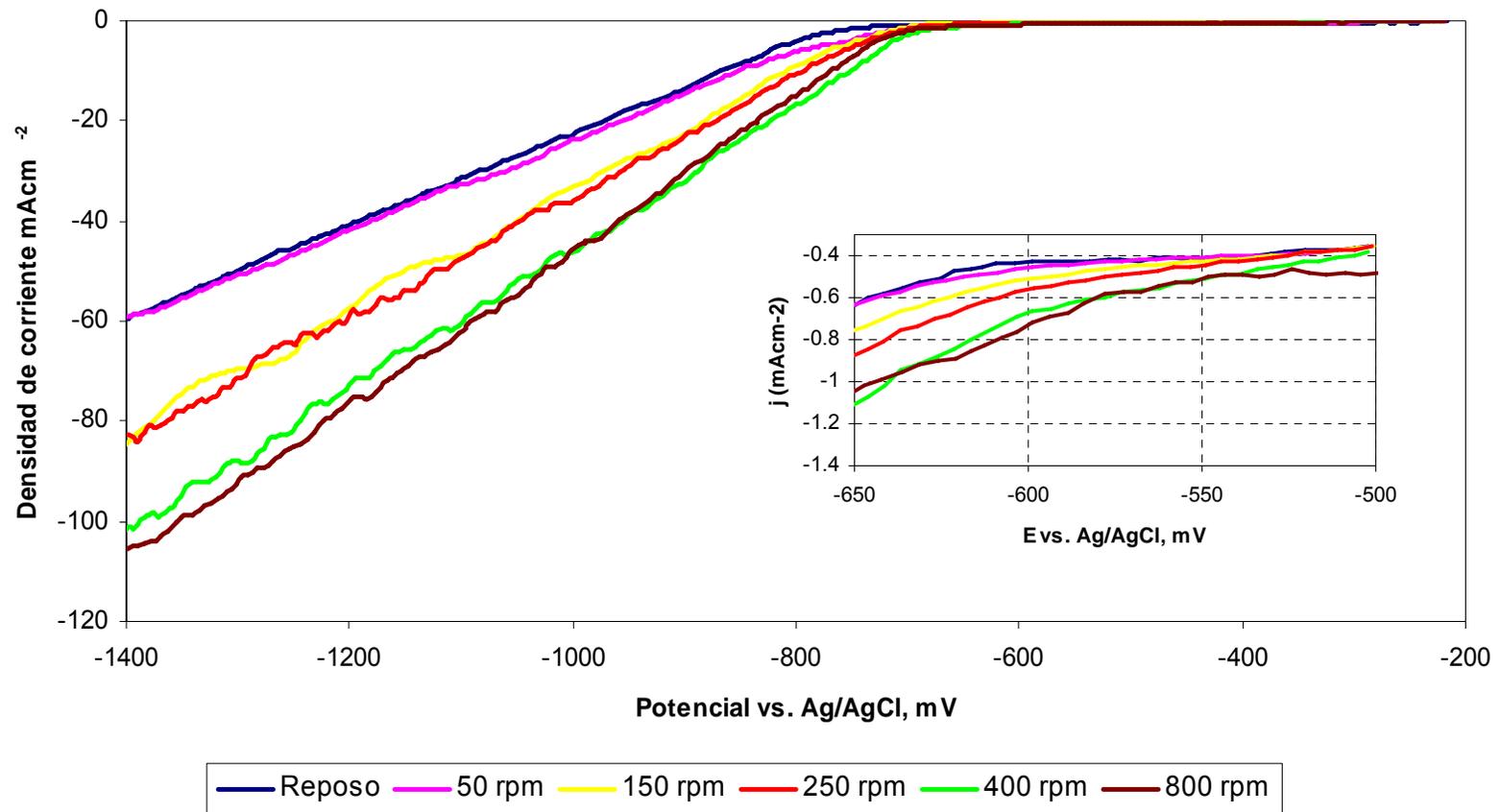


Figura 15. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferentes velocidades de rotación para la electrodeposición de Níquel en una solución tipo Watts, velocidad de barrido 50 mVs^{-1}

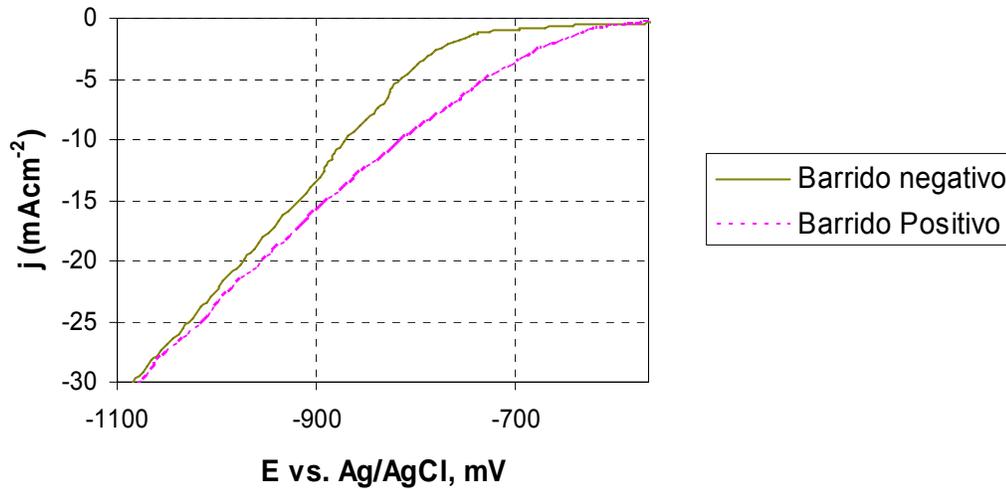
Se puede apreciar en la figura 15 que un incremento en la velocidad de rotación ocasiona a su vez un aumento en la densidad de corriente, este comportamiento se debe a que el abastecimiento de los reactantes en la superficie del electrodo se incrementa a medida que aumenta la velocidad de rotación, causando consecuentemente, que se incremente la corriente para un potencial dado. La literatura reporta que entre más alta sea la densidad de corriente, más fino es el tamaño de grano de los depósitos ⁽¹¹⁾, no obstante, con base en los voltogramas cíclicos de la electrodeposición de níquel a diferentes velocidades de rotación (Figura 16 a, b, c, d, e), el rango de potencial en el cual ocurre la nucleación de los depósitos de níquel presenta una tendencia a disminuir a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo de trabajo y el potencial al cual empieza de manera apreciable la reacción evolución de hidrógeno (REH) disminuye. Estos resultados se reportan en la tabla 11.

Tabla 11. Variación del rango de voltaje en el que ocurre la nucleación de los depósitos de níquel con la velocidad de rotación

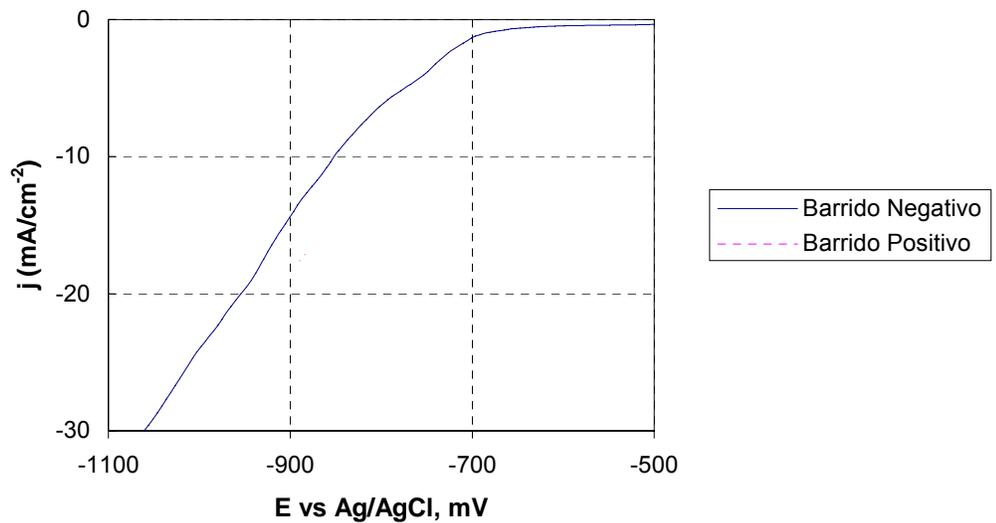
Velocidad de rotación (rpm)	Rango de voltaje (mV)	Potencial al cual ocurre la REH (mV)
0	-565 a -1100	-800
50	-540 a -1056	-780
150	-522 a -1000	-700
250	-517 a -936	-675
400	-480 a -900	-590

El rango de potencial en el que ocurre la reducción del níquel sobre sustratos de cobre se mueve hacia valores más positivos a medida que aumenta la velocidad de rotación, pero de esta misma forma lo hace el potencial al cual ocurre la REH. Para una velocidad de rotación de 400 rpm, a partir de -603

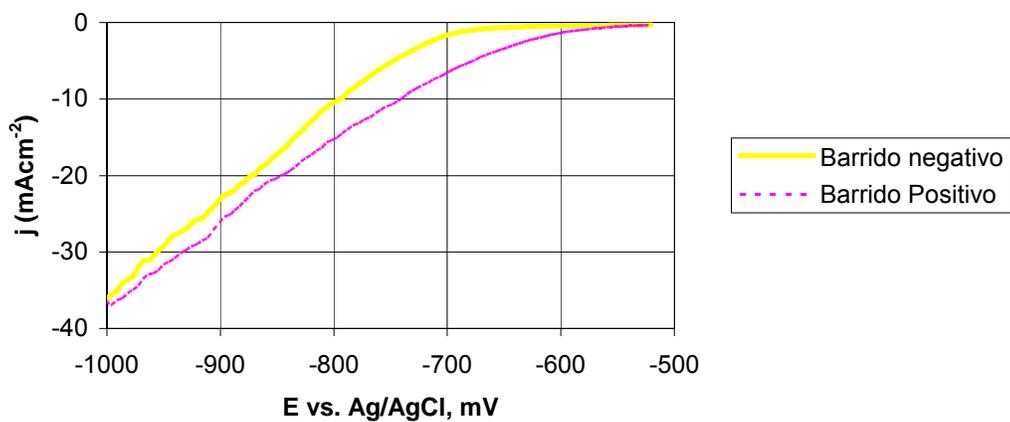
mV empieza la competencia entre la reacción de reducción del níquel y la reacción de evolución de hidrógeno, de tal forma que es preferible trabajar a velocidades de rotación más bajas, en las cuales el níquel alcance a depositarse de manera apreciable antes que empiece la REH.



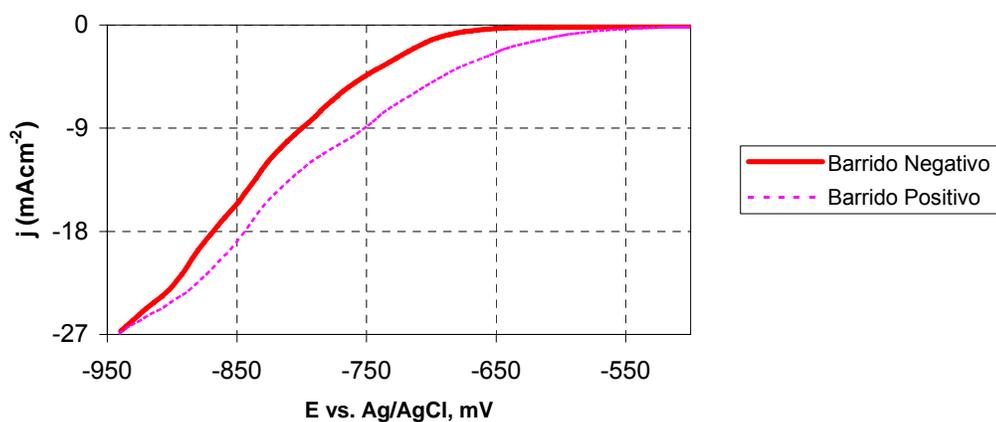
(A) Reposo



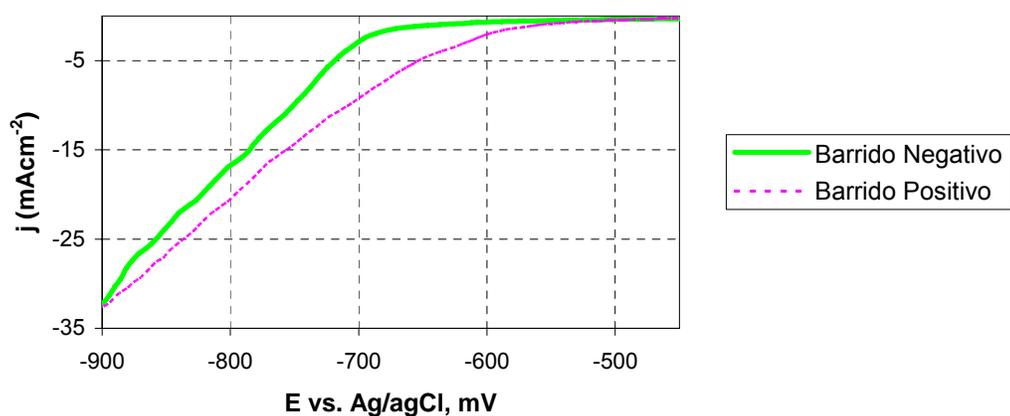
(B) 50 rpm



(C) 150 rpm



(D) 250 rpm



(E) 400 rpm

Figura 16. Detalle de la voltametría cíclica para la electrodeposición de Níquel en electrolitos tipo Watts a diferentes velocidades de rotación

Con respecto a la figura 15, en la región de potencial comprendida entre -500 y -600 mV vs. Ag/AgCl, las densidades de corriente permanecen casi constantes, alcanzándose de esta forma, para cada una de las pruebas experimentales, una densidad de corriente límite j_L , este comportamiento confirma que la reducción de níquel sobre sustratos cobrizados es controlada por la difusión de las especies electroactivas hasta la superficie del cátodo. Además, en la figura 17 se observa que la densidad de corriente límite es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación de acuerdo a lo planteado por Levich para una reacción controlada solamente por la transferencia de masa ^(14, 34).

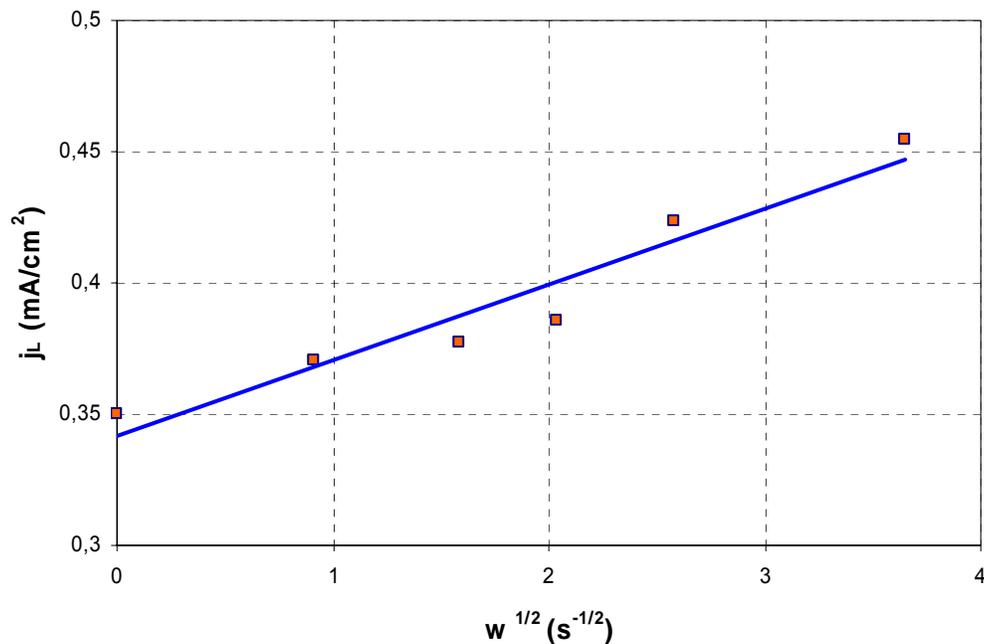


Figura 17. Gráfica de la densidad de corriente límite vs. raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

4.1.4 Efecto de la temperatura

El comportamiento electroquímico del electrodo de cobre en un electrolito tipo watts se estudió en un rango de temperatura comprendido entre 40°C y 70°C, una temperatura inferior a 40°C no puede ser usada pues disminuye la solubilidad de los reactivos y se precipitan. El incremento en la temperatura ocasiona un desplazamiento en las densidades de corriente hacia valores más negativos (figura 18), el efecto es similar al observado por el aumento en la velocidad de rotación.

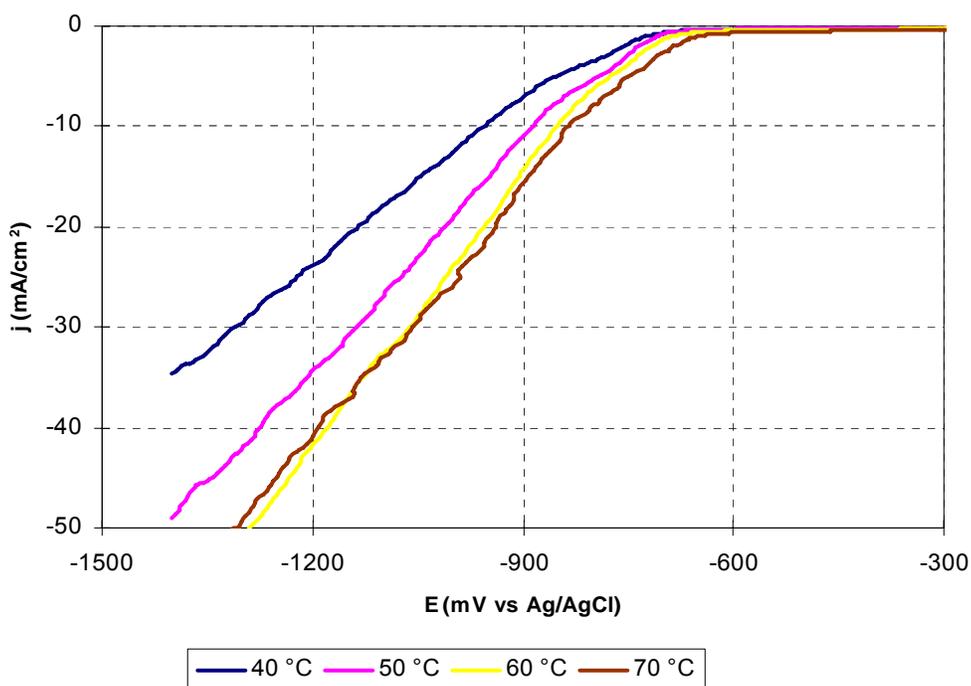


Figura 18. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferentes temperaturas para la electrodeposición de Níquel en una solución tipo Watts, velocidad de barrido 50 mVs⁻¹

En la tabla 12 se muestran los resultados de la voltametría cíclica a diferentes temperaturas, al aumentar ésta, los rangos de potencial en los que

ocurre la electrodeposición se mueven ligeramente hacia valores más positivos (los voltagramas cíclicos, de donde se obtuvieron los rangos de la tabla 12, se muestran en el anexo 1). Por otra parte, la reacción de evolución de hidrógeno se ve favorecida a mayores temperaturas (figura 19).

Tabla 12. Variación del rango de voltaje en el que ocurre la electrodeposición de níquel con la temperatura.

Temperatura (°C)	Rango de voltaje (mV)	Potencial al cual ocurre la REH (mV)
40	-593 a -1100	-680
50	-587 a -1053	-680
60	-540 a -1050	-600
70	-535 a -990	-590

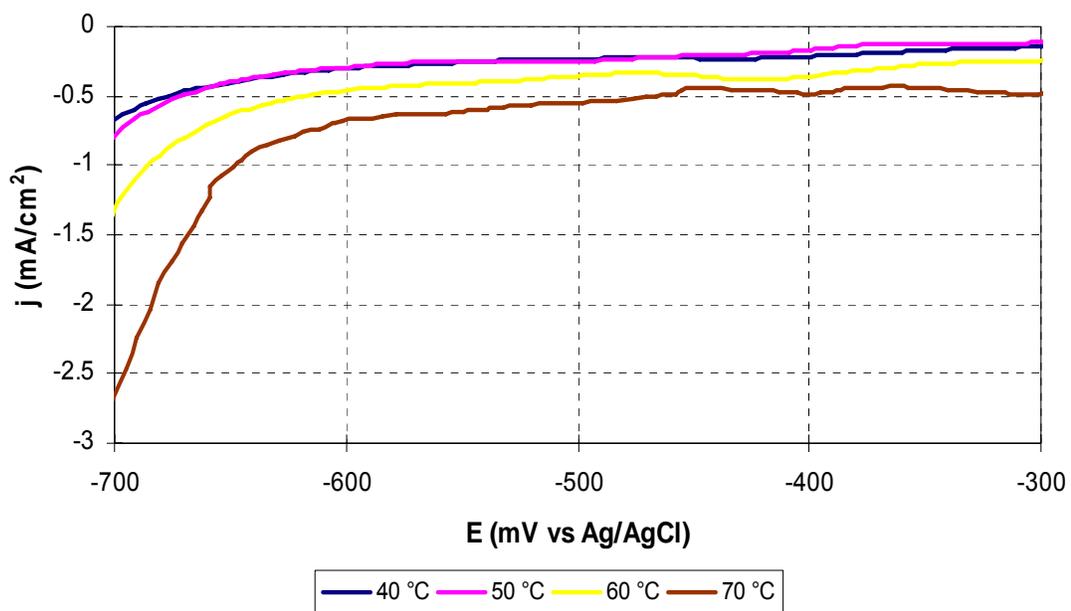


Figura 19. Detalle de las curvas de polarización lineales a diferentes temperaturas.

Los datos de la tabla 12 y la figura 19 permiten concluir que la temperatura no presenta una influencia marcada sobre la velocidad de la reacción de reducción del níquel y que el valor más adecuado para emplear en el proceso de electrodeposición comercial sería 50°C, (Actualmente se usa en la empresa Fantaxías 60°C) pues a temperaturas inferiores se corre el riesgo de precipitación en la solución y a temperaturas superiores el desprendimiento de hidrógeno que ocurre simultáneamente con la deposición del níquel podría ocasionar depósitos porosos ó esponjosos.

4.1.5 Efecto de la concentración de aditivos

El proceso de electrodeposición de níquel a partir de electrólitos tipo Watts requiere la introducción de aditivos orgánicos que actúan como agentes nivelantes, humectantes o abrillantadores modificando la estructura, morfología y propiedades de los recubrimientos, sin embargo, estos aditivos causan sobrecostos en el proceso y en algunas ocasiones contaminación de los depósitos. Para estimar el efecto de la concentración de los aditivos en el proceso de electrodeposición de níquel fue necesario realizar previamente la caracterización espectroscópica de estos, los resultados son los siguientes:

♦ **Base.** Los espectros obtenidos muestran que el aditivo suministrado con este nombre es un *agente nivelante* y está compuesto por:

a) Picolina hidratada (figura 20) cuyas vibraciones características son las correspondientes al enlace N-H (1680 cm^{-1}), deformaciones de H_2O (1637.45 cm^{-1}) y N-H ($785,65\text{ cm}^{-1}$) así mismo se observa contenido de agua (3200 y 1814.89 cm^{-1}). La picolina además puede actuar como inhibidor de la corrosión y en determinados casos como abrillantador ⁽³⁰⁾.

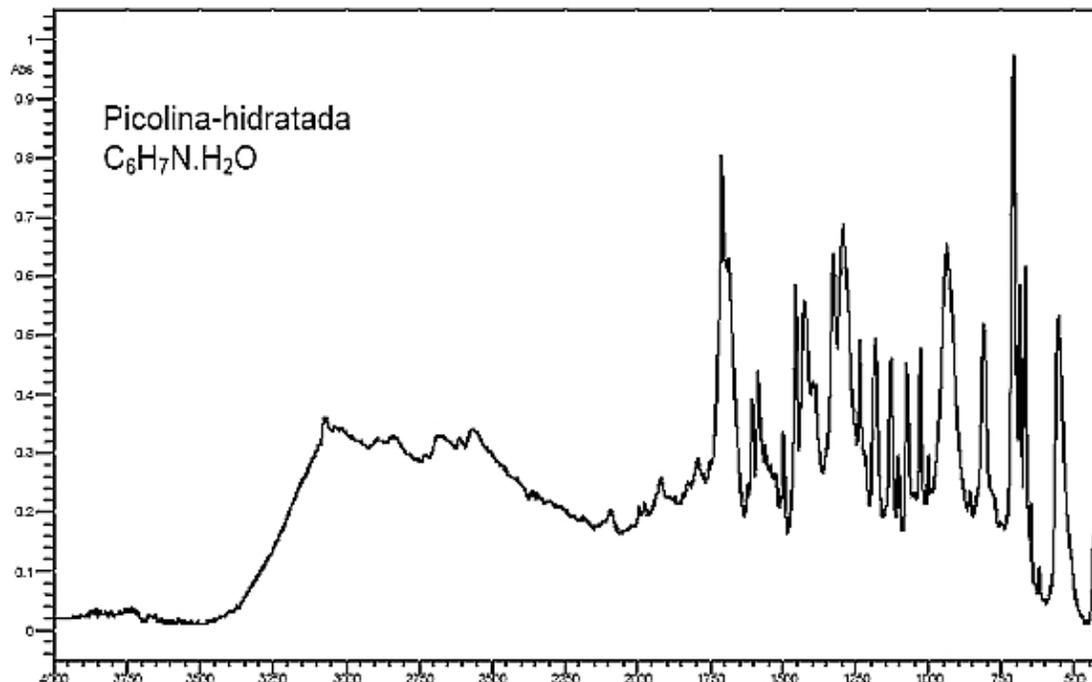


Figura 20. Espectro Infrarrojo de la picolina hidratada

b) 2-Butino - 1,4-Diol (figura 21). Esta sustancia es un alcohol que presenta vibraciones O-H entre 3250 y 3550 cm^{-1} características de este tipo de compuestos, así como vibraciones simétricas CH₂ en 2902 cm^{-1} y CH en 1308 cm^{-1} .

♦ **Antiporo.** El agente humectante **Lauril Sulfato de sodio** (figura 22), compuesto utilizado como antiporo, exhibe vibraciones simétricas CH₃ a 1355 cm^{-1} ; la vibración O-SO₃H se presenta en 1476.5 cm^{-1} ; la presencia de agua adsorbida no se muestra como una banda, sino como un pequeño pico definido a 3200 cm^{-1} , esto debido a la alta concentración de sulfato y condiciones alcalinas.

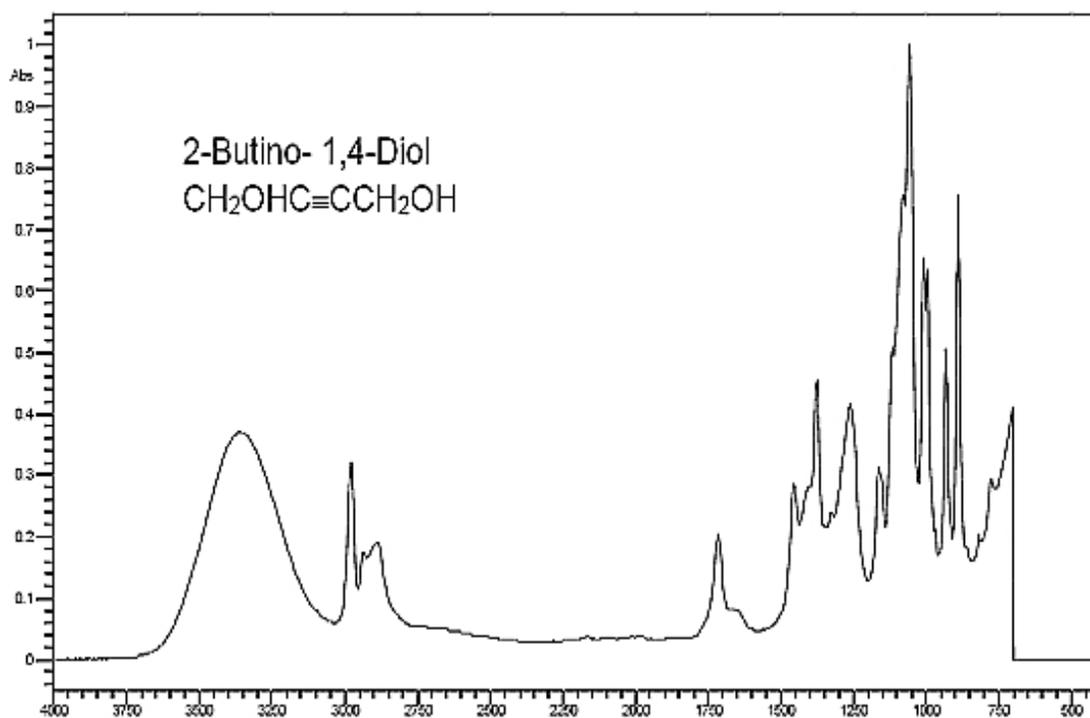


Figura 21. Espectro infrarrojo del 2-butino – 1,4 diol

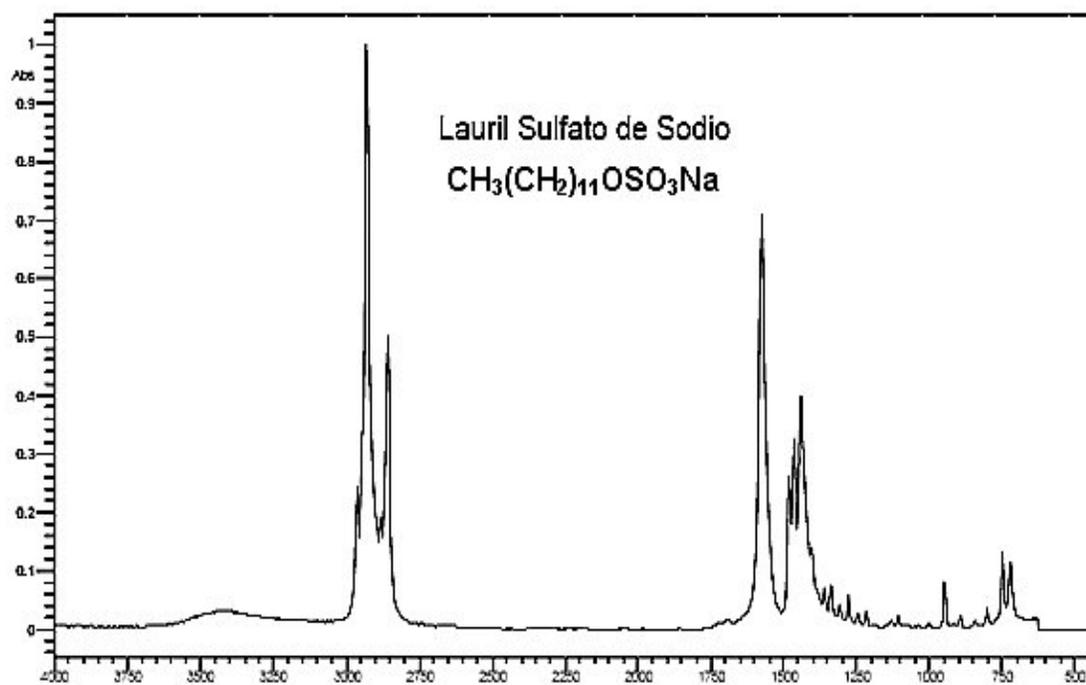


Figura 22. Espectro infrarrojo del lauril sulfato de sodio

♦ **Abrillantante.** El compuesto que proporciona principalmente el brillo a los depósitos de níquel es el **Ácido bencenosulfónico sal de sodio** (figura 23), el espectro IR muestra vibraciones simétricas características a $3433,55\text{ cm}^{-1}$ en la formación de enlaces de H de agua adsorbida.

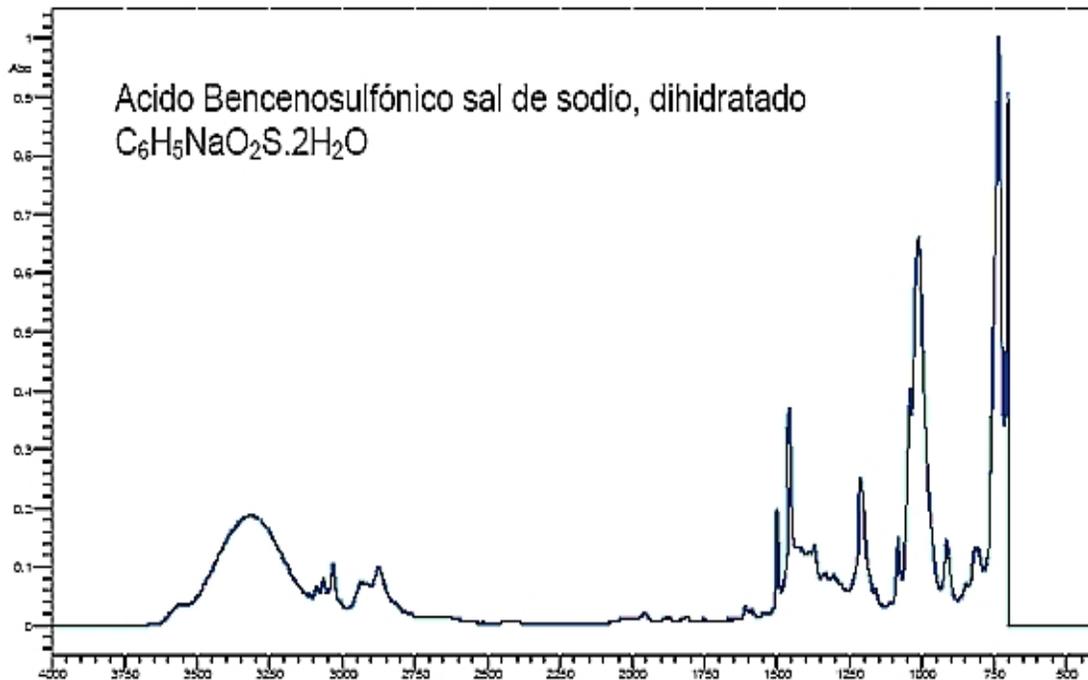


Figura 23. Espectro infrarrojo del ácido bencenosulfónico

La deposición electroquímica de metales en soluciones acuosas implica al menos dos reacciones que incluyen la reacción de evolución de hidrógeno a partir de la reducción del agua y la electrodeposición del metal a partir de la reducción de sus iones. Los aditivos presentes en estos sistemas pueden actuar como catalizadores o inhibidores de estas reacciones que están continuamente compitiendo.

Para analizar el efecto de la concentración total de aditivos sobre el comportamiento ante la polarización del electrodo de cobre, se realizaron

inicialmente experimentos de voltametría lineal a 50°C y una velocidad de rotación de 50 rpm, empleando tres electrolitos diferentes que incluyeron la formulación usada actualmente por la empresa Fantaxías Ltda (total aditivos), una segunda solución con una concentración media para cada uno de los aditivos y un electrolito sin ningún tipo de agentes orgánicos

El aumento en la concentración total de aditivos ocasiona un incremento en la polarización del electrodo de cobre pues para el electrolito libre de agentes orgánicos la reacción de reducción del níquel empieza a -554 mV mientras que cuando la concentración está en su nivel máximo, este potencial corresponde a -572 mV. Una característica importante que también se puede observar en la figura 24 es que la presencia de aditivos inhibe la REH de manera acentuada moviendo el potencial al cual se inicia la reacción hacia valores mucho más negativos (de -684 mV a -882 mV).

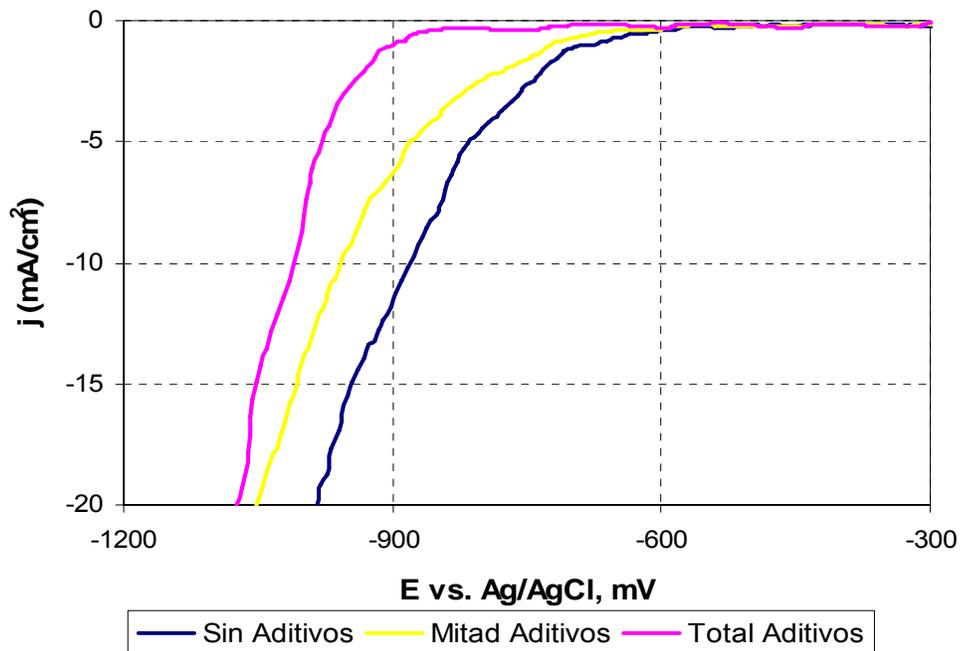


Figura 24. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración total de aditivos en un electrolito tipo Watts.

Para estudiar la influencia de cada aditivo por separado se hicieron las corridas electroquímicas en soluciones que solo contenían cada uno de los aditivos a diferentes concentraciones.

De acuerdo con las figuras 25 y 26, la presencia de una mayor cantidad de agente nivelante (base) o abrillantador promueve el desplazamiento del potencial de deposición de níquel hacia valores más negativos así como la REH. El comportamiento descrito implica que estas sustancias actúan como inhibidores, es decir, se adsorben sobre la superficie del cátodo, disminuyendo la velocidad de la reacción electroquímica (a potencial constante) o bien, aumentando el sobrepotencial (a corriente constante) sin tomar parte por sí mismas de la reacción de reducción de níquel ⁽¹⁴⁾.

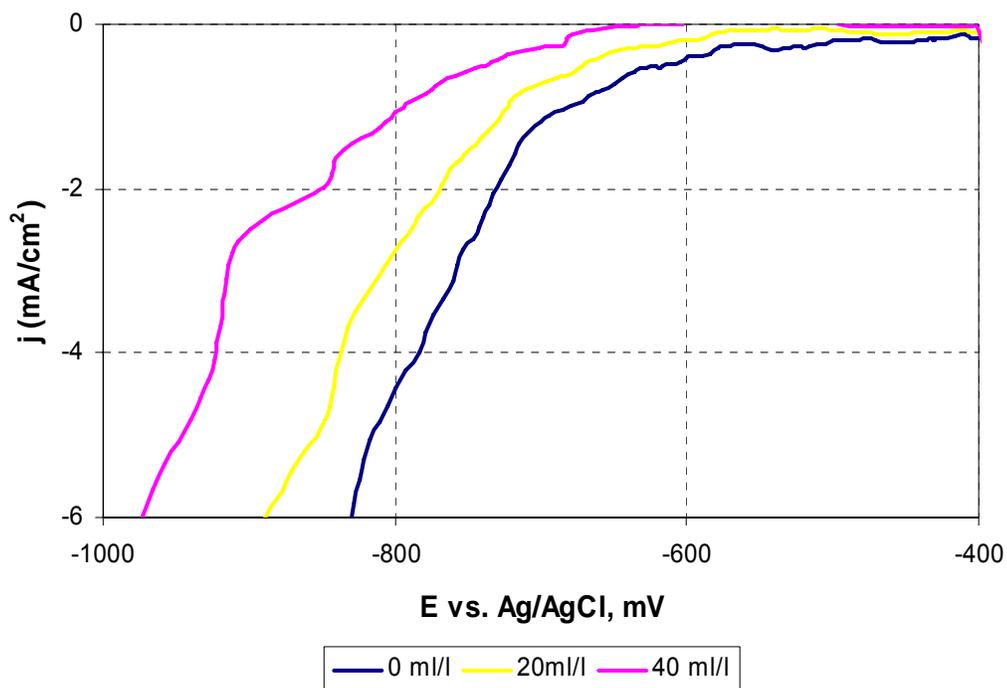


Figura 25. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración de agente nivelante ó base en un electrolito tipo Watts.

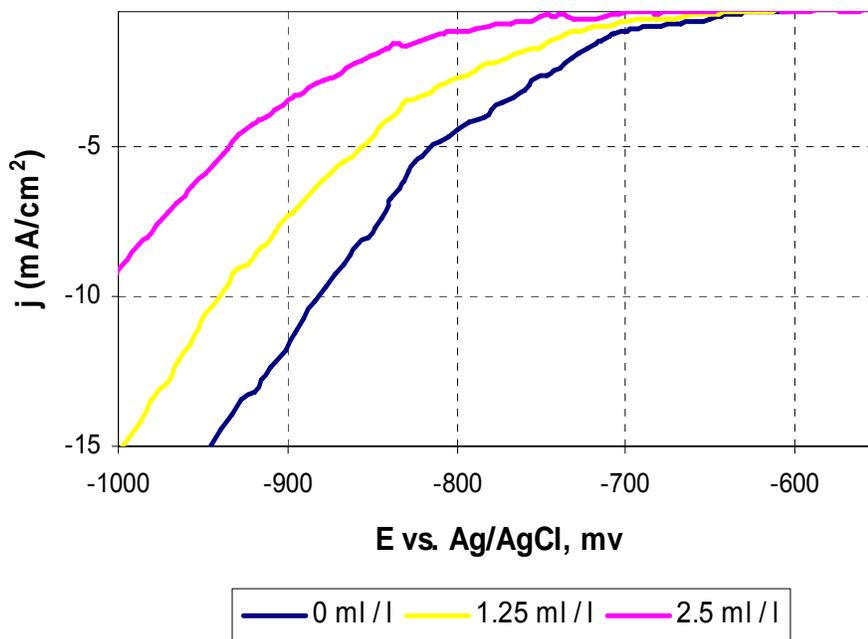


Figura 26. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración de abrillantador en un electrolito tipo Watts.

Los voltogramas lineales a diferentes concentraciones de agente humectante ó antiporo (figura 27) se superponen, lo cual indica que la presencia o ausencia del lauril sulfato de sodio no es muy relevante en el proceso de electrodeposición de níquel

En la figura 28 se puede apreciar que al comparar en un solo voltagrama todos los aditivos, los que presentan una mayor adsorción sobre la superficie del electrodo de cobre son la base y el abrillantador, compuestos por picolina hidratada y ácido bencenosulfónico sal de sodio respectivamente. Se evidencia entonces que estos dos aditivos bloquean los sitios activos de la superficie del cátodo inhibiendo la electrocristalización del níquel.

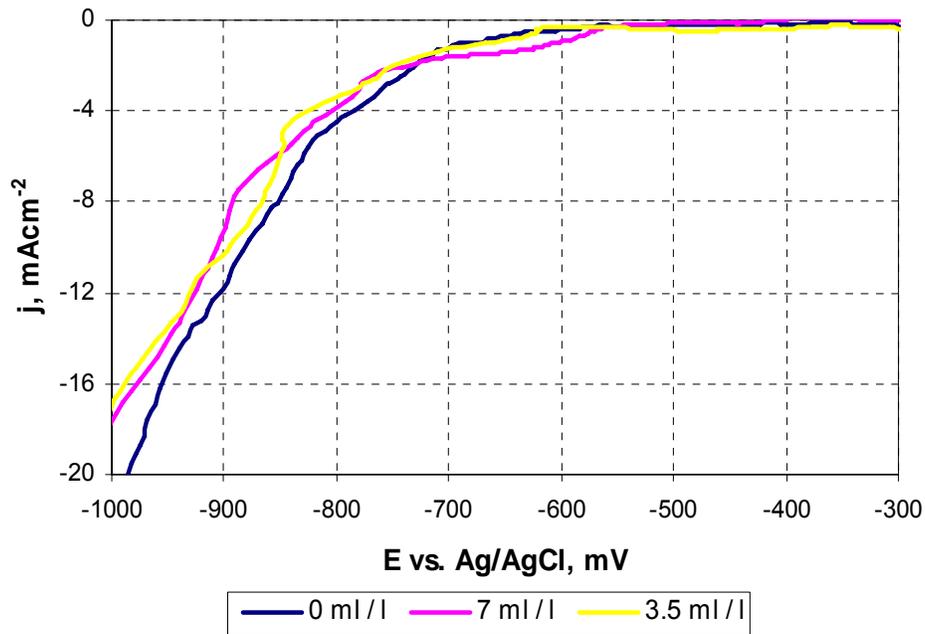


Figura 27. Curvas de polarización lineales obtenidas a diferente concentración agente humectante en un electrolito tipo Watts.

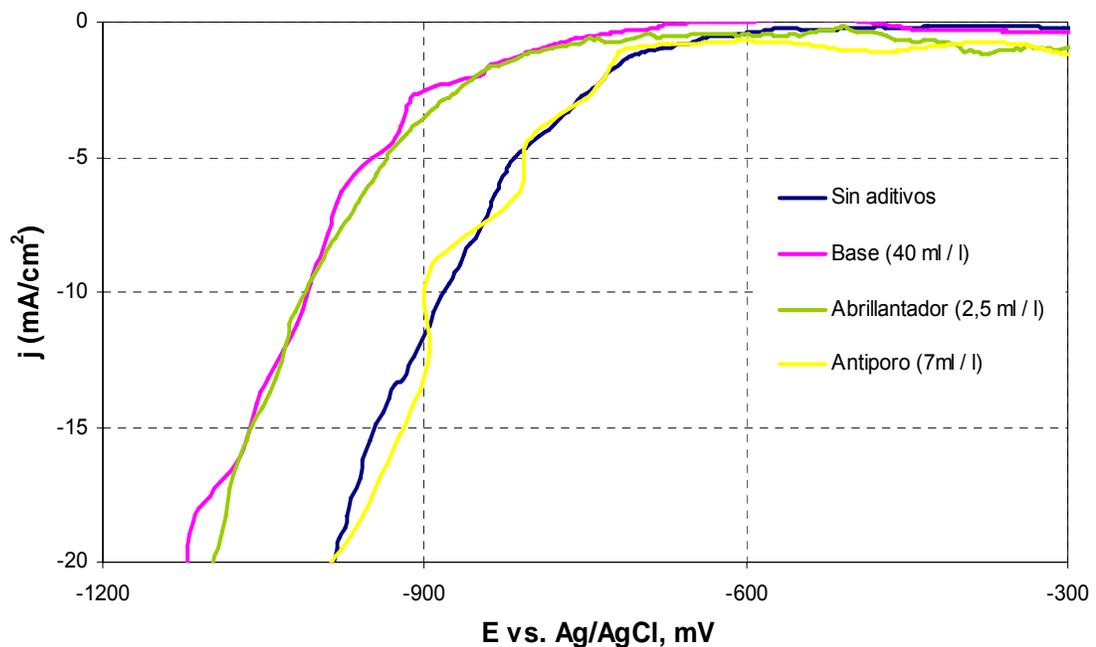


Figura 28. Comparación de las curvas de polarización de cada uno de los aditivos usados en el proceso de electrodeposición de Níquel.

Por otra parte, si se tienen en cuenta las concentraciones en las que se encuentran estos agentes (Abrillantador: 2,5 ml/l y base 40 ml/l), el abrillantador se adsorbería con mayor fuerza. Paunovic reporta que el sobrepotencial aumenta de acuerdo con el tamaño de las moléculas de los aditivos orgánicos ⁽³⁴⁾ lo que explicaría el efecto inhibitor que posee el ácido bencenosulfónico sal de sodio.

De manera general, los dos aditivos que se están adsorbiendo en el rango de potencial en el que ocurriría la evolución de hidrógeno en un electrolito sin aditivos son el abrillantador y la base, y de acuerdo con los experimentos electroquímicos serían realmente estos dos agentes orgánicos los que contribuirían en mayor proporción al mejoramiento de las propiedades de los depósitos de níquel.

Uno de los principales inconvenientes en la industria de la galvanoplastia por el uso de aditivos es la contaminación por azufre en los depósitos de níquel, esto se debe a la gran cantidad de este elemento que se encuentra presente en los agentes humectantes y abrillantadores, por tal razón, se realizó el análisis químico de un recubrimiento obtenido en un electrolito con una concentración total de aditivos, empleando un sistema de Microanálisis de Sonda Electrónica de Energía Dispersiva (EDS), dotado de un detector de estado sólido de silicio dopado con litio "Si(Li)", acoplado a un SEM. Los resultados indican que el depósito de níquel es 100% puro, tal como lo muestra el espectro EDS de la figura 29

Todas las curvas presentadas a diferentes temperaturas, velocidades de rotación y concentración de aditivos ocasionan desplazamientos en los potenciales de reducción del níquel, de evolución de hidrógeno y cambios en las densidades de corriente, no obstante, la forma de las curvas no cambia,

de lo que se podría deducir que la modificación de estas variables afecta la cinética del proceso más no el mecanismo mediante el cual está ocurriendo

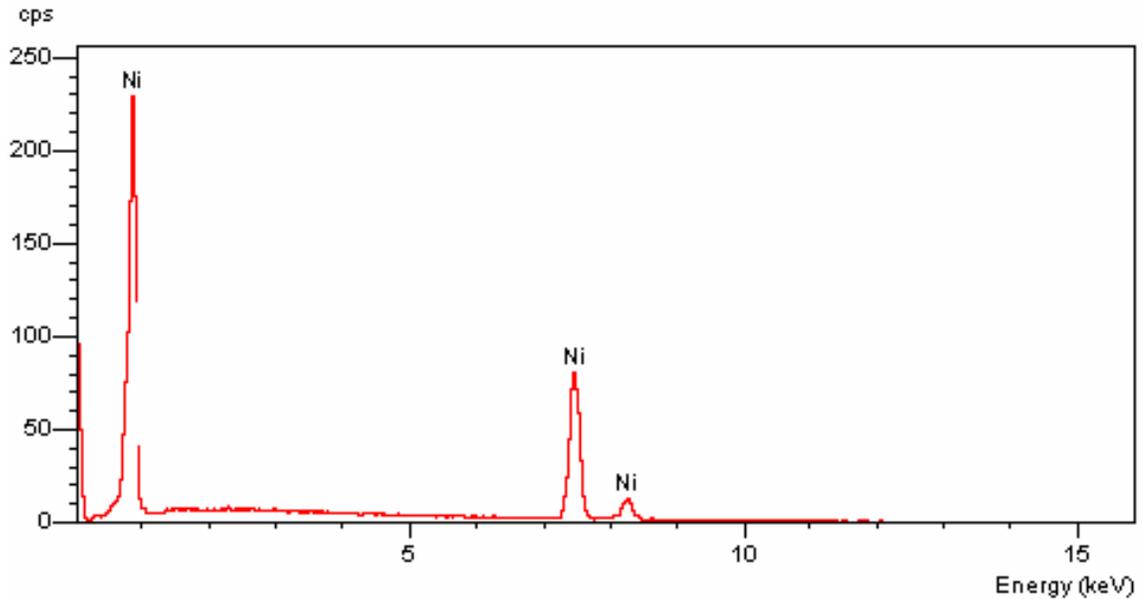


Figura 29. Espectro EDS de composición química del recubrimiento de níquel

4.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL USANDO DC, PIC Y PRC

4.2.1 Caracterización de los recubrimientos de níquel obtenidos usando corriente directa

Para tener una referencia de los cambios que ocurren de acuerdo con el modo de electrodeposición, en la tabla 13 se reportan los valores de espesor, sobreespesor, porosidad, brillo y eficiencia de la corriente evaluados en varias pruebas de deposición electrolítica de níquel realizadas a 5 V con corriente directa.

Tabla 13. Caracterización de las propiedades de los depósitos de Ni obtenidos mediante DC

Propiedad	Valor
Espesor (μm)	36.42
Sobreespesor (%)	136
Brillo (Luxes)	100
Porosidad (poros/cm ²)	30
Eficiencia de la corriente (%)	85

Actualmente la empresa Fantaxías Ltda utiliza la técnica de corriente directa en el electrorecubrimiento de los herrajes y piezas decorativas que produce. No obstante, los resultados de la caracterización de los depósitos de níquel indican que estos presentan alta porosidad y sobreespesores considerables, además de una baja eficiencia en la corriente.

Los valores de espesor y brillo son buenos, aunque se debe recordar que estos recubrimientos fueron obtenidos con la concentración máxima de aditivos.

4.2.2 Experimentos con PIC

Para evaluar la influencia de los parámetros pulsantes sobre las características de los depósitos de níquel y teniendo en cuenta el gran número de variables involucradas en el proceso de electrodeposición, se partió de una serie de pruebas preliminares, que se realizaron por duplicado, en las cuales el aspecto macroscópico y el espesor se tomaron como respuesta para determinar si era posible fijar alguna variable (tabla 14).

Tabla 14. Resultados de los experimentos preliminares de electrodeposición de níquel usando PIC.

Prueba	V _{on} (V)	V _{off} (V)	t _{on} (ms)	t _{off} (ms)	Aspecto macroscópico	Espesor (μm)
1	5	3	50	500	-Uniforme -Brillante -Porosidad baja	23,54
2	7	1	500	500	-Poco brillo -Porosidad alta -No adherente	Desprendimiento del recubrimiento
3	5	1	500	50	-Uniforme -Brillante -Un poco poroso	34,16
4	7	3	500	50	-Opaco -Altamente poroso	Desprendimiento del recubrimiento
5	5	1	50	50	-Uniforme -Muy brillante -Baja porosidad	34,57
6	7	3	280	500	-Opaco (Negro) -Porosidad alta -No adherente	Desprendimiento del recubrimiento
7	7	1	280	50	-Opaco -Burbujas en el borde	Desprendimiento del recubrimiento
8	5	3	500	500	-Brillante -Poroso	27,32
9	7	3	50	50	-Poco Brillo -Poroso - No adherente	Desprendimiento del recubrimiento
10	7	1	50	500	-Opaco -Baja porosidad - No adherente	Desprendimiento del recubrimiento
11	5	1	50	500	-Brillante -Baja porosidad	24,68
12	5	1	500	500	-Poco brillante -Parece porosa	22,62

Los resultados de estos ensayos indican que para un voltaje catódico de 7 V, independientemente de las demás variables (tiempo catódico t_{on}, tiempo de

relajación t_{off} y voltaje de relajación V_{off}) el aspecto macroscópico de los depósitos es malo y su falta de adherencia no permitió medir el espesor. El voltaje catódico de 5 V bajo ciertas condiciones permitió obtener recubrimientos uniformes, brillantes y de buen aspecto en el rango de espesores establecido por las normas ASTM Standard B 456 e ISO Standard 1456 (30 – 40 μm), por esta razón se tomó como variable fija en el diseño de experimentos que se realizó posteriormente.

Con base en los resultados preliminares se planteó un diseño factorial 2^3 en el que se mantuvo el V_{on} en 5V y se variaron el t_{on} , t_{off} y V_{off} . La matriz experimental y los valores de los espesores obtenidos se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Datos de espesor de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, correspondientes al diseño factorial 2^3 .

Prueba	V_{off} (V)	t_{on} (ms)	t_{off} (ms)	Espesor (μm)
1	1	50	50	35,16
2	3	50	500	23,41
3	1	500	500	22,54
4	3	500	500	28,3
5	1	500	50	33,12
6	3	50	50	34,82
7	1	50	500	24,76
8	3	500	50	34,2
9*	3	50	50	36,6
10*	1	500	50	34,13

* Las pruebas 9 y 10 corresponden a las replicas efectuadas

Los efectos de cada uno de los factores usados y de sus interacciones sobre el espesor de los depósitos de níquel se observan en la tabla 16.

Tabla 16. Análisis de la varianza para el espesor de los depósitos de níquel obtenidos mediante PIC a partir de un diseño factorial 2^3 .

Fuente	Suma de cuadrados	d.f.	Cuadrado medio	Valor P
A:t _{off}	22,914	1	22,914	0,0075
B:t _{on}	0,0497286	1	0,0497286	0,8810
C:V _{off}	4,8223	1	4,8223	0,2371
AB	3,22321	1	3,22321	0,3057
AC	1,2943	1	1,2943	0,4784
BC	9,21156	1	9,21156	0,1475
ABC	5,47373	1	5,47373	0,2174
RESIDUAL	3,4632	2	1,7316	
TOTAL	32,804	9		

$$R^2 = 0.924$$

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de la variable dependiente en las contribuciones debidas a varios factores ^(16, 29, 39). El único parámetro pulsante que ejerce un efecto significativo estadísticamente sobre el espesor es el t_{off} (Valor P < 0.05), ninguno de los otros dos (V_{off} y t_{on}) como tampoco sus interacciones afectan el espesor en el rango de valores analizado. Siendo así, el efecto que el tiempo de relajación tiene sobre el espesor de los depósitos de níquel usando PIC es independiente de los valores que se tomen tanto para el V_{off} como para el t_{on}, con base en estos resultados los dos parámetros mencionados se fijaron en 2 V y 300 ms respectivamente.

Por otra parte, de la observación de los datos se puede concluir que los espesores más altos se presentan cuando el tiempo de relajación es igual al tiempo catódico, sin embargo los recubrimientos obtenidos bajo un t_{off} de 500 ms, además de presentar un espesor por debajo del establecido en las normas ASTM, mostraron un mal aspecto macroscópico, por esta razón el rango de valores para este factor se modificó a 50 – 300 ms.

En la figura 30, el diagrama de Pareto esquematiza el grado de significancia de las variables independientes y sus interacciones en orden decreciente de importancia.

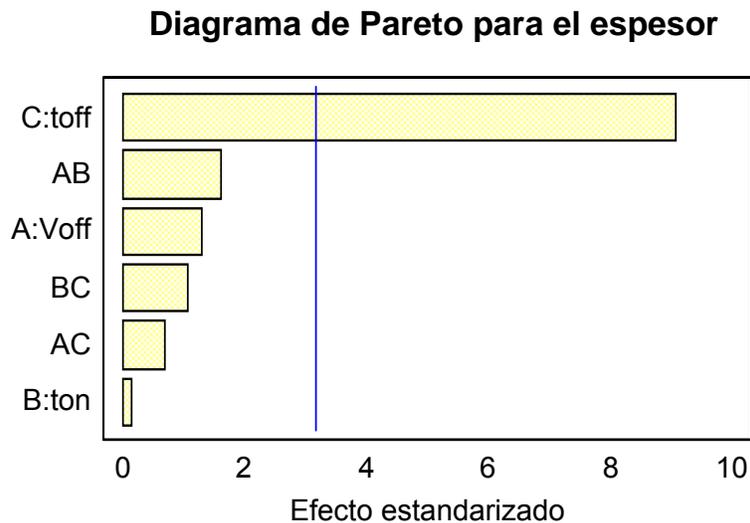


Figura 30. Diagrama de Pareto para el espesor de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, a partir de un diseño factorial 2^3 .

Teniendo en cuenta el análisis estadístico de la variable respuesta en el primer diseño, se hizo otro diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$ y se introdujeron como factores adicionales la temperatura del electrolito y la concentración de aditivos (tabla 17). Aunque todos los espesores encontrados en los depósitos presentan valores aceptables, fue necesario tomar también como variable respuesta cualitativa su aspecto físico, pues

este varió de manera considerable con algunos factores como se explicará más adelante.

Tabla 17. Datos de espesor y aspecto físico de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, correspondientes al diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$

Prueba	t_{off} (ms)	T (°C)	Concentración de aditivos*	Aspecto macroscópico*	Espesor (μm)
1	300	60	0,5	++	35,4
2	50	60	1	-	33,2
3	50	60	0	--	32,1
4	50	50	0,5	-	34,5
5	50	50	1	-	33,36
6	300	50	0,5	++	34,7
7	50	50	0	-	31,12
8	300	50	1	++	35,6
9	300	60	1	++	36,2
10	300	60	0	--	34,4
11	300	50	0	--	34,28
12	50	60	0,5	-	32,17
13*	50	50	0,5	-	32,74
14*	300	60	1	++	34,6

*Los números 0, 0.5 y 1 corresponden a los niveles inferior medio y superior, cuyos valores se especifican en la metodología, sección 3.2.2.2

*Bueno = ++, Muy regular = -, Malo = --

* Replicas

La tabla 18 de análisis de varianza indica que la única variable independiente que posee un efecto significativo sobre el espesor de los recubrimientos de níquel es el tiempo de relajación, no obstante el aspecto físico se ve influenciado en mayor grado de significancia por la concentración de aditivos

tal como se observa en la tabla 19 y de forma gráfica en el diagrama de pareto correspondiente (figura 31)

Tabla 18. Análisis de la varianza para el espesor de los depósitos de níquel obtenidos mediante PIC a partir de un diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$

Fuente	Suma de cuadrados	d. f.	Cuadrado medio	Valor P
A:Aditivos	5,61949	2	2,80975	0,2161
B:toff	20,4818	1	20,4818	0,0358
C:Temperatura	0,0567364	1	0,0567364	0,8120
AB	0,205161	2	0,102581	0,8830
AC	0,476217	2	0,238109	0,7648
BC	0,382045	1	0,382045	0,5552
ABC	1,20805	2	0,604027	0,5618
RESIDUAL	1,5488	2	0,7744	
TOTAL	33,0688	13		

$$R^2 = 0.95856$$

Tabla 19. Análisis de la varianza para el aspecto macroscópico de los depósitos de níquel obtenidos mediante PIC a partir de un diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$

Fuente	Suma de Cuadrados	d. f.	Cuadrado medio	Valor P
A:Aditivos	1,19045	1	1,19045	0,0001
B:toff	0,380968	1	0,380968	0,0004
C:Temperatura	0,0000859794	1	0,0000859794	0,9204
AB	0,127595	1	0,127595	0,0070
AC	0,0000947329	1	0,0000947329	0,9165
BC	0,000652769	1	0,000652769	0,7837
Residual	0,0475243	6	0,00792072	
Total	2,23214	13		

$$R^2 = 0.9787$$

Diagrama de Pareto para el aspecto macroscópico

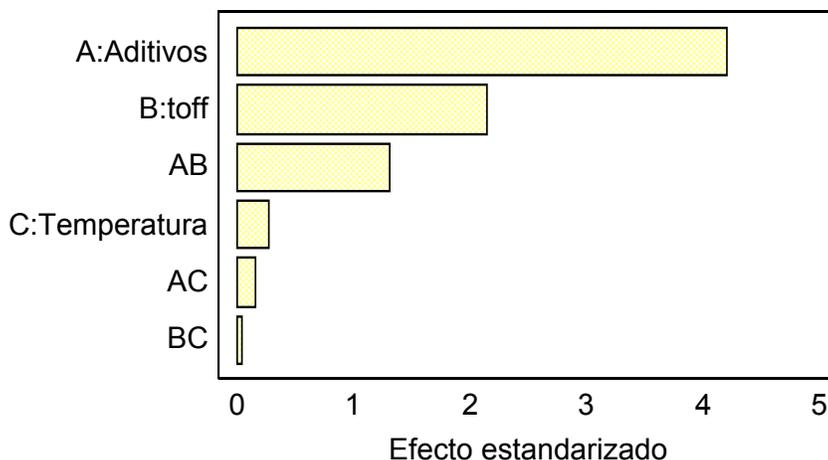


Figura 31. Diagrama de Pareto para el aspecto físico de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, a partir de un diseño factorial de nivel mezclado $(3 \times 2)^{3-1}$.

El tiempo de relajación es el único parámetro pulsante que afecta apreciablemente el aspecto de las probetas de níquel, en la última matriz experimental analizada, un t_{off} de 50 ms ocasionó recubrimientos porosos a simple vista y de un espesor inferior a aquellos cuyo t_{off} correspondió a 300 ms. Durante el tiempo de relajación las burbujas procedentes de la reacción de evolución de H_2 (REH) tienden a desaparecer de la superficie del depósito y los cationes de Ni^{2+} que llegan a la superficie de la probeta durante el tiempo catódico se ubican de forma ordenada ⁽⁴²⁾, si el t_{off} es muy corto, estos dos fenómenos no se pueden dar, ocasionando recubrimientos porosos y poco homogéneos.

Con la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de níquel fue posible demostrar que la presencia de aditivos inhibe la REH de manera acentuada, esto explica el por qué los depósitos obtenidos con un

electrolito libre de aditivos presentaron pequeños huecos ó cavidades provenientes de dicha reacción sobre su superficie, hecho que unido a un tiempo de relajación corto provocó recubrimientos de mal aspecto bajo estas condiciones (concentración de aditivos = 0 ml/l ó t_{off} = 50 ms).

Los resultados anteriores condujeron a la selección de los parámetros bajo los cuales se cuantificaron como variables respuestas aparte del espesor, el sobreespesor, la porosidad, el brillo y la eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel (tabla 20), el tiempo de relajación se mantuvo fijo en 300 ms y la temperatura y concentración de aditivos se variaron en dos niveles.

Tabla 20. Datos de espesor, porosidad, brillo y eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel, obtenidos mediante PIC, correspondientes al diseño factorial 2^2 .

Prueba	T (°C)	Concentración de aditivos	Espesor (μm)	Sobreespesor (%)	Porosidad (poros / cm^2)	Brillo (luxes)	Eficiencia de la corriente
1	50	1	34,59	119	17	146	95
2	50	0,5	34,07	85	19	137	93,2
3	60	0.5	34,5	88	22	116	87,6
4	60	1	35,2	129	25	125	89,6
5*	60	1	34,6	125	23	121	88,7
6*	50	0.5	35,87	87	18	139	91,38

* Replicas

En la figura 32 (a), se puede apreciar de manera gráfica que bajo las condiciones seleccionadas el espesor no se ve afectado por la temperatura ni por la concentración de aditivos. Ahora bien, el factor que mayor influencia

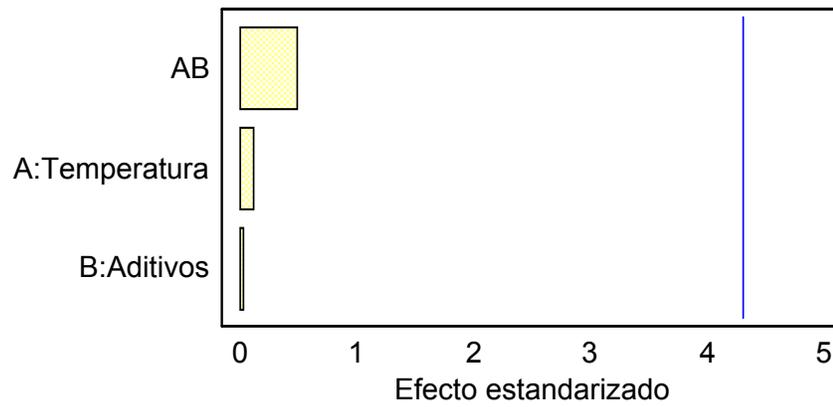
ejerce sobre la porosidad, el brillo y la eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel es la temperatura (figuras 32 b –d).

Fundamentado en la caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición, se corrobora que el incremento de la temperatura favorece la REH, ocasionando depósitos muy porosos y bajas eficiencias en la corriente debido a que una parte de esta se usa en dicha reacción, además se confirma que la presencia de agente humectante en el electrolito es irrelevante pues la porosidad únicamente se ve afectada por la temperatura y no por la concentración de aditivos.

La literatura reporta que la disminución de la temperatura ocasiona un refinamiento en el tamaño de grano ⁽³⁴⁾, lo que se refleja de forma macroscópica, entre otros, en el incremento del brillo. A esto se suma que el uso de corriente en forma de pulsos genera altas densidades de corriente instantáneas que contribuyen a disminuir el tamaño de grano tal como se estableció mediante los análisis realizados con AFM (sección 4.2.4)

El uso de PIC comparado con DC permite obtener recubrimientos de níquel del mismo espesor y a su vez hace posible mejorar el brillo, reducir la porosidad y aumentar la eficiencia de la corriente, incluso al aminorar la concentración de aditivos. Ahora bien, con la técnica de PIC no se logró disminuir el sobreepesor de los depósitos en forma apreciable y es precisamente esta propiedad la que más se ve influenciada por la concentración de aditivos (Figura 32e), lo cual concuerda con el hecho que el agente nivelante es el que se encuentra en mayor concentración.

Diagrama de Pareto para el espesor



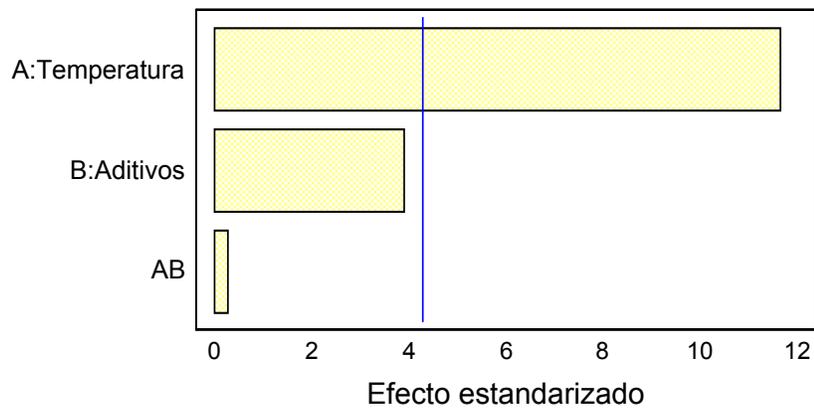
(a)

Diagrama de Pareto para la porosidad



(b)

Diagrama de Pareto para el brillo



(c)

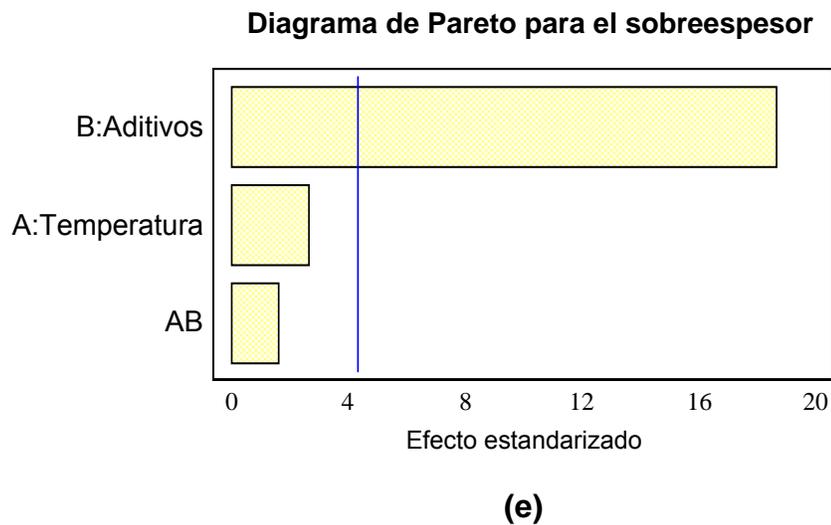
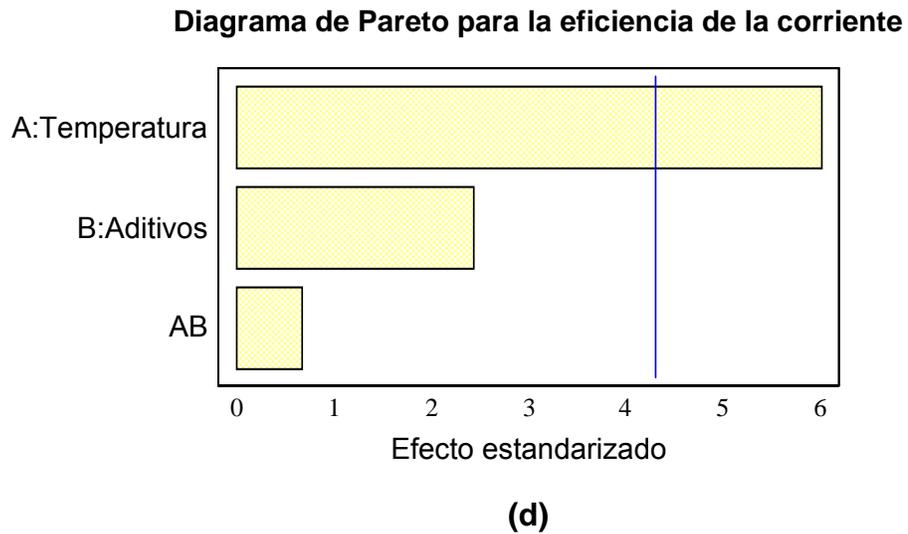


Figura 32. Diagrama de Pareto para **(a)** el espesor, **(b)** la porosidad, **(c)** el brillo, **(d)** la eficiencia de la corriente, y **(e)** el sobreespesor de los depósitos de níquel obtenidos mediante PIC a partir de un diseño factorial 2^2 .

El análisis estadístico de la última matriz experimental evaluada, cuyos resultados se presentan en la tabla 21, permite concluir que para el rango de valores estudiado, los mejores recubrimientos de níquel se obtienen bajo las condiciones mostradas en la tabla 22.

Tabla 21. Tabla de optimización de las variables respuesta para el diseño factorial 2^2

Factor	Bajo	Alto	Optimo
Temperatura	50,0	60,0	50,0
Aditivos	0,5	1,0	0,5
Respuesta	Optimo		
Espeor	34,97		
Sobreespeor	86,0		
Brillo	138,0		
Porosidad	18,5		
Ef. cte	92,29		

Tabla 22. Condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores recubrimientos de níquel usando PIC

Factor	Valor
Voltaje catódico V_{on} (V)	5
Voltaje de relajación V_{off} (V)	2
Tiempo catódico t_{on} (ms)	300
Tiempo de relajación t_{off} (ms)	300
Temperatura ($^{\circ}C$)	50
Concentración de Aditivos (cm^3/L)	
Base	20
Antiporo	3.5
Abrillantante	1.25

4.2.3 Experimentos con PRC

Para el desarrollo de esta etapa se partió de los resultados obtenidos usando PIC. Se introdujeron como variables adicionales el voltaje y tiempo anódicos, se mantuvieron constantes el voltaje catódico en 5V, el tiempo catódico en 300 ms, la temperatura en 50°C y se varió la concentración de aditivos en dos niveles (medio y superior). Los resultados del espesor para las pruebas preliminares se presentan en la tabla 23.

Tabla 23. Espesores de los depósitos de níquel correspondientes a los experimentos preliminares de electrodeposición usando PRC.

Prueba	V _a (V)	t _a (ms)	Concentración de aditivos	Espesor (µm)
1	-1	30	0,5	33,11
2	-1	30	1	32,7
3	-2	30	0,5	34,5
4	-1	60	1	28,0
5	-2	60	1	27,6
6	-2	30	1	34,03
7	-1	60	0,5	29,4
8	-2	60	0,5	28,2
9*	-1	60	0,5	30,1
10*	-2	30	0,5	33,52

* Replicas

En lo que concierne al análisis de la varianza de los resultados preliminares (tabla 24), el tiempo anódico provocó un efecto significativo sobre el espesor de los recubrimientos de níquel. Aunque la literatura reporta que el tiempo anódico debe corresponder a un porcentaje entre el 10 y el 20% del tiempo catódico ⁽²⁸⁾, un t_a correspondiente al 20% del t_{on} (t_a = 60 ms) produce depósitos con un espesor inferior al establecido por las normas ASTM

Standard B 456 e ISO Standard 1456, esto indica que al invertir la polaridad durante un tiempo correspondiente al límite superior, el recubrimiento depositado previamente se disuelve de manera apreciable, por esta razón el t_a se varió entre 30 y 45 ms en el diseño de experimentos que se realizó posteriormente.

Tabla 24. Análisis de la varianza para el espesor de los depósitos de níquel correspondientes a los experimentos preliminares de electrodeposición usando PRC.

Fuente	Suma de cuadrados	d. f.	Cuadrado medio	Valor P
A:Va	0,1568	1	0,1568	0,4169
B:ta	55,8625	1	55,8625	0,0259
C:Aditivos	1,0368	1	1,0368	0,1847
AB	2,3328	1	2,3328	0,1251
AC	0,06845	1	0,06845	0,5477
BC	0,1568	1	0,1568	0,4169
Error	0,09245	1	0,09245	
Total	59,7065	7		

$$R^2 = 0,998452$$

A partir de los resultados anteriores, se realizó un nuevo diseño factorial en el que se estableció el efecto del V_a , t_a y la concentración de aditivos sobre el espesor, el sobreespesor, la porosidad, el brillo y la eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel (tabla 25).

El análisis de esta matriz experimental muestra que ninguno de los factores empleados tiene un efecto significativo sobre el espesor, la eficiencia de la corriente ó el brillo de los depósitos de níquel obtenidos mediante PRC (figura 33 a –c) en el rango de valores estudiado. No ocurre lo mismo con el

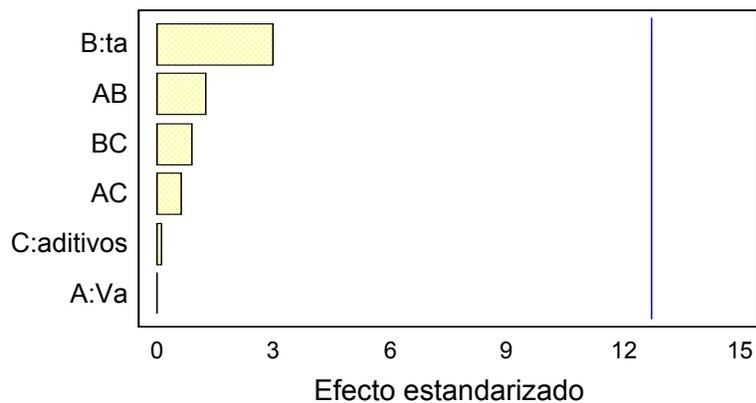
sobreespesor y la porosidad, pues estas dos propiedades dependen en gran medida de la concentración de aditivos usada (figura 33 d –e).

Tabla 25. Datos de espesor, porosidad, brillo y eficiencia de la corriente para los depósitos de níquel obtenidos con PRC.

Prueba	V _a (V)	t _a (ms)	Concentración de aditivos	Espesor (μm)	Sobreespesor (%)	Porosidad (poros /cm ²)	Brillo (luxes)	Eficiencia de la corriente
1	-2,	45	1	31,17	95	26	115	85,12
2	-2	30	0,5	33,2	109	31	100	86,2
3	-1	45	1	32,4	88	27	109	83
4	-1	30	1	33,1	92	21	127	87,8
5	-1	45	0,5	32,04	97	33	96	84
6	-2	30	1	33,79	90	24	121	89
7	-2	45	0,5	32,2	104	30	88	82,64
8	-1	30	0.5	32,86	112	29	107	85,7
9*	-1	30	1	33,14	89	23	123	88,6
10*	-2	30	0.5	32,8	111	28	109	85

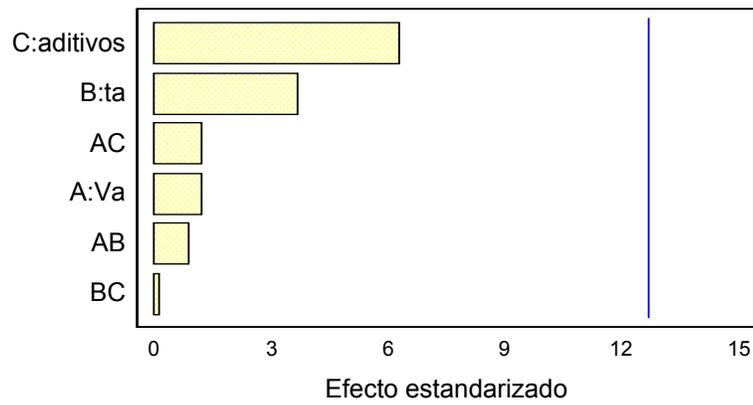
* Replicas

Diagrama de Pareto para el espesor



(a)

Diagrama de Pareto para el brillo



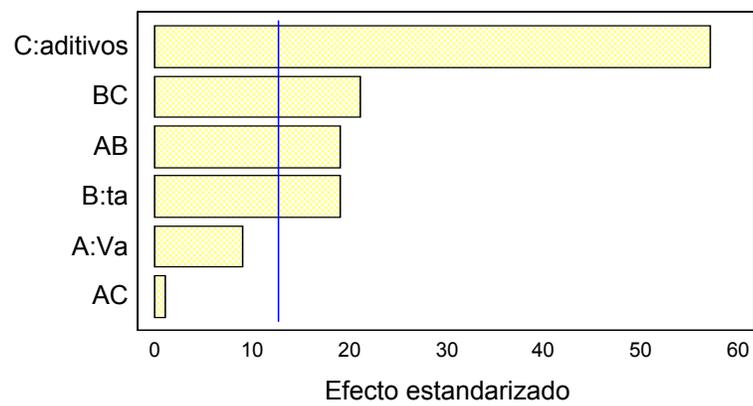
(b)

Diagrama de Pareto para la eficiencia de la corriente

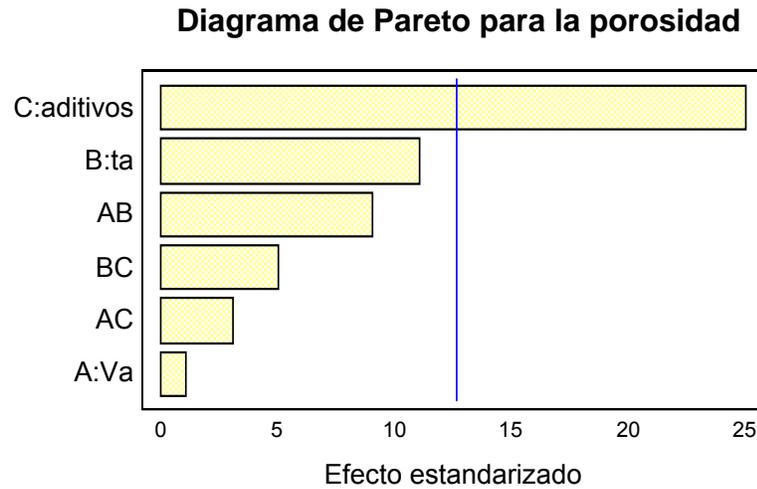


(c)

Diagrama de Pareto para el sobreespesor



(d)



(e)

Figura 33. Diagrama de Pareto para **(a)** el espesor, **(b)** el brillo, **(c)** la eficiencia de la corriente, **(d)** el sobreespesor, y **(e)** la porosidad de los depósitos de níquel obtenidos mediante PRC a partir de un diseño factorial 2^3 .

La tabla 26 muestra los valores deseables que permiten obtener los recubrimientos con mejores características en el rango estudiado. Por un lado el voltaje anódico no afecta ninguna de las propiedades del depósito y el tiempo anódico deseable corresponde al 10% del tiempo catódico. Por otra parte, la técnica PRC comparada con DC mejora las propiedades de los depósitos pero sin disminuir la concentración de aditivos.

Las condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores recubrimientos de níquel usando PRC se muestran en la tabla 27.

Tabla 26. Tabla de optimización de las variables respuesta para el diseño factorial 2^3

Factor	Bajo	Alto	Optimo
Va	-2,0	-1,0	-1,8168
ta	30,0	45,0	30,0
aditivos	0,5	1,0	0,999947
Respuesta	Optimo		
espesor	33,5258		
sobreespesor	90,2892		
porosidad	23,5303		
brillo	123,126		
ef. cte.	89,0		

Tabla 27. Condiciones bajo las cuales se obtienen los mejores recubrimientos de níquel usando PRC

Factor	Valor
Voltaje catódico V_{on} (V)	5
Voltaje anódico V_a (V)	-1,8
Tiempo catódico t_{on} (ms)	300
Temperatura ($^{\circ}C$)	50
Tiempo anódico t_a (ms)	30
Concentración de Aditivos (cm^3/L)	
Base	40
Antiporo	7
Abrillantante	2,5

Cabe resaltar que al comparar las tres técnicas, los recubrimientos obtenidos mediante PIC presentan más brillo, menos porosidad y sobreespesores, además de aumentar la eficiencia de la corriente catódica en el rango de valores estudiado, a lo que debe agregarse una disminución del 50% en el consumo de aditivos en el electrolito.

4.2.4 Análisis de la morfología de los depósitos

En esta etapa del trabajo se realizó el análisis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de los mejores recubrimientos de níquel obtenidos usando PIC y PRC, bajo las condiciones presentadas en las tablas 22 y 27, estos se compararon con aquellos obtenidos con DC.

4.2.4.1 Determinación del tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos.

La figura 34 corresponde a la fotografía AFM mediante la cual se determinó el tamaño de grano del níquel depositado con DC, la parte inferior de ésta muestra la altura de cada uno de los granos seleccionados en cada micrografía, de cuyas medidas se obtuvo el tamaño de grano promedio del depósito siendo éste de 2.05 μm .

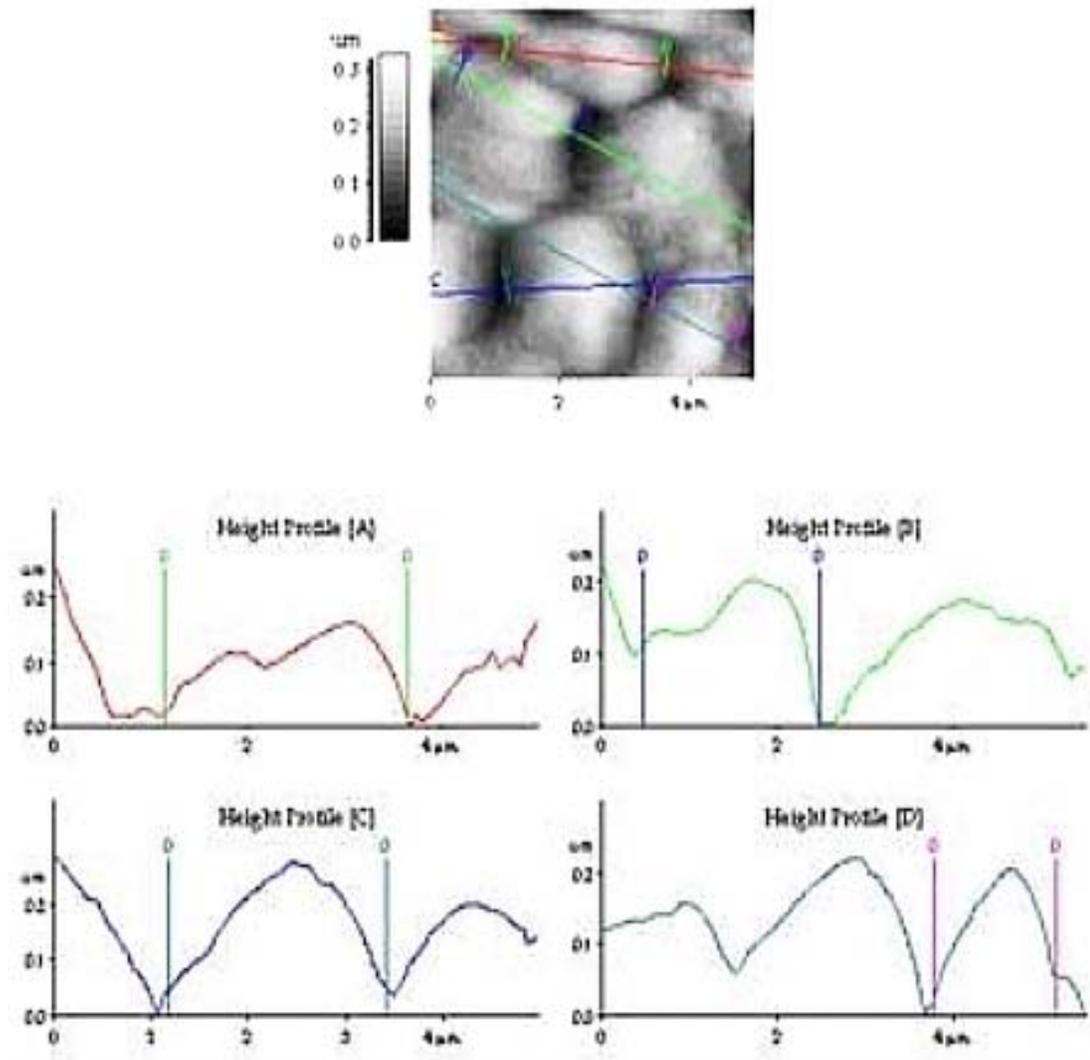


Figura 34. Fotografía AFM, tamaño de grano del níquel depositado con corriente directa.

La morfología en 3D del depósito obtenido mediante DC (figura 35) es irregular, el recubrimiento está formado por granos gruesos de baja compactación y su superficie es macro-rugosa, con un valor promedio de rugosidad de 348 Å. Esta clase de topologías se atribuyen a la evolución de hidrógeno simultánea, que acompaña el proceso de electrodeposición de metales como el níquel usando corriente directa ⁽³⁴⁾.

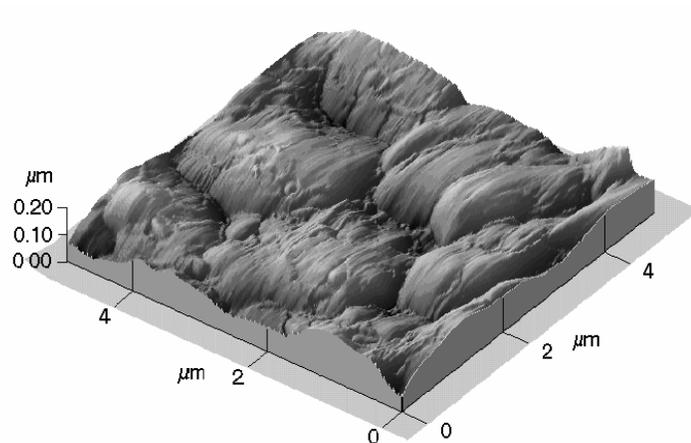


Figura 35. Morfología AFM, 3D, del níquel depositado con corriente directa.

Las micrografías de las figuras 36 y 37 permitieron determinar el tamaño de grano promedio de los depósitos de níquel obtenidos con PIC y PRC, cuyos valores correspondieron a 76,5 y 98,0 nm respectivamente.

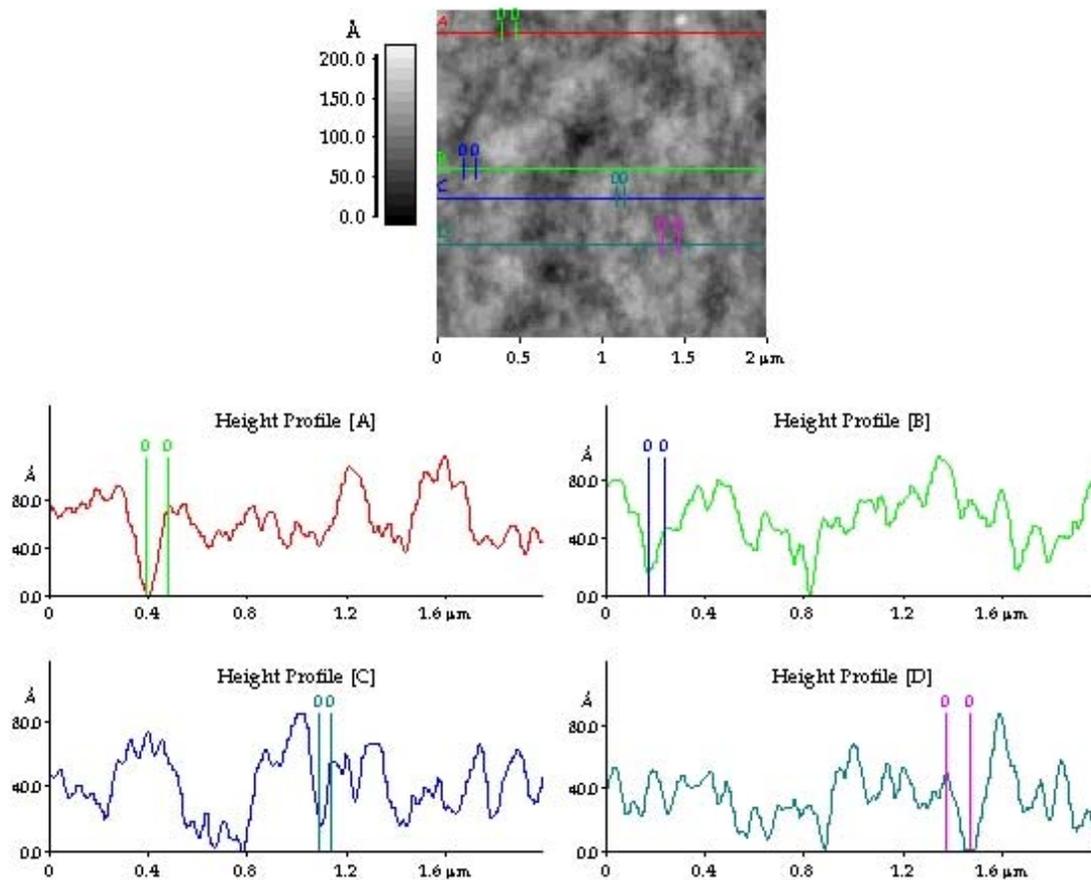


Figura 36. Fotografía AFM, tamaño de grano del níquel depositado con PIC

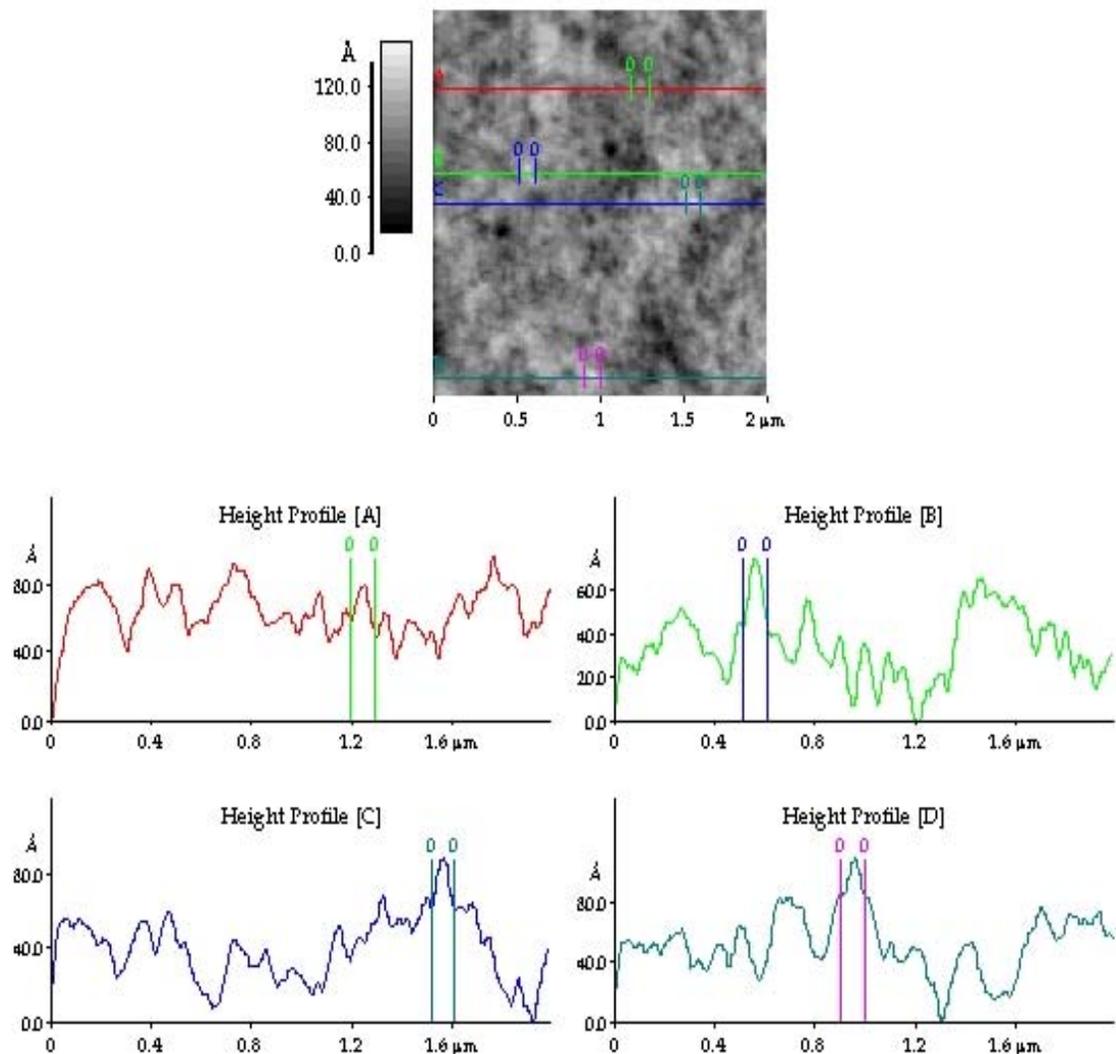


Figura 37. Fotografía AFM, tamaño de grano del níquel depositado con PRC.

En las figuras 38 y 39 se presentan las fotografías AFM en 2D y 3D de los depósitos de Ni obtenidos con PIC y PRC. Las microfografías muestran una superficie más uniforme con valores de rugosidad de 13,1 Å para PIC y 16,3 Å para PRC

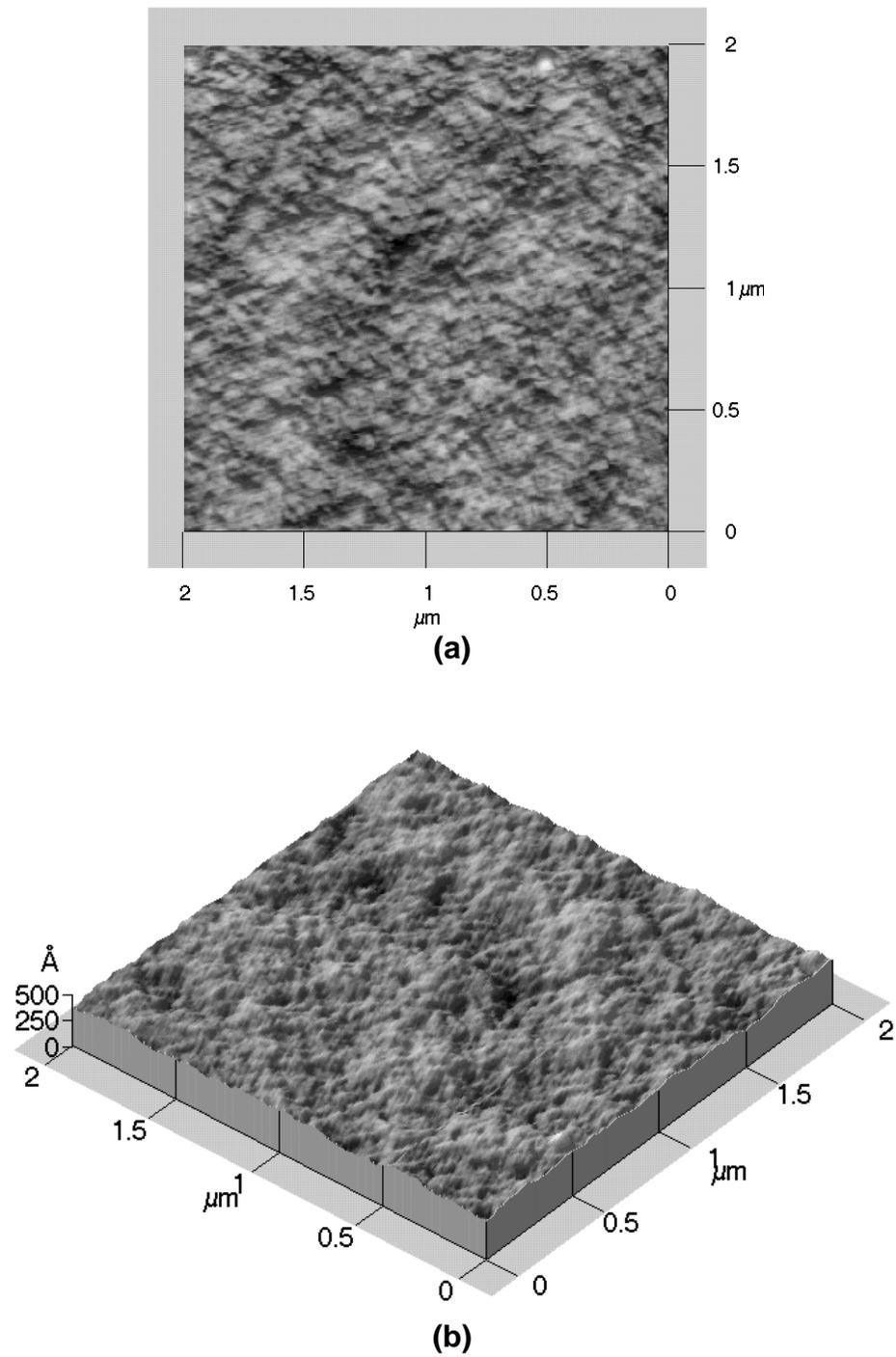


Figura 38. Morfología AFM (a) 2D (b) 3D, del níquel depositado con PIC.

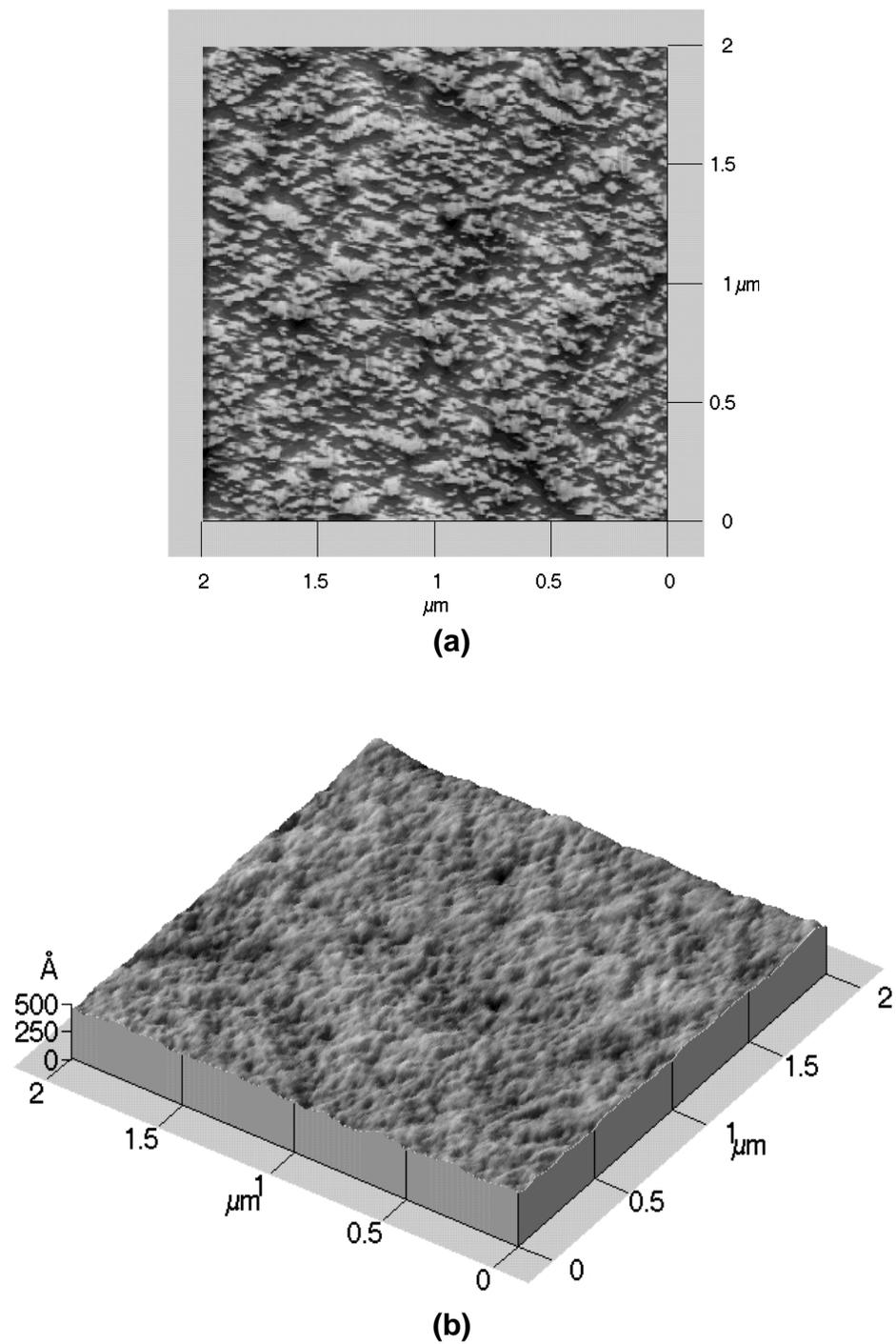


Figura 39. Morfología AFM (a) 2D (b) 3D, del níquel depositado con PRC.

La morfología de los depósitos revela una estructura del tipo grano fino, que se caracteriza porque los tamaños de grano típicos se encuentran entre 10 y 100 nm ⁽³⁴⁾, lo cual concuerda con los tamaños encontrados para cada una de las técnicas pulsantes.

La estructura más fina y menos rugosa correspondió a los recubrimientos de níquel obtenidos con PIC, lo que se reflejó en depósitos más brillantes, compactos y con menor porosidad. La disminución en la rugosidad de estos recubrimientos se debe a que durante el t_{off} la estructura del depósito se relaja, permitiendo que ciertos iones de níquel se disuelvan en el electrolito para luego ser electrodepositados de nuevo, de una forma más ordenada, durante el tiempo catódico. Esto explica el por qué el tiempo de relajación fue el parámetro pulsante que tuvo un mayor efecto sobre el aspecto macroscópico de los depósitos.

Como se mencionó anteriormente, con el uso de DC, la codeposición de hidrógeno afecta el aspecto físico de los depósitos, ocasionando porosidad, rugosidad y bajas eficiencias de la corriente. Al emplear PRC, el hidrógeno codepositado durante el tiempo catódico puede ser removido al invertir la polaridad durante el tiempo anódico ⁽¹⁹⁾, mejorando las propiedades de los recubrimientos.

La alta reducción en el tamaño de grano de los depósitos de níquel con las técnicas pulsantes se atribuye, por una parte a la disolución de los granos gruesos durante el t_a en PRC y por otra, al incremento instantáneo en las densidades de corriente al comienzo de cada pulso que ocasionan un aumento en la velocidad de nucleación, predominando esta última sobre el crecimiento de los cristales.

En este punto vale la pena resaltar que los equipos utilizados para la generación de pulsos pueden operar de forma galvanostática o potencioestática. El proceso de recubrimiento de níquel con DC en la empresa Fantaxías Ltda se lleva a cabo de manera potencioestática y por esta razón el equipo diseñado para realizar la experimentación con las técnicas pulsantes fue de este mismo tipo. Ahora bien, el rectificador usado permitió obtener las respuestas de voltaje y corriente versus tiempo, las cuales se muestran en las figuras 40 a 43 para las condiciones bajo las cuales se encontraron los mejores recubrimientos con PIC y PRC.

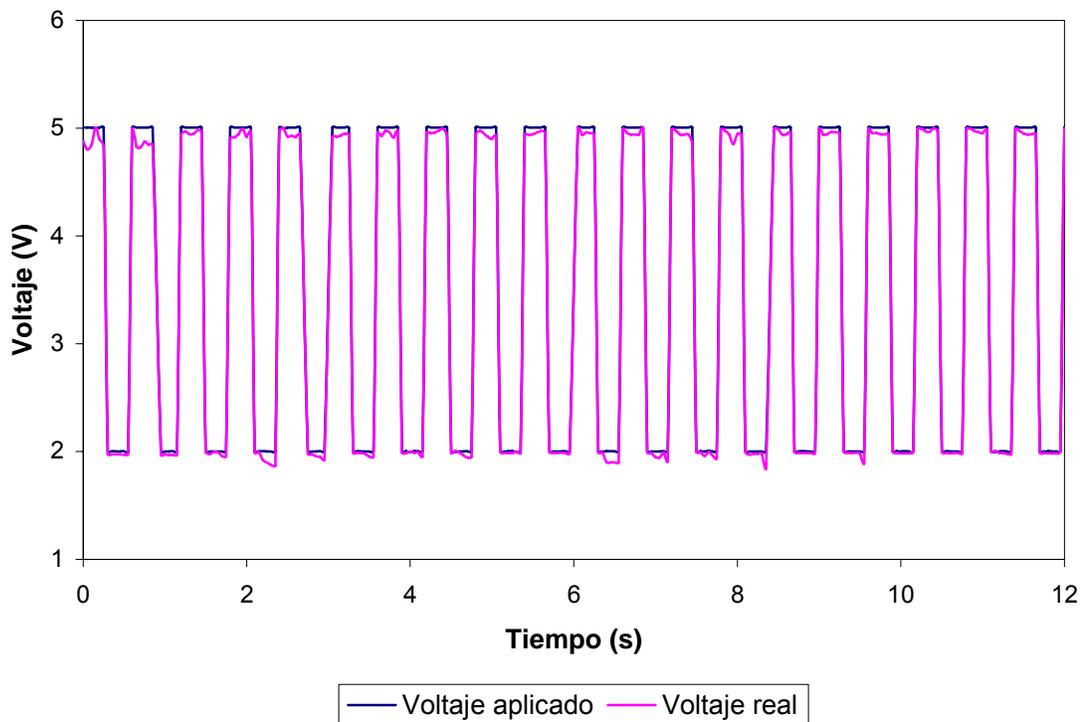


Figura 40. Gráfica de voltaje vs. tiempo para la electrodeposición de níquel mediante PIC ($V_{on} = 5V$, $V_{off} = 2V$, $t_{on} = 300\text{ ms}$, $t_{off} = 300\text{ ms}$)

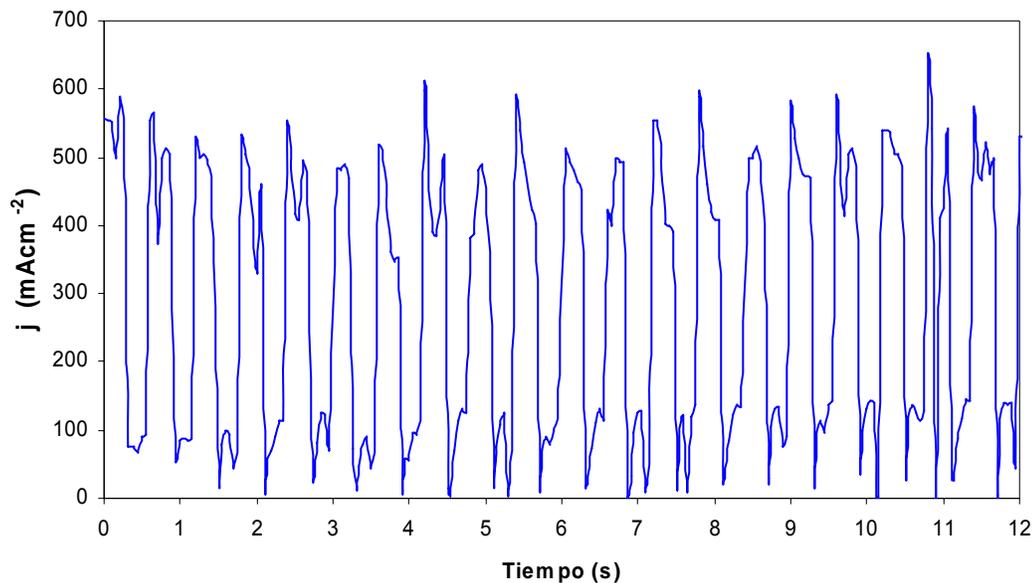


Figura 41. Respuesta de corriente para la electrodeposición de níquel mediante PIC ($V_{on} = 5V$, $V_{off} = 2V$, $t_{on} = 300$ ms, $t_{off} = 300$ ms)

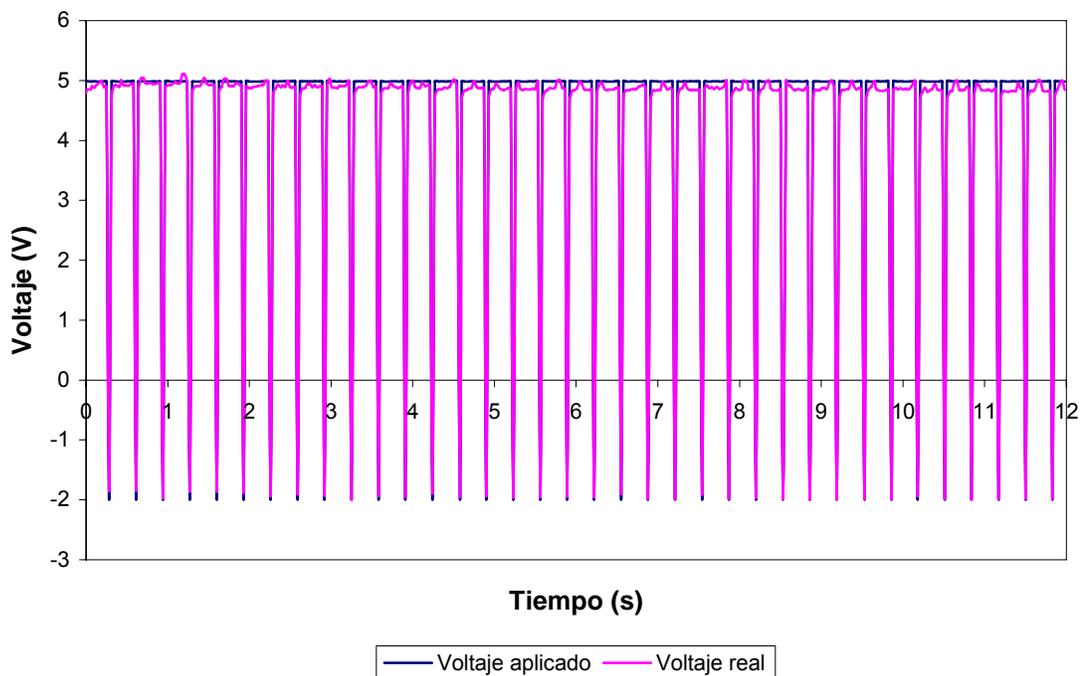


Figura 42. Gráfica de voltaje vs. tiempo para la electrodeposición de níquel mediante PRC ($V_{on} = 5V$, $V_a = -2V$, $t_{on} = 300$ ms, $t_a = 30$ ms)

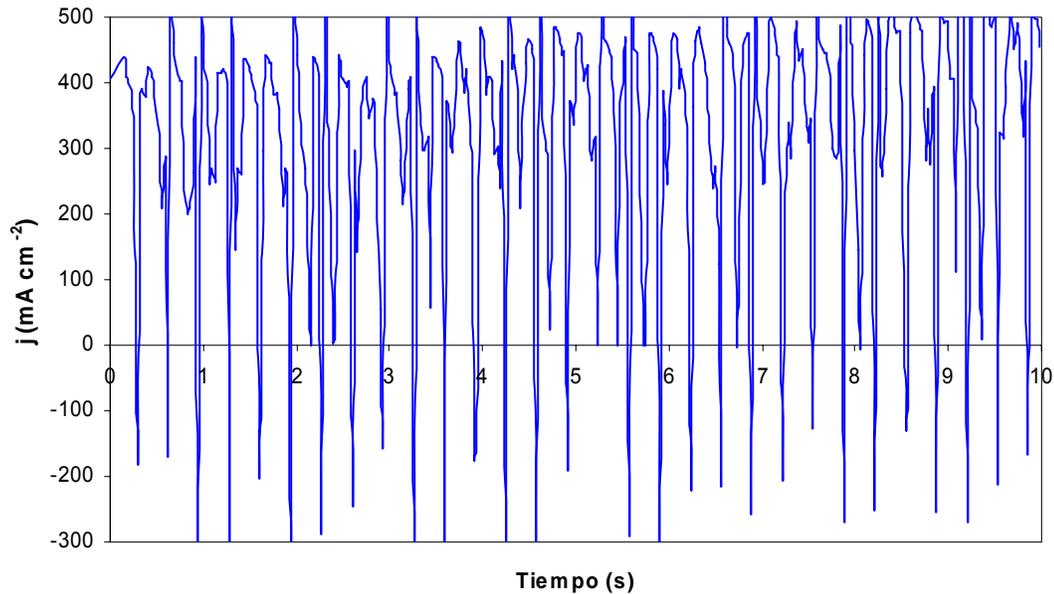


Figura 43. Respuesta de corriente para la electrodeposición de níquel mediante PRC ($V_{on} = 5V$, $V_a = -2V$, $t_{on} = 300 \text{ ms}$, $t_a = 30 \text{ ms}$)

En las figuras 40 y 42 se puede observar que el voltaje de salida del rectificador es prácticamente igual al aplicado para las dos técnicas. Por otra parte, las respuestas de corriente al inicio de cada tiempo catódico (figuras 41 y 43) muestran un incremento instantáneo en la densidad de corriente, fenómeno al cual se le atribuye el aumento en la velocidad de nucleación como se mencionó anteriormente.

La densidad de corriente usada para depositar níquel con DC es constante y corresponde a 260 mA/cm^2 , con las técnicas pulsantes se manejan valores superiores durante el t_{on} , lo que ocasiona el refinamiento del grano. Cabe añadir que para PRC las densidades de corriente durante el tiempo catódico (498 mA/cm^2) están por debajo de los valores obtenidos con PIC (529 mA/cm^2) lo que confirma que el tamaño de grano encontrado en los depósitos de níquel obtenidos con esta técnica sea ligeramente mayor que el de aquellos obtenidos con PIC.

5. CONCLUSIONES

Los depósitos de níquel obtenidos empleando PIC y PRC presentaron valores más altos en cuanto al brillo y la eficiencia de la corriente se refieren y más bajos en porosidad y sobreespesores, comparados con aquellos obtenidos mediante corriente directa, además la técnica PIC presentó una ventaja adicional que fue la reducción en el consumo de aditivos en el 50%.

El tiempo de relajación fue el único parámetro pulsante que afectó apreciablemente el espesor y las propiedades físicas de los recubrimientos de níquel obtenidos mediante PIC, esto se debe a que durante el t_{off} las burbujas procedentes de la reacción de evolución de H_2 tienden a desaparecer de la superficie del depósito y los cationes de Ni^{2+} que llegan a la superficie de la probeta durante el t_{on} se ubican de forma ordenada, sin embargo, para tiempos de relajación muy cortos se dificultó este fenómeno, ocasionando recubrimientos porosos y poco homogéneos.

La variable que mayor influencia ejerció sobre la porosidad y la eficiencia de la corriente de los depósitos de níquel obtenidos con PIC fue la temperatura. La caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición indicó que al incrementar la temperatura, la reacción de evolución de hidrógeno empezó a ser apreciable desde potenciales en los que a temperaturas más bajas prevalecía la reacción de reducción de níquel, como consecuencia de este hecho, entre más alta sea la temperatura más poroso es el depósito y más baja la eficiencia de la corriente catódica debido a que una parte de la corriente que debería usarse en la reacción de reducción de Ni se usa en la REH.

En el rango de valores estudiado al aplicar la técnica PRC, el tiempo anódico fue el único parámetro pulsante que afectó de manera significativa el espesor de los recubrimientos de níquel, se estableció que el t_a debe corresponder al 10% del t_{on} ya que a porcentajes superiores ocurre una alta disolución del depósito al invertir la polaridad. Para esta técnica se observó una gran dependencia para el sobreepesor y la porosidad de la concentración de aditivos, aspecto que la ubica en desventaja frente a la técnica PIC.

Los resultados de AFM indican que la morfología de las probetas depositadas con DC es irregular, estos recubrimientos están compuestos por granos gruesos y de baja compactación. Por el contrario, la estructura de los depósitos obtenidos con PIC y PRC es del tipo grano fino, lo que le confiere más uniformidad y brillo. La disminución en el tamaño de grano se debe a las altas densidades de corriente instantáneas que se alcanzan al inicio de cada tiempo catódico. La técnica que genera las densidades de corriente más altas es la de PIC y fue la que presentó el tamaño de grano más fino y con menor rugosidad bajo las condiciones estudiadas.

La función de los aditivos en el baño electrolítico es mejorar la propiedades de los depósitos con base en la modificación de la cinética de las dos reacciones más importantes que ocurren durante el proceso de electrodeposición: la reducción de níquel y la evolución de hidrógeno, favoreciendo la primera y adsorbiéndose sobre la superficie del electrodo de cobre antes que el hidrógeno.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Andersen, J., Bech – Nielsen, G., Moller, P. Pulse plating on gold surfaces studied by in situ scanning tunneling microscopy. *Surface and Coating Technology* 67 (1994) 151.
- (2) Ashassi – Sorkhabi, H., Hagrah, A., Parvini-Ahmadi, N., Manzoori, J. Zinc – Nickel alloys coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. *Surface and Coatings Technology* 140 (2001) 278.
- (3) Bahrololoom, M. E., Sani, R. The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel – alumina composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 192 (2005) 154.
- (4) Bai, A., Chi-Chang, H. Iron – cobalt – nickel nanowires deposited by means of cyclic voltammetry and pulse reverse electroplating. *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 78.
- (5) Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and application.* John Wiley & sons, 1994.
- (6) Blum, W., Hogaboom, G. *Galvanotecnia y galvanoplastia.* Editorial continental S.A. México, 1984.
- (7) Carlos, I. A., Oliveira, E. M., Finazzi, G. A. Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on nickel film morphology. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5978.

- (8) Chi - Chang, H., Allen, B. Composition controlling of Co – Ni and Fe –Co alloys using pulse –reverse electroplating through means of experimental strategies . *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1335.
- (9) Choi, Y., Kim, M., Kwon, S. C. Characterization of chrome layer formed by pulse plating. *Surface and Coatings Technology* 169 – 170 (2003) 81.
- (10) Di Bari, George. Nickel plating. International Nickel Inc, Saddle Brook, N. J. 2000.
- (11) Dini, J. W. Electrodeposition. The materials science of coatings and substrates. Noyes Publications, 1992.
- (12) Duva, Robert. Pulse plating. Consultant Catholyte Inc. 1998.
- (13) Ett, G., Pessine, E. Pulse current plating of TiB₂ in molten fluoride. *Acta Electrochimica*, 44 (1999) 2589.
- (14) Forker, W. Cinética electroquímica. EUDEBA Editorial universitaria de Buenos Aires, 1971.
- (15) Hu, Chi – Chang, Wu, Chi – Ming. Effects of deposition modes on the microstructure of copper deposits from an acidic sulfate bath. *Surface and Coatings Technology* 176 (2003) 75.
- (16) Hunter, W., Box, G. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. Editorial Reverté S. A., 1993.
- (17) Jenkins, F: A. Fundamentals of optics 4th edition. Mc Graw Hill, 1976.

- (18) Jiang, Y. F., Zhai, C. Q., Liu, L. F. Zn – Ni alloy coatings pulse plated on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* 191 (2005) 393.
- (19) Jing-Yin, F., Wilcox, G.D. Electrodeposition of Zn–Co alloys with pulse containing reverse current. *Electrochimica Acta* 51 (2004) 1.
- (20) Jugovic, B., Stevanovic, J., Maksimovic, M. Electrochemically deposited Ni +WC composite coatings obtained under constant and pulsating current regimes. *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 175
- (21) Kim, W., Weil, R. Property enhancement of nickel electrodeposits by anodic current pulses. *Surface and Coatings Technology* 31 (1987) 143.
- (22) Landolt, D., Bradley, P.E., Janossy, B. Pulse plating of cobalt – iron – copper alloys. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 137.
- (23) Landolt, D., Marlot, A. Microstructure and composition of pulse plated metals and alloys. *Surface and Coatings Technology* 169 – 170 (2003) 8.
- (24) Landolt, D., Roy, S. Determination of the practical range of parameters during reverse pulse current plating. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 299.
- (25) Landolt, D., Ruffoni, A. Pulse plating of Au – Cu – Cd alloys –I Experiments under controlled mass transport conditions. *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1273.
- (26) Landolt, D., Ruffoni, A. Pulse plating of Au – Cu – Cd alloys –II Theoretical modelling of alloy composition. *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1281.

- (27) Leinartas, K., Bikulcius, G. Virbalytè D. Deposition of Zn – Co by constant and pulsed current. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 89.
- (28) Mandich, N. V. Pulse and pulse reverse electroplating. *Metal Finishing* 96 (1998) 375.
- (29) Maroto, A. El análisis de la varianza (ANOVA). Grupo de Quimiometría y Cualimetría Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 1998.
- (30) Misra, V. N., Mohanty, U. S., Tripathy, B. C. Effect of pyridine and picolines on the electrocrystallisation of nickel from sulphate solutions. *Surface and Coatings Technology* 197 (2005) 247.
- (31) Müller, C., Sarret, M., Andreu, T. Zn-Mn alloys obtained using pulse, reverse and superimposed current modulations. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2397.
- (32) Newman, J. *Electrochemical systems*. Prentice Hall, 1991.
- (33) Pagotto, O., Alvarenga, C., Ballester, M. Zn – Ni alloy deposits by continuous and pulse electrodeposition processes. *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 10.
- (34) Paunovic, M., Schlesinger, M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & sons, 1998.
- (35) Penny, T., Chun-Kuo, W., Chi – Chang, Hu. Compositional effects on the physical properties of iron – nickel deposits prepared by means of pulse reverse electroplating. *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 275.

- (36) Pesic, B., Grujicic, D. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanism on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2678.
- (37) Qu, N.S., Zhu, D., Chan, K.C., Lei, W. N. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density. *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 123.
- (38) Ramírez, S., Joya, Y. Caracterización y mejoramiento del proceso de Electrodeposición de metales usado actualmente en la Empresa FANTAXIAS Ltda. Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2005.
- (39) Rius, X., Ferré, J. Introducción al diseño estadístico de experimentos. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 1999.
- (40) Rozo, D., Chaparro, S. Obtención de electro recubrimientos de cobre, latón y níquel mediante la técnica de corriente pulsante inversa. Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2006.
- (41) Santos, L., Correia, R., Delfín da costa, L. Estudo dos efeitos de corrente de pulso sobre o eletrorefino da prata. Ministério das minas e energia – Centro de tecnologia mineral CETEM, Brasilia 1980.
- (42) Sherik, A. M., Erb, U., Page, J. Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) 70.
- (43) Sobral, L. G. S. Rotating disk technique applied to an environmentally sound extraction metallurgy. CETEM – UIS, 1995.

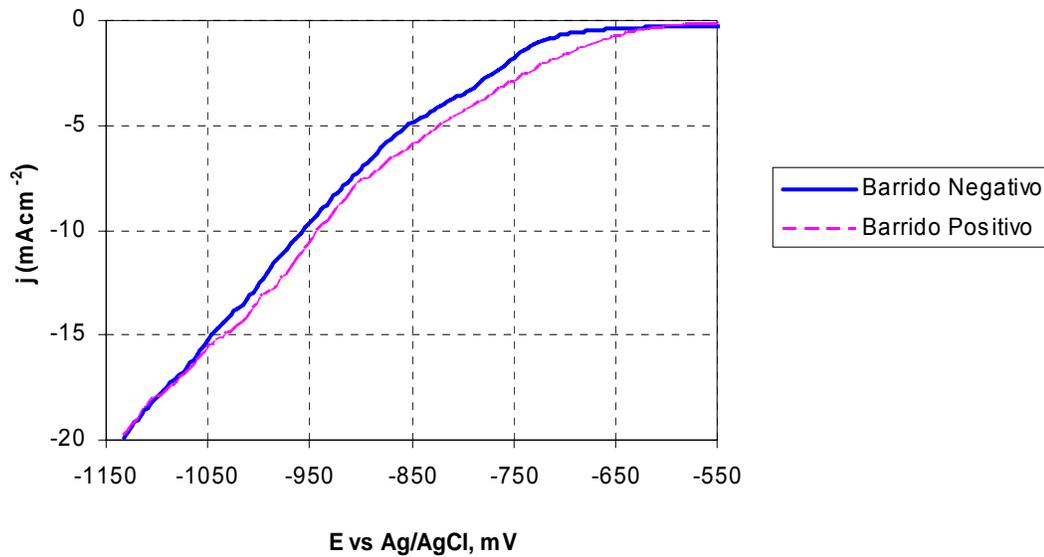
- (44) Su – Moon, P., Byoung – Yong, Ch. Relative contributions of Ni^{2+} and Zn^{2+} reduction currents to anomalous electrodeposition of Zn –Ni alloys. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) C786.
- (45) Tang, P. T., Watanabe, T., Andersen, J.E.T. Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallization control. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 347.
- (46) Tsai, W.C., Wn, C.C., Wang, Y.Y. Mechanism of copper electrodeposition by pulse current and its relation to current efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 1371.
- (47) Valizadeh, S., Svedberg, E. B., Leisner, P. Electrodeposition of compositionally modulated Au/Co alloy layers. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 97.
- (48) Vittori, A., Chatelut, M., Azzag, M. Electrodeposition of copper and nickel on InBi alloy electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 699.
- (49) Wong, K. P., Chan, K. C., Yue, T. M. A study of hardness and grain size in pulse current electroforming of nickel using different shaped waveforms. *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 25.
- (50) Yin, K-M., Jan, S-L. Current pulse plating of nickel – iron alloys on rotating disk electrodes. *Surface and Coatings Technology* 79 (1996) 252.
- (51) Yin, K-M., Jan, S-L., Lee, C-C. Current pulse with reverse plating of nickel – iron alloys in sulphate bath. *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) 219.

(52) Youssef, Kh., Koch, C.C., Fedkiw, P.S. Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse current deposition. *Corrosion Science* 46 (2004) 51 –64.

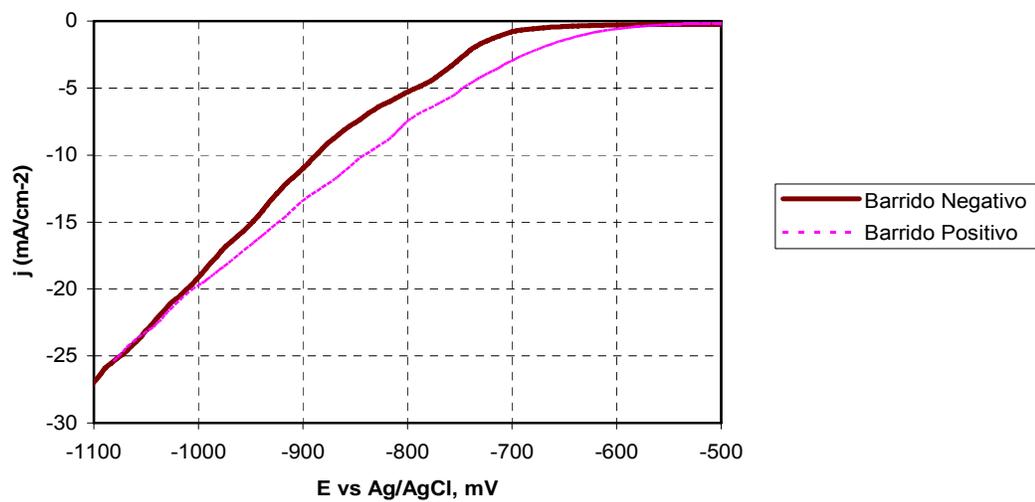
(53) <http://www.iams.org/P2IRIS/metalfinish/1383-t.htm>

7. ANEXO A

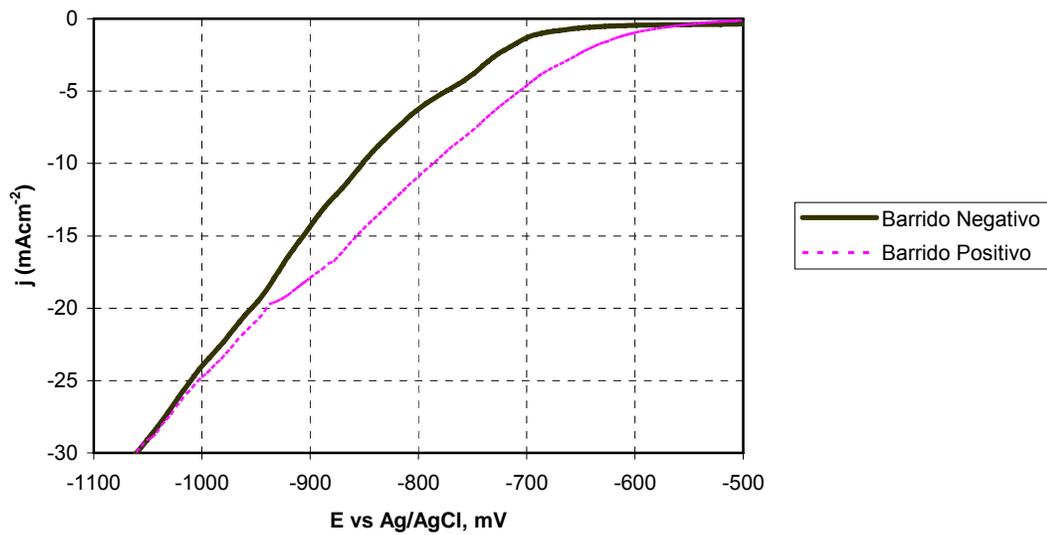
La figura 44 (a –d) corresponde a los voltagramas cíclicos de la reducción del níquel en un electrolito tipo Watts, medidos a diferentes temperaturas.



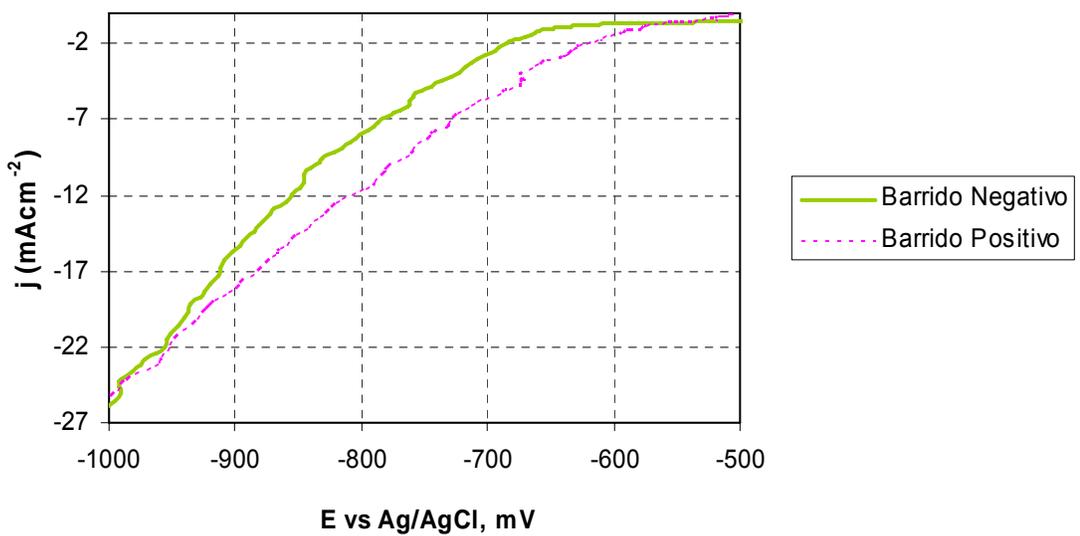
(A) 40°C



(B) 50°C



(C) 60°C



(D) 70°C

Figura 44. Detalle de la voltametría cíclica para la electrodeposición de Níquel en electrolitos tipo Watts a diferentes temperaturas.