

**OBTENCIÓN DE ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE COBRE, LATÓN Y NÍQUEL
MEDIANTE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE INVERSA**

**SARA MARCELA CHAPARRO ROJAS
DIANA PATRICIA ROZO SAAVEDRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

**OBTENCIÓN DE ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE COBRE, LATÓN Y NÍQUEL
MEDIANTE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE INVERSA**

**SARA MARCELA CHAPARRO ROJAS
DIANA PATRICIA ROZO SAAVEDRA**

**Trabajo de investigación para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director: DIONISIO LAVERDE CATAÑO
Profesor UIS**

**Co – Director: JHON WILVER GUERRERO
Ingeniero Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

DEDICATORIA

A *Mi querido Padre, que en paz descanse: Le dedico este logro, quien luchó con todas sus fuerzas durante toda su vida por realizar nuestros sueños, y a quien no le alcanzó el tiempo para ver el fruto de sus esfuerzos.*

DIANA PATRICIA ROZO

DEDICATORIA

*Dios por ser quien ilumina
mi camino.*

A *Mis padres, por su amor y
por dedicar su vida para
hacer de mi una mejor
persona cada día.*

*Edgar, por ser parte importante
en el logro de mi meta
profesional. Gracias por haber
sido mi fuente de inspiración y
motivación.*

*A todas las personas que han
creído en mi...*

SARA MARCELA CHAPARRO ROJAS

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento:

Al profesor Dionisio Laverde Cataño, por su acertada dirección.

Al ingeniero John Wilver Guerrero, por su valiosa colaboración.

Al ingeniero Eduardo Niño, al líder de la sección de galvanica Pedro Blanco y al grupo de trabajadores de la empresa FANTAXÍAS Ltda., por su valiosa contribución en la realización de este proyecto.

A todo el personal del grupo de investigaciones de Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente.

Al personal de los laboratorios de la Facultad de ingenierías Físico-Químicas, por su gran apoyo.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	4
2.1 Descripción del proceso de electrodeposición.....	4
2.1.1 Caracterización del metal base y ánodos de trabajo	7
2.1.2 Pulido.....	8
2.1.3 Limpieza con ultrasonido	9
2.1.4 Desengrase electrolítico	9
2.1.5 Decapado y neutralizado	9
2.1.6 Electrolito de cobre	9
2.1.7 Electrolito de latón	10
2.1.8 Electrolito de Níquel.....	10
2.1.9 Enjuagues.....	11
2.1.10. Secado.....	11
2.2 Metodología para el seguimiento y control de parámetros del proceso...	12
2.3 Ensayos preliminares	12
2.3.1 Determinación de los parámetros de pulso.....	13
2.4 Caracterización de los baños electrolíticos.....	13
2.5 Evaluación de las propiedades de los electro recubrimientos	13
2.5.1 Determinación del espesor de los electro recubrimientos.....	14
2.5.2 Determinación del tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos	14
2.5.3 Determinación de la composición química de los recubrimientos.....	14
2.5.4. Determinación de microdureza en los electro recubrimientos de níquel	14
2.5.5 Determinación del brillo de los electro recubrimientos de níquel	15
2.6 Metodología para analizar la disminución de abrillantante en el baño de níquel.	15

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	16
3.1 Electrolito de Cobre	16
3.1.1 Medición de las propiedades físicas y estructurales de los electro recubrimientos obtenidos con corriente pulsante inversa	20
3.1.1.1 Determinación del tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos.....	20
3.1.2 Determinación de la composición química de los recubrimientos.....	21
3.2 Electrolito de Níquel	22
3.2.1 Obtención de los electro recubrimientos de níquel	22
3.2.2 Medición de las propiedades físicas y estructurales de los electro recubrimientos	27
3.2.2.1 Determinación de la rugosidad y tamaño de grano en los electro recubrimientos de níquel.....	27
3.2.3 Determinación de la composición química de los recubrimientos.....	28
3.2.4 Determinación de microdureza en los electro recubrimientos de níquel	28
3.3 Electrolito de Latón.....	29
4. CONCLUSIONES	35
5. BIBLIOGRAFÍA.....	36
6. ANEXOS.....	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Montaje a escala laboratorio de los procesos de electro deposición.	4
Figura 2.3. Probeta utilizada en los ensayos de electrodeposición.....	6
Figura 2.4. Rectificador de corriente	7
Figura 2.5. Diagrama del proceso de la empresa Fantaxías Ltda.....	11
Figura 2.6. Diagrama de seguimiento y control de parámetros	12
Figura 3.1. Variación del espesor con la variación del V_{anod}	16
Figura 3.2. Variación del espesor con el tiempo catódico.....	17
Figura 3.3. Influencia del voltaje anódico a $t_{cat} = 50$ ms y $t_{anod} = 10$ ms.....	18
Figura 3.4. Influencia del voltaje anódico a $t_{cat} = 100$ ms y $t_{anod} = 200$ ms	19
Figura 3.5. Influencia del tiempo catódico a $V_{anod} = 4V$ y $V_{cat} = 10V$	19
Figura 3.6. Topografía del recubrimiento de cobre obtenido con corriente pulsante inversa.	20
Figura 3.7. Fotografía del recubrimiento de cobre obtenida por SEM. (a). Corriente directa (b). Corriente pulsante inversa.	21
Figura 3.8. Microanálisis recubrimiento de cobre.....	21
Figura 3.9. Comportamiento de la onda de corriente obtenida durante el recubrimiento de níquel	22
Figura 3.10. Variación del espesor de níquel con el voltaje anódico.	23
Figura 3.11. Variación del espesor del recubrimiento de níquel con el ciclo de carga.....	23
Figura 3.12. Topografía del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante inversa.....	27
Figura 3.13. Espectro de composición química del recubrimiento de níquel	28
Figura 3.14. Datos de potencia durante las pruebas de diseño experimental.	32
Figura D1. Fotografía del equipo medidor de brillo	45
Figura D2. Esquema del montaje del equipo medidor de brillo.....	46
Figura E1. Sección de galvánica.....	48

Figura E2. Baño electrolítico de níquel	48
Figura E3. Tambor de proceso	49
Figura E4. Desengrase con ultrasonido	49
Figura E5. Horno de la sección de microfundición	50
Figura E6. Sección de moldes	50
Figura E7. Máquina Harper de la sección de pulido	51
Figura E8. Máquinas vibradoras de la sección de pulido	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Especificaciones del montaje a escala de laboratorio.....	5
Tabla 2.2. Características de los tambores.....	5
Tabla 2.3. Caracterización química del metal base (zamak)	7
Tabla 2.4. Caracterización química de los ánodos utilizados	8
Tabla 2.5. Condiciones empleadas para la electrodeposición de cobre	9
Tabla 2.6. Condiciones empleadas para la electrodeposición de latón	10
Tabla 2.7. Condiciones empleadas para la electrodeposición de Níquel.....	10
Tabla 3.1. Condiciones de operación ensayos preliminares electro recubrimientos de cobre.....	16
Tabla 3.2. Variables establecidas para el diseño experimental	17
Tabla 3.3. Condiciones ensayos preliminares para los electro recubrimientos de níquel.....	22
Tabla 3.4. Resultados obtenidos para cada una de las variables establecidas en el diseño de experimentos.....	24
Tabla 3.5. Seguimiento de las condiciones en el electrolito.....	24
Tabla 3.6. Resultados obtenidos para cada una de las pruebas establecidas variando el t_{anod}	26
Tabla 3.7. Mediciones de microdureza en las los recubrimientos del diseño experimental	29
Tabla 3.8. Condiciones preliminares de operación	29
Tabla 3.9. Resultados obtenidos del diseño preliminares de Latón.....	30
Tabla 3.10. Condiciones de operación de pruebas de diseño experimental de latón.....	30
Tabla 3.11. Resultados de las pruebas de diseño experimental de Latón.....	31
Tabla 3.12. Escala cualitativa-cuantitativa de brillo para recubrimientos de níquel.....	33
Tabla 3.13. Resultados de las pruebas de reducción de abrillantante.....	33
Tabla 3.14. Resultados de las pruebas finales de la disminución de abrillantante.....	34

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Preparación de los baños electrolíticos de cobre, níquel y latón.....	37
Anexo B. Procedimiento para la electrodeposición en tambor.....	39
Anexo C. Análisis volumétricos de los baños electrolíticos.....	40
Anexo D. Funcionamiento del equipo de brillo.....	45
Anexo E. Fotografías de las diferentes secciones y equipos que conforman la empresa FANTAXÍAS LTDA.	48

RESUMEN

TITULO*: OBTENCIÓN DE ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE COBRE, LATÓN Y NÍQUEL MEDIANTE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE INVERSA*.

Autores: Chaparro Rojas, Sara Marcela
Rozo Saavedra, Diana Patricia**

Palabras claves: **Baño electrolítico, electro recubrimiento, corriente pulsante inversa, cobre, latón, níquel, espesor, aditivos.**

Descripción:

La técnica de corriente pulsante inversa es una nueva tecnología de electrodeposición que permite mejorar algunas propiedades del recubrimiento metálico tales como homogeneidad, dureza, porosidad y brillo, ésto comparado con la técnica de corriente directa, que ha sido utilizada durante mucho tiempo y ha sido la solución para recubrir y proteger diferentes tipos de piezas metálicas. La empresa Fantaxias Ltda., ha utilizado esta técnica desde sus comienzos y le ha ocasionado diversos problemas en la calidad de las piezas originándole sobrecostos y rechazo de piezas fuera de especificaciones en el proceso de control de calidad.

Durante este proyecto se desarrolló una etapa investigativa a nivel de laboratorio donde se obtuvieron electro recubrimientos de cobre, latón y níquel utilizando un montaje a pequeña escala tomado del proceso de electrodeposición de la empresa. La etapa investigativa se llevó a cabo en tres fases. Inicialmente se realizaron pruebas preliminares y pruebas de diseño experimental, en donde se llevó un seguimiento de las propiedades de los baños electrolíticos como temperatura, densidad y pH, posteriormente se realizaron mediciones y análisis de las propiedades de los recubrimientos (espesor, dureza, rugosidad, tamaño de grano) y finalmente se efectuó un estudio del abrillantante en el baño de níquel, con el objetivo de minimizar su consumo. Como resultado del proceso de investigación se llegaron a unas condiciones apropiadas de electrodeposición de los diferentes recubrimientos de cobre, latón y níquel.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías FísicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dionisio Laverde Cataño. Codirector: Jhon Wilver Guerrero Quintero.

SUMMARY

TITLE: **COPPER, BRASS AND NICKEL ELECTRODEPOSITS USING PRC TECHNIQUE***.

Authors: Chaparro Rojas, Sara Marcela
Rozo Saavedra, Diana Patricia**

Keywords: Electrolytic bath, electroplating, reverse pulse current, copper, brass, nickel, thickness, additives.

Description:

The technique of reverse pulse current is a new technology of electroplating that allows to improve some properties of the metallic deposits such as homogeneity, hardness, porosity and brightness, compared to DC technique that has been used during long time and has been the solution for plating and protecting metallic pieces. The company Fantaxías Ltda. has used this technique since its beginning, and this technique has caused several quality problems in their production line causing overcosts and pieces outside specifications in the process of quality control.

During this project an investigative stage was developed at laboratory level obtaining copper, nickel and brass deposits using a small scale montage simulating the electrodeposition process of the company. The investigative stage was carried out in three stages. Initially, preliminary tests and experimental designs were made tracking properties of electrolytic baths such temperature, density and pH; later, were made measurement and analysis of the properties of deposits (thickness, hardness, roughness, grain size). Finally, was carried out a study of brighteners over the nickel bath, with de purpose to minimize their consumption. As a result of the research process optimal conditions of electrodeposition were obtained in the different deposits (copper, nickel and brass).

* Degree Project

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemistry Engineering. Director: Dionisio Laverde Cataño, Codirector: Jhon Wilver Guerrero Quintero.

1. INTRODUCCIÓN

Fantaxías Ltda., es una empresa líder en el sector metalmecánico en Santander cuya actividad principal consiste en el electro recubrimiento metálico de herrajes y hebillas para su posterior comercialización, mediante el empleo de la técnica de corriente directa, la cual es la más conocida y utilizada en los últimos tiempos. La empresa como estrategia de competitividad ha implementado el mejoramiento continuo en sus procesos, y por tal motivo ha desarrollado un proyecto en colaboración con Colciencias, del cual forma parte el presente trabajo de investigación, y que tiene como objetivo evaluar posibles mejoras en el proceso galvánico utilizando otras técnicas de electrodeposición. Esta empresa en su proceso actual presenta dificultades que son propias del uso de la técnica de corriente directa, tales como: heterogeneidad del depósito, recubrimientos con altas porosidades y deficiencias en el acabado superficial, entre otros, y como consecuencia de éstos inconvenientes, la empresa afronta sobrecostos debido al doble proceso a que se someten las piezas rechazadas en el control de calidad.

Para solucionar la problemática anteriormente descrita se planteó la necesidad de estudiar la técnica de corriente pulsante inversa (PRC), con el fin de evaluar la viabilidad para su implementación dentro del proceso en la empresa Fantaxías Ltda. La electrodeposición de metales con corriente pulsante inversa, ha sido usada en la industria para mejorar la microestructura y las propiedades de los depósitos, demostrando ser una muy buena alternativa para la electrodeposición metálica¹.

El electro recubrimiento con corriente pulsante inversa es una técnica estándar, donde la corriente directa estacionaria es reemplazada por sus formas moduladas

¹ D. Landolt, S. Roy, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 299-307.

(no estacionarias). Estas configuraciones de onda se han podido programar fácilmente tras la llegada de equipos electrónicos y microprocesadores de control modernos que han permitido gran flexibilidad en la programación de ondas complejas. Las formas de onda pueden ser divididas en dos grupos principalmente²:

Pulsos unipolares: Todos los pulsos son en una dirección

Pulsos bipolares: Pulsos mixtos: anódicos y catódicos

En la Figura 1.1. se pueden observar los diferentes tipos de forma de onda.

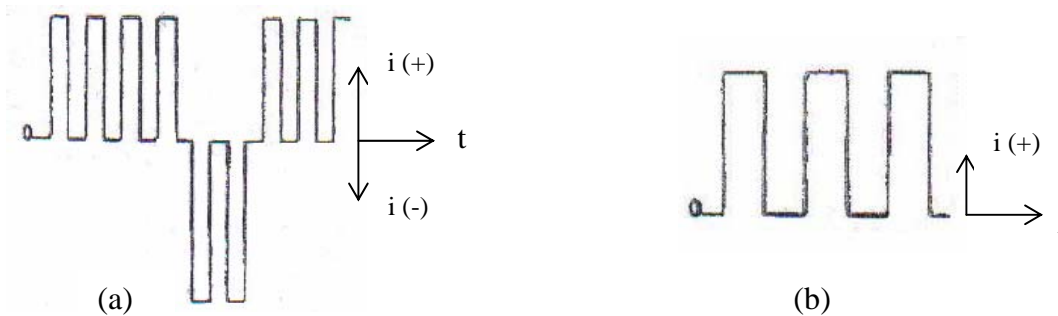


Figura 1.1. (a) Bipolar pulsante inversa (b) Unipolar pulsante

Hay muchas variantes de estos pulsos, sin embargo, la complejidad de la forma de onda incrementa el número de variables, por lo cual, se hace más difícil de entender como una forma de onda particular afecta el proceso de electrodeposición.

La corriente pulsante inversa está caracterizada por los parámetros cuando ocurre la deposición del metal: tiempo catódico (t_{cat}) y voltaje catódico (V_{cat}); y los parámetros de disolución del metal: tiempo anódico (t_{anod}) y voltaje anódico (V_{anod}). En cada periodo total de deposición con corriente pulsante inversa, una capa de metal de un determinado espesor es depositado sobre la superficie de las piezas, y durante el tiempo anódico parte de la capa depositada es disuelta. Esta

² N.V. Mandich, Metal Finishing. 100 (2002) 359-364.

disolución, afecta la homogeneidad del recubrimiento, produciendo una disminución del sobre espesor en los bordes. Adicionalmente, otro parámetro que se encuentra en la aplicación de la técnica de corriente pulsante inversa es el ciclo de carga ($\theta = T_{\text{cat}}/(T_{\text{cat}} + T_{\text{anod}})$), el cual influye en los mecanismos de electrocristalización e interfieren con el proceso de adsorción - desorción que ocurre sobre la superficie metálica³.

Una característica especial de la inversión de la corriente es que durante la electrodeposición del metal la polaridad cambia automáticamente y la duración de la corriente inversa (anódica) es normalmente una pequeña fracción por debajo de la duración de la corriente catódica.

El electro recubrimiento con corriente pulsante inversa ofrece varias ventajas sobre el electro recubrimiento con corriente directa, incluyendo mejoras en: la homogeneidad, la brillantez, la dureza y la ductilidad.

Existen métodos para mejorar la superficie del recubrimiento metálico; puede ser mediante el uso de aditivos en el baño, o por medio de la técnica de corriente pulsante inversa; sin embargo, con la adición de aditivos se hace difícil mantener constante su concentración a lo largo de todo el proceso, por lo tanto la calidad del depósito se afecta con el tiempo y por consiguiente, se prefiere la técnica de corriente pulsante inversa.

³ K.C. Chan, N.S. Qu, and D.Zhu, Surf. Coat. Technol. 99 (1998) 69-73.

2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las diferentes etapas en las que se desarrolló el proyecto de investigación. Para la realización de las pruebas experimentales se utilizó un montaje a escala de laboratorio como réplica del proceso industrial empleado en la empresa Fantaxias Ltda., el cual hizo parte del macro proyecto y fue adaptado para utilizar la técnica de corriente pulsante inversa. Se realizaron una serie de ensayos con el objeto de analizar la influencia de los diferentes parámetros de operación sobre las propiedades físicas y mecánicas de los electrolitos y los electro recubrimientos.

2.1 Descripción del proceso de electrodeposición

En la Figura 2.1. se observa el montaje empleado para el desarrollo experimental.

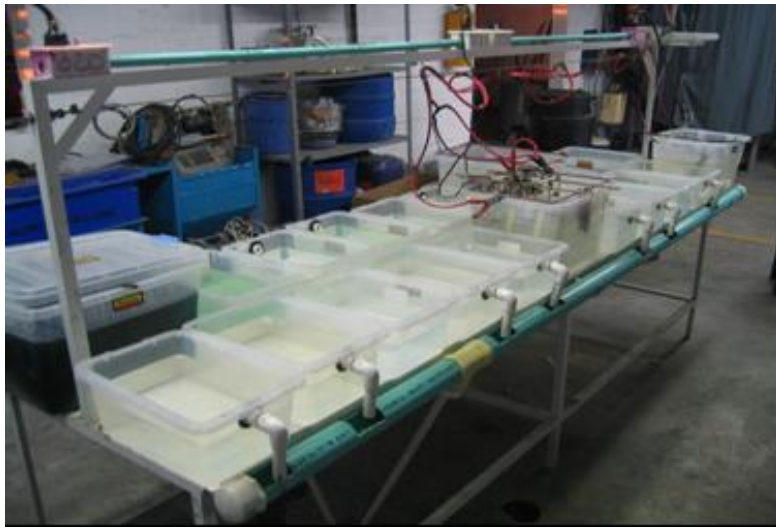


Figura 2.1. Montaje a escala laboratorio de los procesos de electro deposición.

En la Tabla 2.1. se pueden observar algunas especificaciones del montaje utilizado.

Tabla 2.1. Especificaciones del montaje a escala de laboratorio

Elemento	Cantidad	Especificación	Descripción
Cubas	4	Capacidad 16 litros	Baños electrolíticos
Cubas	17	Capacidad 5 litros	Baño desengrase, enjuagues, pasivado, neutralizado, etc.
Ánodos	6	Área 30 cm ²	Ánodos de cobre, latón y níquel
Probetas		Diámetro: 1.45 cm Espesor: 1.5 mm	Circulares y convexas fabricadas en aleación zamak.
Rectificador	1		Diseñado con 25 A de salida para ciclo continuo tanto en la fuente positiva como en la fuente negativa, y una alimentación monofásica de 120 VAC y una potencia total de 1000 VA.
Desagües	2		2 tubos laterales con salida al sifón
Tomas de corriente	5	3 tomas de 220 V 2 tomas de 110 V	

Tabla 2.2. Características de los tambores

Dimensiones	Descripción
Arista 4 cm Longitud 13.5 cm Diámetro 5 cm	Forma de cilindro hexagonal. Material acrílico con perforaciones uniformemente distribuidas en su superficie. Motor de 1/8 de HP 7-12 V de DC. Capacidad de carga: 300 gramos

Para obtener los electro recubrimientos se emplearon dos tambores giratorios con capacidad de carga de 300 g. En la Figura 2.2., se presenta una fotografía del tambor y en la Tabla 2.2., se presentan las características de éste.

Figura 2.2. Tambor empleado en los procesos de electrodeposición



Como probetas de trabajo se emplearon probetas circulares y convexas de aleación zamak de 1.45 cm. de diámetro y 1.5 mm de espesor, adecuadas para facilitar su posterior esmerilado y pulido como etapa de preparación para realizar los electro recubrimientos. En la Figura 2.3. se presenta un esquema de las probetas diseñadas para los ensayos.

Figura 2.3. Probeta utilizada en los ensayos de electrodeposición



Además se manejó un rectificador de corriente para la realización de los ensayos con corriente pulsante inversa, las especificaciones de este equipo fueron descritas anteriormente. En la Figura 2.4. se presenta una fotografía del rectificador utilizado.

Figura 2.4. Rectificador de corriente



2.1.1 Caracterización del metal base y ánodos de trabajo. En primera instancia se realizó la caracterización del sustrato de trabajo. La caracterización se llevó a cabo empleando una microsonda de análisis EDS, acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) LEO ELECTRÓN MICROSCOPY 430. En la Tabla 2.3. se presentan la caracterización química de la aleación analizada.

Tabla 2.3. Caracterización química del metal base (zamak)

Elemento	Porcentaje en peso
O ₂	9.1
Zn	69.0
Al	19.4
Cu	2.5

Los ánodos consumibles utilizados para cada uno de los electro recubrimientos, fueron caracterizados mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EEA), con previa disolución ácida, con el fin de determinar la cantidad de metal de interés y la presencia de otros elementos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Caracterización química de los ánodos utilizados

TIPO DE ÁNODOS					
Cobre		Latón		Níquel	
% Cu	99.98	% Cu	61.05	%Ni	99.97
				Cu*	10
% Zn	0.01	% Zn	38.77	Co*	3
				Fe*	30
% Ag	<0.0010	% Ag	<0.0010	Pb*	1
				Zn*	5
% Fe	<0.0020	% Fe	0.18	C*	50
				P*	2
% Pb	<0.009	% Pb	<0.009	S*	5

*Concentraciones máximas admisibles en ppm.

Vale la pena mencionar que en todos los casos se trabajó con ánodos de pureza apropiada, lo cual garantizó que la reposición de metal al baño se controlaba de manera precisa y confiable.

A continuación se describen brevemente las etapas que se siguieron para la obtención de cada uno de los electro recubrimientos estudiados⁴:

2.1.2 Pulido. El pulido de las piezas se realizó en forma manual con limas y lijas esmeril, y de forma mecánica con vibradoras, para lograr un acabado liso y brillante de las piezas de zamak.

⁴ Manual de procedimientos de la sección de galvanizado, Sistema de gestión de calidad de la Empresa FANTAXÍAS Ltda.

2.1.3 Limpieza con ultrasonido. La limpieza con ultrasonido se efectuó en un equipo ultrasónico. Se empleó un producto desengrasante comercial con una concentración de 30 – 50 g/L y se operó a una temperatura de 50 – 60°C por un tiempo aproximado de dos minutos.

2.1.4 Desengrase electrolítico. La solución acuosa contenía un desengrasante comercial, el cual se trabajó a una concentración aproximada de 70 g/l, un pH de 12, una densidad de 5 °B, temperatura entre 60 - 65 °C y un voltaje de 10V por un tiempo aproximado de 2.5 minutos.

2.1.5 Decapado y neutralizado. Para esta etapa se utilizaron soluciones con ácido sulfúrico al 5%.

2.1.6 Electrolito de cobre. La electrodeposición del cobre metálico se realizó en baños alcalino - cianurados de cobre. En la Tabla 2.5. se muestran las condiciones empleadas del baño para la electrodeposición de cobre.

Tabla 2.5. Condiciones empleadas para la electrodeposición de cobre

CuCN (g/l)	42
NaCN (g/l)	56
Sal de Rochelle (g/l)	45
Abrillantante (cm³/l)	12
Carbonatos (g/l)	25
Ánodos	Cu electrolítico
pH	11
Temperatura (°C)	35
Densidad (°B)	10
Tiempo de proceso(min)	45

2.1.7 Electrolito de latón. La electrodeposición de latón se realizó en baños alcalino - cianurados de cobre y zinc. En la Tabla 2.6. se pueden observar las condiciones empleadas para la electrodeposición de latón

Tabla 2.6. Condiciones empleadas para la electrodeposición de latón

pH	11
Temperatura (°C)	Ambiente
Densidad (°B)	9 – 10
Tiempo (min)	90
NaCN (g/l)	50
CuCN (g/l)	30
Zn(CN)₂ (g/l)	13
Solución activadora (cm³/l)	2

2.1.8. Electrolito de Níquel. La electrodeposición de níquel se realizó en baños ácidos tipo sulfato. En la Tabla 2.7. se muestran las condiciones del baño empleadas para la electrodeposición de Níquel.

Tabla 2.7. Condiciones empleadas para la electrodeposición de Níquel.

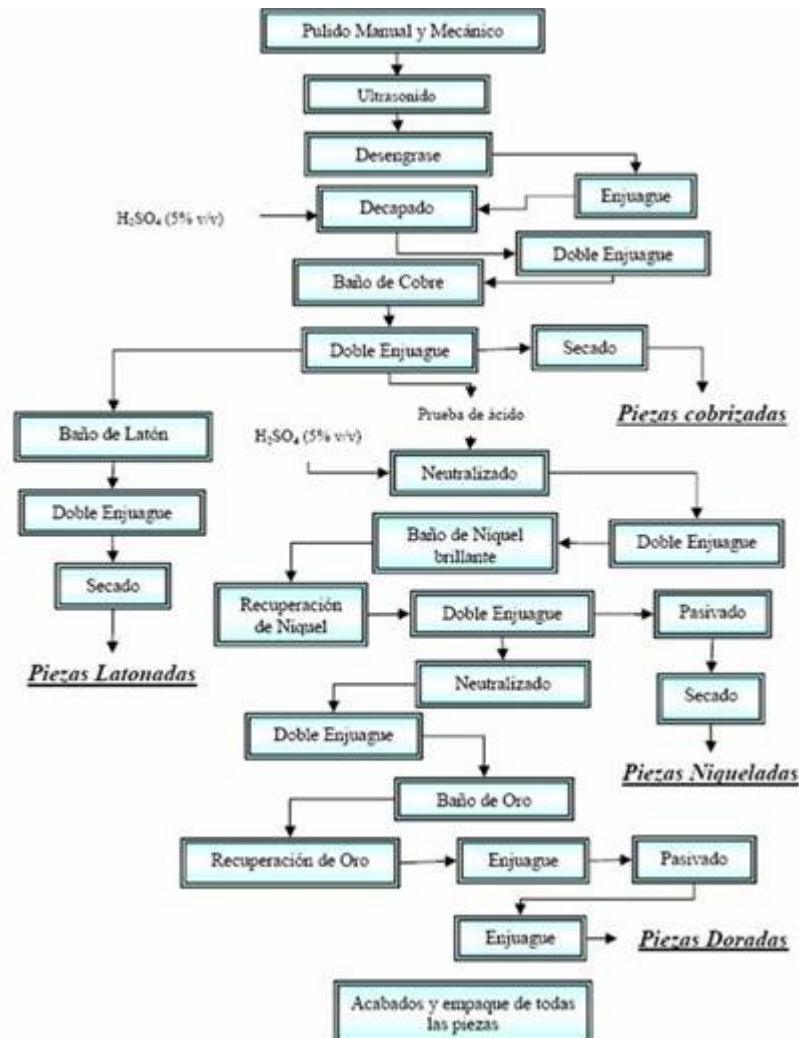
pH	4.2
Temperatura (°C)	65
Densidad (°B)	25
Tiempo de proceso(min)	75
NiSO₄.6H₂O (g/l)	300
NiCl₂.6H₂O (g/l)	75
H₃BO₃ (g/l)	50
Base (cm³/l)	40
Abrillantante (cm³/l)	2.5
Antiporo (cm³/l)	7

2.1.9. Enjuagues. Se realizaron enjuagues con agua limpia para evitar la contaminación de los demás baños. Los enjuagues sencillos se realizaron por un tiempo de un minuto y los dobles durante dos minutos.

2.1.10. Secado. Las piezas electrodepositadas se secaron para eliminar agua residual proveniente de los enjuagues y evitar manchas en las probetas finales. El tiempo de secado fue de cinco minutos, en un secador rotatorio centrífugo.

En la figura 2.5 se muestra el diagrama de proceso de la empresa Fantaxías Ltda.

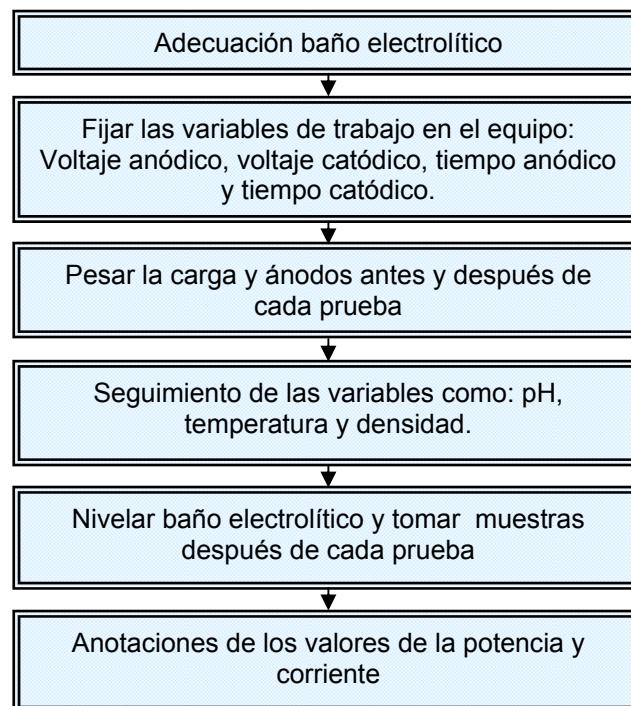
Figura 2.5. Diagrama del proceso de la empresa Fantaxías Ltda.



2.2 Metodología para el seguimiento y control de parámetros del proceso

Dentro del estudio experimental de los baños electrolíticos de cobre, latón y níquel, utilizando la técnica de corriente pulsante inversa, se realizó un seguimiento y control de los parámetros y variables del proceso descrito en la Figura 2.6.

Figura 2.6. Diagrama de seguimiento y control de parámetros



2.3 Ensayos preliminares

En primer lugar, se hizo necesaria la realización de un estudio teórico – práctico con el fin de determinar aquellas variables que serían objeto de estudio en las experiencias realizadas en cada uno de los electrolitos de cobre, latón y níquel. A su vez, y debido a que no se contaba con referencias precisas sobre los valores

en que debían oscilar los parámetros de pulso para los electro recubrimientos obtenidos con la técnica de tambor rotatorio, se diseñaron y ejecutaron una serie de ensayos preliminares con el fin de determinar el rango de variación de los parámetros involucrados.

2.3.1 Determinación de los parámetros de pulso.

Se realizó la determinación de los voltajes de deposición (V_{cat}), los voltajes de disolución (V_{anod}), los tiempos de encendido o tiempos en los que ocurre la deposición del metal (t_{cat}), los tiempos de disolución del metal depositado (t_{anod}) y el ciclo de carga [$\theta = t_{cat} / (t_{cat} + t_{anod})$].

2.4 Caracterización de los baños electrolíticos

Para la caracterización de cada uno de los baños electrolíticos se determinó el consumo de los reactivos en los electrolitos mediante análisis cuantitativos volumétricos y de Espectroscopía de Absorción Atómica, utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 2380, de la misma manera se hizo un seguimiento del consumo de los ánodos y el peso del metal depositado, realizando mediciones gravimétricas en una balanza de precisión marca Answorth.

2.5 Evaluación de las propiedades de los electro recubrimientos

Luego de obtener los electro recubrimientos se procedió a evaluar algunas propiedades de gran importancia tales como el espesor, brillantez y microdureza (depósitos de níquel brillante), además de tamaño de grano y rugosidad.

2.5.1 Determinación del espesor de los electro recubrimientos.

La determinación del espesor del recubrimiento se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM B-487-2002, empleando un microscopio óptico de reflexión OLYMPUS OBX adaptado con una cámara de video JBC y un analizador de imágenes Q-500MC LEICA; la preparación de las probetas se realizó por medio de las técnicas metalográficas convencionales empleando una serie de lijas hasta grano 800, para la etapa de desbaste, y alúmina de 1 y 0.05 micras para la etapa de pulido.

2.5.2 Determinación del tamaño de grano y la rugosidad de los recubrimientos

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 que se encuentra en la Universidad Nacional de Manizales.

2.5.3 Determinación de la composición química de los recubrimientos.

Para el análisis químico de los recubrimientos se empleó un sistema de Microanálisis de Sonda Electrónica de Energía Dispersiva (EDS), el cual se encuentra acoplado al SEM de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

2.5.4. Determinación de microdureza en los electro recubrimientos de níquel

La microdureza de los recubrimientos de níquel se determinó siguiendo los lineamientos de las normas ASTM B-578 (1999) y ASTM E-384 (1989).

2.5.5 Determinación del brillo de los electro recubrimientos de níquel.

La determinación del brillo se realizó en un equipo existente en el laboratorio de Biohidrometalurgia Minerales y Ambiente ubicado en la sede UIS Guatiguará y construido con base en las normas ASTM E430-97 y ASTM D523-89.

2.6 Metodología para analizar la disminución de abrillantante en el baño de níquel.

En el estudio realizado de aditivos se utilizó el mismo montaje empleado durante el desarrollo experimental, excepto, por un cambio en el volumen de la cuba utilizada, el cual fue de 5L. Cabe anotar que se preparó un electrolito nuevo con el fin de evitar la presencia de agentes contaminantes que pudieran afectar la apariencia del recubrimiento durante el presente estudio y para asegurar que se contaba con la concentración precisa de abrillantante a estudiar.

Inicialmente se realizaron 4 pruebas en donde se verificaron las características de brillo de las probetas bajo tres concentraciones de abrillante agregado: 1) Sin abrillantante, 2) Cantidad máxima utilizada por la empresa: 1.2 ml/l (utilizando DC y pulsante inversa) y 3) La mitad de esta cantidad (0.6 ml/l). Lo anterior se realizó con el fin de tener una referencia para el análisis cualitativo de las pruebas siguientes. Los parámetros para la realización de los ensayos corresponden a las mejores condiciones encontradas durante el desarrollo del diseño experimental. Luego de tener la referencia de brillo, se prosiguió a realizar ensayos disminuyendo la cantidad de abrillante agregado a partir del máximo utilizado (1.2 ml).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan detalladamente los resultados y análisis de las pruebas experimentales realizadas según la metodología anteriormente planteada.

3.1 Electrolito de Cobre

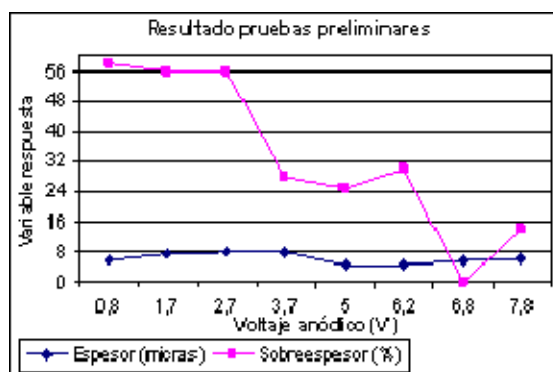
Las pruebas preliminares se realizaron empleando diferentes valores de voltaje anódico, V_{anod} (0.8 – 7.8V) y analizando el efecto de la variación en el espesor y el sobre espesor de los recubrimientos obtenidos.

En la Tabla 3.1, se presentan las condiciones de operación empleadas durante la realización de estas pruebas y en la Figura 3.1, se presentan los resultados obtenidos, en donde se analizó el espesor y el sobre espesor de los recubrimientos.

Tabla 3.1. Condiciones de operación ensayos preliminares electro recubrimientos de cobre.

Parámetro	Vcat	Tcat	Tanod	Vanod	θ
Valor	10V	1000 ms	250 ms	0.8- 7.8 V	0.8

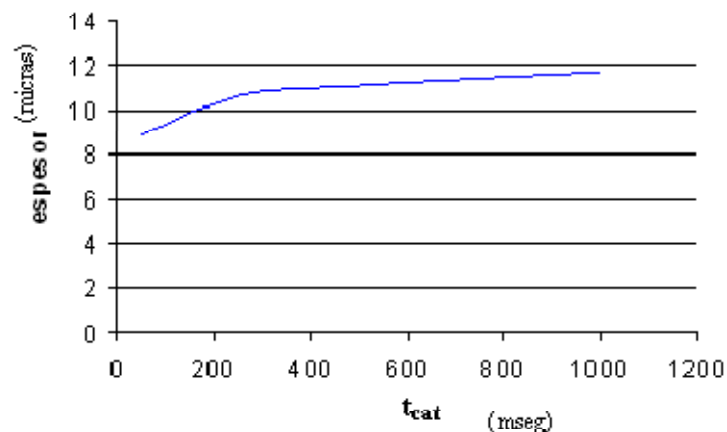
Figura 3.1. Variación del espesor con la variación del V_{anod}



Se encontraron mayores valores de espesor en las pruebas realizadas con voltajes anódicos en un rango de 2V a 4V, debido a que los voltajes más altos conducen a una mayor disolución de la masa depositada. En el caso de los sobre espesores, las pruebas que muestran buenos resultados se encontraron en el rango de 3.7V a 7.8V.

De igual manera se estudió la variación del espesor con los tiempos catódico y anódico, bajo los parámetros restantes constantes, con el fin de escoger los rangos de tiempo apropiados. En la Figura 3.2. se presentan los resultados obtenidos.

Figura 3.2. Variación del espesor con el tiempo catódico



Con base en los resultados obtenidos y en la revisión teórica realizada, se planteó un diseño experimental con las variables que se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Variables establecidas para el diseño experimental

Parámetro	Valor
V_{cat}	10V – 12V
V_{anod}	4V - 7V – 10V
T_{cat}	50 – 1000 ms
T_{anod}	10 - 200ms
Θ	0.83
Tiempo de proceso	40 minutos
Espesor (μm)	Variable respuesta
Sobre espesor (%)	Variable respuesta

En las figuras 3.3, 3.4, y 3.5, se encuentran representados gráficamente los resultados obtenidos durante la realización de los ensayos. Cabe mencionar que las condiciones en las cuales los voltajes catódicos y anódicos fueron iguales, condujeron a la obtención de un pésimo recubrimiento de muy poco espesor.

Se puede observar que se presentan buenas condiciones de espesor y sobre espesor al incrementar el voltaje anódico, esto es evidente cuando se mantienen los tiempos catódicos y anódicos constantes e igualmente el voltaje catódico (12V), como se muestra en las Figuras 3.3. y 3.4.

En la Figura 3.5. se aprecia que con el aumento del tiempo catódico bajo condiciones de voltajes catódicos y anódicos constantes e igualmente el ciclo de carga, se presenta un aumento del espesor del recubrimiento y una disminución en el porcentaje de sobre espesor, lo cual se atribuye al favorecimiento del tiempo necesario para que los cristales nucleados alcancen un mayor tamaño en la etapa de crecimiento.

Figura 3.3. Influencia del voltaje anódico a $t_{cat} = 50$ ms y $t_{anod} = 10$ ms

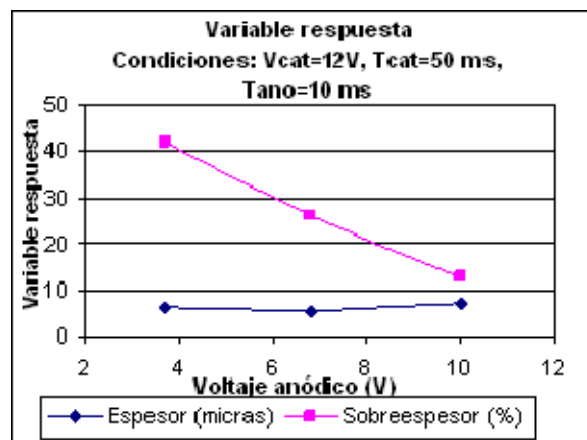


Figura 3.4. Influencia del voltaje anódico a $t_{cat}= 100$ ms y $t_{anod}= 200$ ms

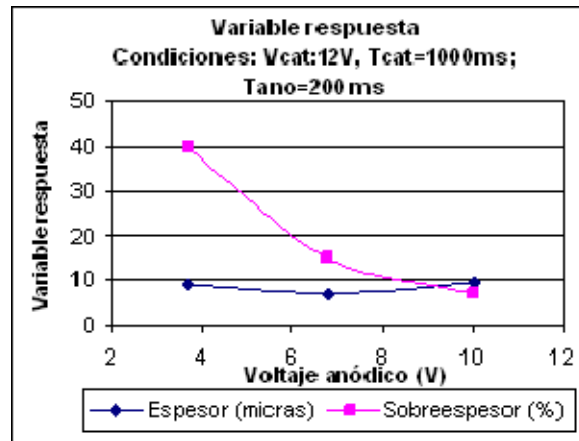
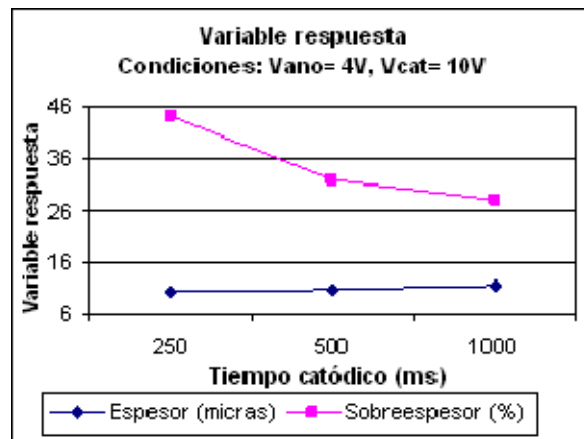


Figura 3.5. Influencia del tiempo catódico a $V_{anod}= 4V$ y $V_{cat}= 10V$



Las condiciones en las cuales se presentaron mayores espesores son: tiempo catódico = 1000 ms, tiempo anódico = 200 ms, y voltaje anódico= 4V, diferenciándose únicamente en el voltaje catódico (10 o 12V). Sin embargo, se prefiere trabajar con 10V ya que se presentan mejores condiciones de sobre espesor, potencia y eficiencia catódica a este voltaje catódico. Cabe mencionar que las mejores condiciones para obtener sobre espesores bajos hacen necesaria la aplicación de voltajes anódicos elevados.

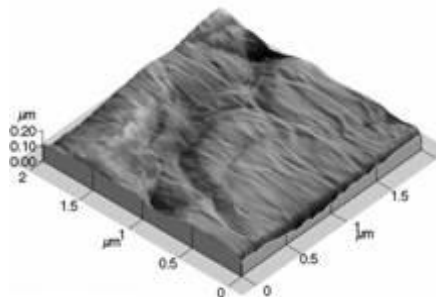
Igualmente se realizaron ensayos con tiempos catódicos intermedios de 250 ms y 500 ms manteniendo el mismo ciclo de carga constante de 0.83, sin embargo, aunque estos resultados son satisfactorios, no superan los encontrados para las condiciones anteriormente mencionadas.

3.1.1 Medición de las propiedades físicas y estructurales de los electrorecubrimientos obtenidos con corriente pulsante inversa

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

En los recubrimientos de cobre se encontró un tamaño de grano promedio de $0.962 \mu\text{m}$ y un valor de rugosidad promedio de 432 \AA . En la Figura 3.6, se puede observar la topografía del recubrimiento.

Figura 3.6. Topografía del recubrimiento de cobre obtenido con corriente pulsante inversa.

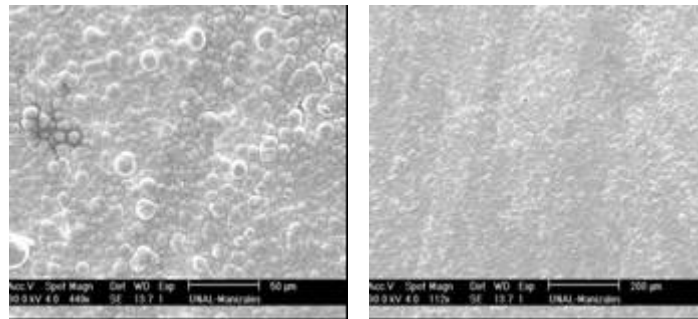


Se encontró que la topografía del recubrimiento es mucho más uniforme y regular con la técnica PRC, además se obtuvo una disminución en el tamaño de grano del recubrimiento, todo esto en comparación con la técnica de corriente directa.

De igual manera se analizó la morfología de los recubrimientos empleando Microscopia Electrónica de Barrido. En la Figura 3.7., se muestra una fotografía donde se compara la calidad del recubrimiento con la técnica de corriente directa y corriente pulsante inversa, en donde se nota claramente el efecto de la segunda

técnica en el refinamiento del tamaño del grano y la buena cohesión de los recubrimientos.

Figura 3.7. Fotografía del recubrimiento de cobre obtenida por SEM. (a). Corriente directa (b). Corriente pulsante inversa.



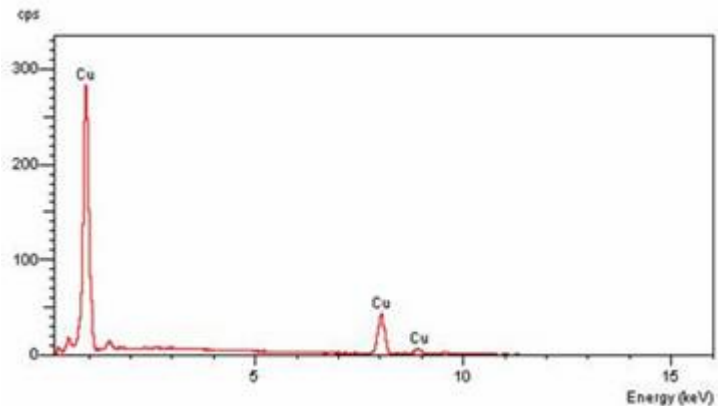
(a)

(b)

3.1.2 Determinación de la composición química de los recubrimientos.

Se comprobó que los recubrimientos obtenidos con la técnica PRC, presentan un porcentaje de cobre del 100%, y no se ven afectados por los procesos de disolución que suceden durante el proceso. La composición química del recubrimiento se presenta en la Figura 3.8.

Figura 3.8. Microanálisis recubrimiento de cobre



3.2 Electrolito de Níquel

3.2.1 Obtención de los electro recubrimientos de níquel.

En la Tabla 3.3. se muestran las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los ensayos y en las figuras 3.9, 3.10, y 3.11, se presentan el comportamiento de la onda de corriente y los resultados obtenidos de manera gráfica.

Tabla 3.3. Condiciones ensayos preliminares para los electro recubrimientos de níquel

Serie 1	Serie 2	Serie 3
$V_{\text{cat}} = 9.7V$ $t_{\text{cat}} = 1000 \text{ ms}$ $t_{\text{anod}} = 200 \text{ ms}$ $\theta = 0.83$ $V_{\text{anod}}: \text{Variable}$	$V_{\text{cat}} = 9.7V$ $V_{\text{anod}} = 7.7V$ $\theta = 0.83$ $t_{\text{cat}} = \text{Variable}$ $T_{\text{anod}} = \text{Variable}$	$V_{\text{cat}} = 10V$ $V_{\text{anod}} = 2V$ $t_{\text{cat}} = 500 \text{ y } 100 \text{ ms}$ $\theta = \text{Variable}$

Figura 3.9. Comportamiento de la onda de corriente obtenida durante el recubrimiento de níquel

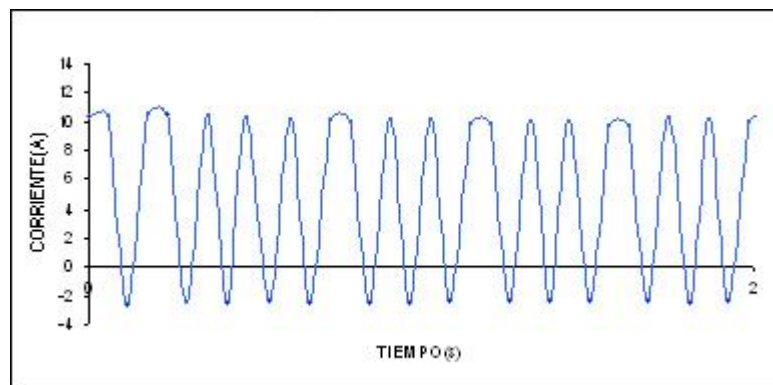


Figura 3.10. Variación del espesor de níquel con el voltaje anódico.

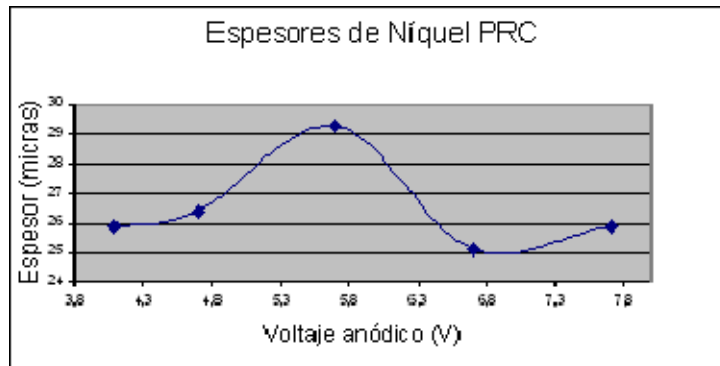
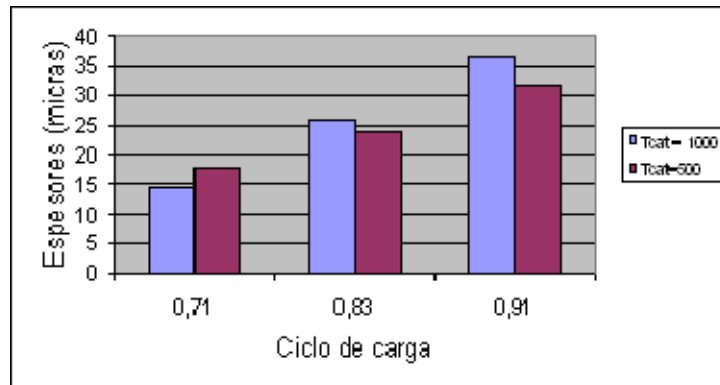


Figura 3.11. Variación del espesor del recubrimiento de níquel con el ciclo de carga



Después de realizar un análisis de la influencia de las distintas variables: tiempo catódico, voltaje anódico y ciclo de carga, etc, se observó que las mejores pruebas con respecto al voltaje anódico se encontraron en un rango aproximadamente de 2V a 6V, de igual manera, con respecto al tiempo catódico, los mejores espesores se obtuvieron en tiempos catódicos de 100 ms y 500 ms, presentando resultados similares en cuanto a espesor en ambos casos. Por otra parte, el valor del espesor aumentó conjuntamente al incrementarse el ciclo de carga trabajando con tiempos de proceso de 75 minutos.

Con base en los resultados obtenidos se escogieron los rangos de variación de los parámetros de pulso y se desarrolló el diseño de experimentos que se muestra en

la Tabla 3.4. Igualmente, se presentan los resultados obtenidos al analizar las variables respuesta, y en la Tabla 3.5. se presentan los valores de los parámetros a los cuales se les realizó seguimiento durante cada ensayo.

Tabla 3.4. Resultados obtenidos para cada una de las variables establecidas en el diseño de experimentos

Prueba	V _{cat} (V)	V _{anod} (V)	t _{cat} (ms)	t _{anod} (ms)	Espesor (micras)	Borde (micras)	Sobre espesor (%)	Observaciones
1	10	2	500	50	21.2 +/- 0.4	45.7 +/- 1.0	102	Buen estado
2	10	2	100	10	26.0 +/- 1.6	57.3 +/- 2.4	131	Buen estado
3	10	6	100	10	22.4 +/- 0.6	48.3 +/- 1.6	124	Buen estado
4	10	6	500	50	36.5 +/- 0.8	67.2 +/- 2.8	90	Recubrimiento poroso
5	12	6	500	50	47.0 +/- 1.2	95.1 +/- 0.7	109	Desprendimiento del recubrimiento
6	12	6	100	10	40.3 +/- 1.4	89.9 +/- 4.0	124	Recubrimiento poco poroso
7	12	2	100	10	40.5 +/- 0.5	83.6 +/- 2.7	109	Buen estado
8	12	2	500	50	46.0 +/- 1.4	97.9 +/- 0.9	115	Recubrimiento poco poroso

Tabla 3.5. Seguimiento de las condiciones en el electrolito

Pruebas	1	2	3	4	5	6	7	8
Potencia (WH)	131.2	174.7	159.5	247	419	283	290	414.1
Corriente (AH)	10.69	15.57	14.83	21.1	21.79	20.48	20.31	26.73
Masa depositada (g)	11.3	15.09	14.16	17.73	23.46	19.49	19.77	24.34
Masa consumida (g)	11.4	17.33	16.52	18.56	26.71	21.89	21.58	26.64
% recubrimiento	99.12	87.07	85.71	95.53	87.83	89.04	92	91.37
Eficiencia catódica Masa depo/Masa teórica	97	89	87	77	98	87	89	83

En estas pruebas se encontraron altos porcentajes de recubrimiento e igualmente altas eficiencias catódicas (>75%). Los espesores obtenidos en cada prueba son

similares a los obtenidos en la técnica de corriente directa, y se observó una reducción mínima en el porcentaje de sobre espesor. Vale la pena destacar, que los recubrimientos obtenidos con corriente pulsante inversa presentaron una densidad mayor que aquellos obtenidos con la técnica DC, debido a la reducción de tamaño de grano que sufren los recubrimientos con la técnica PRC. También se debe mencionar que se presentaron problemas de falta de adherencia y porosidad de los recubrimientos al emplear voltajes catódicos altos de 12V.

En el seguimiento de las concentraciones se encontraron leves aumentos en la concentración del electrolito en aquellas pruebas en que se presentaban mayores consumos de ánodos respecto a la masa depositada. También cabe resaltar que las disminuciones en la concentración presente en las pruebas restantes fueron relativamente bajas.

Se consideraron como condiciones aceptables de recubrimiento los siguientes parámetros: Voltaje catódico: 10V, voltaje anódico: 2V, y tiempos catódicos de 100 y 500 ms, ya que en estas condiciones se encontraron buenos resultados de apariencia, porosidad y adherencia. Sin embargo, se consideró interesante evaluar tiempos catódicos intermedios con el fin de poseer un mayor conocimiento de las condiciones propuestas.

Se realizaron una serie de ensayos bajo las siguientes condiciones:

V_{cat} : 10 V

V_{anod} : 2 V

t_{cat} : (200, 300 y 400) ms

t_{anod} : (20, 30 y 40) ms

Ciclo de carga: 0.91

Tiempo de proceso: 75 minutos

En la Tabla 3.6., se presentan los resultados obtenidos durante la realización de estas pruebas.

Tabla 3.6. Resultados obtenidos para cada una de las pruebas establecidas variando el t_{anod} .

Prueba	Von (V)	Vanod (V)	t _{cat} (ms)	t _{anod} (ms)	Espesor (micras)	Sobre espesor (%)	Masa Deposit. (g)	Masa consumida (g)	Eficiencia catódica*
1c	9.7	2	200	20	26.1 +/- 0.63 25.9 +/- 0.54	112	18.64	20.3	90
2c	9.7	2	300	30	³¹ 33.8 +/- 0.61	108	19.06	21.09	89
3c	9.7	2	400	40	35.3 +/- 0.7 36.2 +/- 0.1	111	20.89	22.62	85

* 1 Amperio-hora deposita teóricamente 1.095 g de Níquel

En estas pruebas, se observaron condiciones favorables de espesor para las pruebas de 300 ms y 400 ms; adicionalmente, estas condiciones se repitieron en una cuba de 5L como medio de verificación de resultados y se encontraron las mismas condiciones favorables de espesor y sobre espesor. En conclusión, las mejores condiciones encontradas para la electrodeposición de níquel y con las cuales se realizó el estudio para la reducción de aditivos son las siguientes:

- ✓ Tiempo catódico: 300 ms
- ✓ Tiempo anódico: 30 ms
- ✓ Ciclo de carga: 0.91
- ✓ Voltaje catódico: 10V
- ✓ Voltaje anódico: 2V

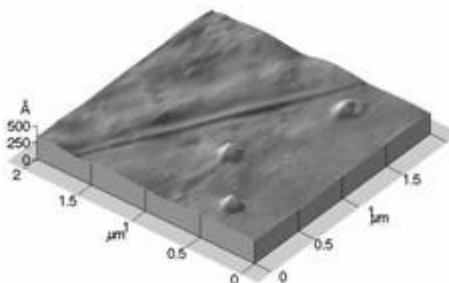
3.2.2 Medición de las propiedades físicas y estructurales de los electro recubrimientos.

3.2.2.1 Determinación de la rugosidad y tamaño de grano en los electro recubrimientos de níquel.

La rugosidad es una característica de suma importancia en los electro recubrimientos, ya que generalmente se busca que la superficie del producto terminado presente un alto grado de homogeneidad, con lo que se le confiere al depósito obtenido una buena calidad de brillantez y una mejor apariencia; por otra parte, se disminuye la fricción de la superficie al estar en contacto con otra, con lo que se reducen los fenómenos de desgaste y de corrosión en estos materiales.

En los recubrimientos de cobre se encontró un tamaño de grano promedio de $0.198 \mu\text{m}$ y un valor de rugosidad promedio de 16.3 \AA° . En las figuras 3.12. se muestra la topografía del recubrimiento de níquel.

Figura 3.12. Topografía del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante inversa



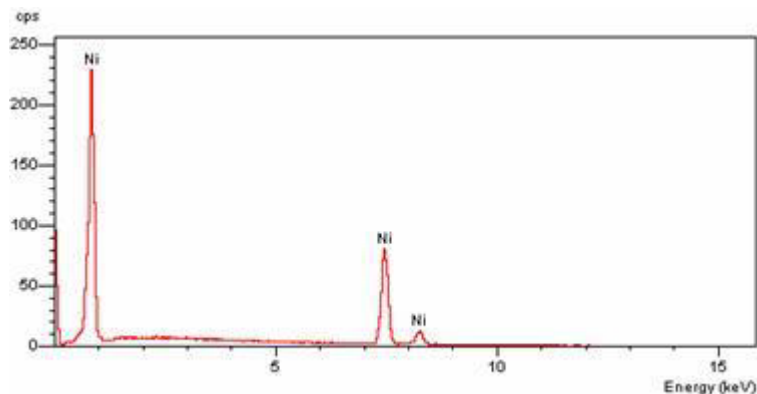
Como se observa en la figura, las condiciones finales escogidas para la obtención de recubrimientos de níquel, conducen a un tamaño de grano muy fino (10 veces menor) comparado con el obtenido con la técnica de corriente directa ($2.05 \mu\text{m}$). Esto también se corrobora al analizar la imagen topográfica obtenida del mismo recubrimiento.

3.2.3 Determinación de la composición química de los recubrimientos.

Para el análisis químico de los recubrimientos se empleó un sistema de Microanálisis de Sonda Electrónica de Energía Dispersiva, el cual se encuentra acoplado al Microscopio Electronico de Barrido.

Uno de los espectros obtenidos en los recubrimientos de níquel, deja ver que la técnica PRC, también permite la obtención de electro recubrimientos 100% puros. En la Figura 3.13., se muestra el resultado obtenido

Figura 3.13. Espectro de composición química del recubrimiento de níquel



3.2.4 Determinación de microdureza en los electro recubrimientos de níquel

En la Tabla 3.7., se presentan los resultados obtenidos para algunas de las pruebas realizadas durante el desarrollo del diseño experimental.

Tabla 3.7. Mediciones de microdureza en las los recubrimientos del diseño experimental

Prueba	Dureza (HV)
2	507 +/- 48
4	604 +/- 23
5	495 +/- 17
6	632 +/- 20
7	649 +/- 15
8	562 +/- 30

Se encontraron valores promedio de dureza de 507 a 649 HV (Kg/mm²), luego de realizar 10 mediciones empleando una carga de 100 g. Los valores obtenidos son en algunos casos más altos que aquellos obtenidos con la técnica DC, lo cual se explica al analizar el tamaño de grano que se obtuvo con la aplicación de la técnica PRC.

3.3 Electrolito de Latón

Se realizó el diseño preliminar para obtener información de la influencia de la duración del tiempo catódico, del ciclo de carga, el espesor y el sobre espesor del recubrimiento. En la Tabla 3.8, se presentan las condiciones de operación empleadas durante la realización de estas pruebas y los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.8. Condiciones preliminares de operación

Parámetro	V_{anod}	V_{cat}	T_{cat}	T_{anod}	Θ
Valor	2V	6V	100, 200 y 500 ms	10, 20 y 50 ms	0.83 – 0.91

Tabla 3.9. Resultados obtenidos del diseño preliminares de Latón

Prueba N°	V _{cat} (V)	V _{anod} (V)	T _{cat} (ms)	T _{anod} (ms)	θ	Espesor (micras)	Borde (micras)	Sobre espesor (%)
1	6	2	100	10	0.91	7.11	8.59	25
2	6	2	200	20	0.91	6.96	7.56	9
3	6	2	500	50	0.91	8.29	9.71	17
4	6	2	100	20	0.83	6.45	8.30	30
5	6	2	500	100	0.83	7.62	9.42	24

Se pudo observar que un aumento en el tiempo catódico está relacionado directamente con un aumento en el espesor del recubrimiento. A su vez, la disminución en el ciclo de carga genera menores espesores, y en cuanto al sobre espesor, se aprecia una ligera tendencia de disminución al aumentar el valor del tiempo anódico.

Luego de analizar éste comportamiento se realizó el diseño experimental bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Condiciones de operación de pruebas de diseño experimental de latón.

Parámetro	Valor
V _{cat}	6 - 8V
V _{anod}	2 - 3V
T _{cat}	50 - 500ms
T _{anod}	10 - 100 ms
θ	0.83
Tiempo de proceso	90 minutos
Espesor (μm)	Variable respuesta
Sobre espesor (%)	Variable respuesta

Los resultados de las pruebas del diseño experimental se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Resultados de las pruebas de diseño experimental de Latón.

Prueba	V _{cat} (V)	V _{anod} (V)	T _{cat} (mseg)	T _{anod} (mseg)	Espesor (micras)	Borde (micras)	Sobre espesor (%)
1	8	3	50	10	1.80	2.59	44
2	8	3	500	100	3.30	4.21	23
3	8	2	500	100	3.91	5.34	37
4	8	2	50	10	2.60	3.76	45
5	6	3	500	100	2.44	2.92	16
6	6	3	50	10	1.30		
7	6	2	500	100	2.37	2.71	14
8	6	2	50	10	2.03	2.66	31

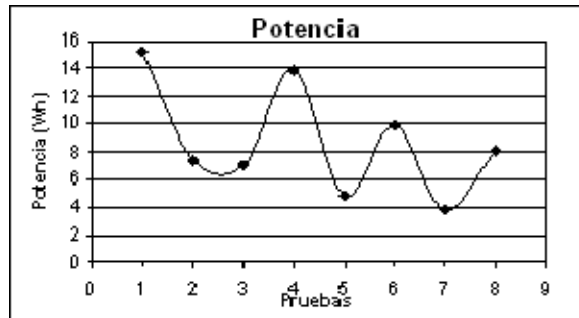
Analizando los datos se evidencia la misma relación directa entre el espesor y el tiempo catódico que fue encontrada en la electrodeposición de cobre y níquel, es decir, un aumento en el tiempo catódico siempre implicará un aumento en el espesor del recubrimiento, y para el caso de latón también conlleva a una disminución del sobre espesor.

Se presenta un comportamiento similar al anterior cuando se mantiene el tiempo catódico, el tiempo anódico y el voltaje anódico constante, es decir, bajo estas condiciones se hace evidente un aumento en el espesor con un incremento en el voltaje catódico.

En las pruebas con tiempos catódicos y anódicos bajos, de 50 y 10 ms respectivamente, se observó una coloración rojiza en las piezas analizadas, causada probablemente por una significativa electrodeposición de cobre.

Se observa según la figura 3.14., que las dos pruebas que consumen menor potencia son las 5 y la 7, las cuales coinciden también en presentar los menores sobre espesores.

Figura 3.14. Datos de potencia durante las pruebas de diseño experimental.



Se pudo observar un continuo aporte del baño electrolítico al depósito de latón, lo cual se evidencia en la poca contribución de los ánodos en la masa finalmente depositada.

Las pruebas que se realizaron con un tiempo catódico de 500 ms, un tiempo anódico 100 ms y adicionalmente un voltaje catódico de 8V, presentaron los mejores espesores, no obstante, al realizar una comparación más detallada, se escogió como mejor prueba la que se trabajó con un voltaje anódico de 2V, por presentar menor consumo de potencia, a pesar de poseer un sobre espesor mas alto.

3.4. Estudio de la disminución del abrillantante.

En la Tabla 3.12. se presenta la escala cualitativa-cuantitativa de brillo que se realizó con base al criterio de calidad de brillo que se maneja en la empresa.

Tabla 3.12. Escala cualitativa-cuantitativa de brillo para recubrimientos de níquel

Calidad	Rango (luxes)
Bueno	>619
Aceptable	512-619
Regular	345-512
Malo	0-345

Luego de realizar las pruebas descritas en la metodología para el estudio de reducción de abrillantante, se muestran los resultados de brillo de cada uno de los ensayos en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Resultados de las pruebas de reducción de abrillantante

Pruebas	Vol (ml)	Concentración (ml/l)	% reducción	Brillo	
				Cualitativo	Cuantitativo (luxes)
1	0	0	100	Malo	242
2	3	0,6	50	Malo	469
3	4	0,8	33,3	Bueno	846
4	4,5	0,9	25	Bueno	829
5	5	1	16,7	Bueno	904
6	5,5	1,1	8,3	Excelente	867
7	6	1,2	0	Bueno	781
8 (DC)	6	1,2	0	Excelente	808

Después de realizar el análisis de las muestras obtenidas, se observó que las pruebas 3, 4, 5 y 6 son aquellas que cualitativamente presentan mejores condiciones de brillo. No obstante, cabe destacar que durante las pruebas realizadas se observó que la cantidad adicionada de abrillantante no se consumía en su totalidad, por tal razón, al trabajar el electrolito en forma continua, se espera una acumulación de aditivo, lo cual favorecería la disminución de abrillantante utilizado.

De acuerdo con lo anterior, se podría lograr una reducción más alta de éste, y además, teniendo presente las características de brillo de la prueba 3, se puede decir que éstas serían buenas, logrando así una reducción considerable del aditivo en un 33%.

A partir de la anterior conclusión, se realizaron pruebas continuas agregando 4 ml de abrillantante para cada ensayo con el fin de comprobar el incremento de las características de brillo. De una manera cualitativa se pudo comprobar que utilizando esta cantidad de abrillantante con corriente pulsante inversa se alcanzan unas buenas condiciones de brillo, logrando de ésta manera una significativa reducción en el consumo de abrillantante en la empresa Fantaxías Ltda. Estos resultados se verificaron midiendo el brillo de las probetas utilizadas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Resultados de las pruebas finales de la disminución de abrillantante.

Prueba	Brillo (luxes)
1	892
2	795
3	898
4	860

Cómo se puede observar las condiciones de brillo alcanzadas fueron superiores a las encontradas con corriente directa, pudiendo demostrar de ésta manera la ventaja de la técnica de corriente pulsante inversa en cuanto a la reducción de abrillantante.

4. CONCLUSIONES

- La técnica de corriente pulsante inversa proporciona mejoras en las propiedades de los recubrimientos en comparación con los parámetros obtenidos con corriente directa en la empresa Fantaxías Ltda.; éstas mejoras se evidencian en el espesor, la rugosidad, el tamaño de grano, y además en las características de brillo de los recubrimientos de níquel.
- Se obtuvieron condiciones apropiadas para la obtención de cada uno de los electro recubrimientos utilizando la técnica de corriente pulsante inversa; para el caso de cobre: Tiempo catódico: 1000 ms, tiempo anódico: 200 ms, voltaje anódico: 4V, voltaje catódico: 10V y ciclo de carga: 0.83.; para el electro recubrimiento de níquel: Tiempo catódico: 300 ms, tiempo anódico: 30 ms, ciclo de carga: 0.91, voltaje catódico: 10V y voltaje anódico: 2V. y por último, para el caso de latón: Tiempo catódico: 500 ms, tiempo anódico: 100 ms, voltaje catódico de 8V, voltaje anódico de 2V y ciclo de carga: 0.83, a éstas condiciones se obtienen mejoras en las propiedades de los recubrimientos en comparación con los parámetros de corriente directa en la empresa Fantaxías Ltda..
- La técnica de corriente pulsante inversa permite una reducción considerable en el uso de abrillantante, logrando según las pruebas realizadas disminuir el consumo de aditivo en un 33%, obteniéndose a este porcentaje de reducción condiciones de brillo superiores a las alcanzadas con DC.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. BLUM, W. y HOGABOOM, G. Galvanotecnia y Galvanoplastia Dorado-Plateado-Niquelado-Cromado. México: Mc Graw Hill, 1984.
2. BURNS, R. M. and BRADLEY, W.W. Recubrimientos protectores de los metales. Madrid: Ediciones Interciencias, 1964.
3. D. Landolt, S. Roy. Determination of the practical range of parameters during reverse-pulse current plating. En: Journal of Applied Electrochemistry. Volumen 27, 1997, pp 299-307.
4. K.C. Chan, N.S. Qu, and D.Zhu. Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel. En: Surface and Coatings Technology, Volumen 99, 1998, pp 69-73.
5. MACHU, W. Galvanotecnia Moderna. Madrid: Aguilar, 1959.
6. Manual de procedimientos de la sección de galvanizado, Sistema de gestión de calidad de la empresa FANTAXÍAS LTDA.
7. N.V. Mandich, Pulse and pulse-reverse electroplating. En: Metal Finishing. Volumen 100, 2002, pp 359-364.
8. ORDÓÑEZ, M. y REYES, P. Estudio teórico-práctico del proceso de pulimento químico de oro amarillo de 18 quilates y plata de 925 milésimas con soluciones de tiourea. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Bucaramanga, 2004.

6. ANEXOS

Anexo A. Preparación de los baños electrolíticos de cobre, níquel y latón.

1. Baño de Cobre

Reactivos

- Cianuro de sodio NaCN (56 g/l)
- Cianuro de cobre CuCN (42 g/l)
- Sal de Rochelle (45 g/l)
- Abrillantante ($12 \text{ cm}^3/\text{l}$)

Procedimiento

1. En 6-8 litros de agua primero se disuelve el cianuro de sodio, luego el cianuro de cobre.
2. En un vaso aparte en aproximadamente 1 litro de agua se disuelve la sal de Rochelle.
3. Luego se le agrega a la solución de cianuros la sal de Rochelle previamente disuelta, se afora y se agrega el abrillantante.

2. Baño de Níquel Brillante

Reactivos

- Sulfato de níquel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 g/l)
- Cloruro de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (75 g/l)
- Ácido bórico H_3BO_3 (50 g/l)
- Base ($40 \text{ cm}^3/\text{l}$)
- Abrillantante ($2.5 \text{ cm}^3/\text{l}$)
- Antiporo ($7 \text{ cm}^3/\text{l}$)

Procedimiento

1. En 6-8 litros de agua caliente disolver primero una cantidad de sulfato de níquel seguida de cloruro de níquel. Estos reactivos se pueden disolver en vasos de precipitados de menor capacidad calentando en una estufa y agitando.
2. Disolver aparte o en la solución anterior cantidades pequeñas de ácido bórico. Agitar.
3. Mezclar aparte la base y el antiporo y agregar a la solución anterior. Agregar luego el abrillantante agitando.

3. Baño de Latón

Reactivos

- Cianuro de sodio NaCN (50 g/l)
- Cianuro de cobre CuCN (30 g/l)
- Cianuro de zinc Zn(CN)_2 (13 g/l)
- Solución activadora ($2 \text{ cm}^3/\text{l}$)

1. En 6-8 litros de agua disolver una cantidad de cianuro de sodio, agitando, luego se adiciona el cianuro de cobre seguido del cianuro de zinc.
2. A la solución anterior se debe adicionar la solución activadora.
3. Se afora hasta la marca, y para empezar la operación del baño se adiciona 1 cm^3 de amoníaco.

Anexo B. Procedimiento para la electrodeposición en tambor

- a. Verificar las condiciones del baño para las piezas de zamak.
- b. Verificar el nivel del baño, en caso de que el nivel sea bajo, llevarlo hasta el indicado y homogenizarlo por 30 segundos.
- c. Limpiar con lija las barras de la armadura, los soportes de los electrodos y el contacto de los ánodos.
- d. Trasladar el tambor desde la cuba del último enjuague del proceso hasta la cuba del baño, por medio del polipasto.
- e. Encender el rectificador y verificar el voltaje, de acuerdo al tipo de material, forma y tamaño de las piezas que se van a procesar.
- f. Sumergir el tambor lentamente dentro del baño, descargarlo primero sobre el soporte frontal de la cuba, evitando que al descargar el soporte posterior, el frontal se levante causando una doble electrodeposición. Esto es especialmente importante en el depósito de níquel.
- g. Encender el motor para iniciar la rotación del tambor dentro del baño.
- h. Esperar el tiempo estipulado anteriormente para cada uno de los baños.
- i. Destapar el tambor y tomar 3 piezas, una de cada extremo y una del centro.
- j. Verificar la calidad del depósito de acuerdo a los requerimientos de calidad:
- k. Si es un depósito de cobre se sumergen las piezas en una solución de ácido sulfúrico al 5% y se observa si hay efervescencia de las piezas. Si no hay efervescencia el depósito es suficiente, de lo contrario es necesario darle más tiempo.
- l. Si el depósito es de níquel se verifica visualmente el brillo.
- m. Llevar el tambor al baño de recuperación si existe, sumergirlo durante 20 segundos.
- n. Llevar el tambor hasta la zona de descargue, para posterior secado.
- o. Al terminar el ciclo de secado las piezas pasan al tanque de almacenamiento, para darles un posterior acabado final y empaque.

Anexo C. Análisis volumétricos de los baños electrolíticos

1. BAÑO DE COBRE ALCALINO

1.1 Determinación de cobre metálico

Reactivos

- Persulfato de amonio
- Amoníaco
- Pan indicador
- E.D.T.A. 0.1 M

Procedimiento:

1. Tomar 2 cm³ de muestra y llevarlos a un erlenmeyer de 250 cm³
2. Añadir 3 gramos de persulfato de amonio y agitar de 2-3 minutos completa disolución.
3. Adicionar 20 cm³ de agua y colocar a hervir hasta cambio de verde a azul.
4. Dejar reposar y adicionar 2-5 cm³ de amoníaco, agitar bien hasta obtener el complejo azul de cobre.
5. Diluir con 100 cm³ de agua destilada.
6. Añadir 5-6 gotas de pan indicador.
7. Titular con E.D.T.A. 0.1 M hasta que el color cambie de morado a verde.

Cálculos

Cobre Metálico (g/l) cm³ gastados *3.179

Cianuro de cobre (g/l) cm³*4.47

1.2 Determinación de cianuro de sodio libre

Reactivos

- Yoduro de potasio al 10%
- Nitrato de plata 0.1 Normal

Procedimiento

1. Tomar 10 cm³ de muestra y llevarlos a un erlenmeyer de 250 cm³
2. Adicionar 100 cm³ de agua destilada
3. Adicionar 2.5 cm³ de yoduro de potasio
4. Titular con nitrato de plata 0.1 Normal hasta obtener una turbidez tenue de color amarillo.

Cálculos

Cianuro de sodio libre (g/l) cm³ gastados de nitrato de plata *0.98

2. BAÑO DE NÍQUEL BRILLANTE

2.1 Determinación de cloruro de níquel

Reactivos

- Cromato de Sodio al 2%
- Nitrato de plata 0.1 N

Procedimiento

1. Tomar 5 cm³ de muestra y llevarlos a un erlenmeyer de 250 cm³.
2. Adicionar 90-100 cm³ de agua destilada
3. Adicionar 1 cm³ de cromato de Sodio al 2%
4. Titular con solución de nitrato de plata 0.1 N hasta obtener un precipitado café claro.

Cálculos

Cloruro de níquel (g/l) cm³ gastados de nitrato de plata* 2.4

2.2 Determinación de níquel metálico

Reactivos

- Amoníaco concentrado
- Murexida
- E.D.T.A. 0.1 M

Procedimiento

1. Tomar 2 cm³ de muestra en un erlenmeyer de 250 cc
2. Adicionar 90-100 cm³ de agua destilada
3. Adicionar 10 cm³ de amoníaco concentrado
4. Adicionar 0.5 gramos de murexida
5. Titular con solución de E.D.T.A. 0.1 M hasta viraje de verdoso a morado

Cálculos

Níquel metálico (g/l) cm³ gastados de E.D.T.A. *2.94

2.3 Determinación del contenido de sulfato de níquel

Dividir en cuatro el resultado del cloruro de níquel, se hace la diferencia con el resultado del níquel metálico total, este dato se multiplica por cinco y obtenemos los gramos de sulfato de níquel.

2.4 Determinación de ácido bórico

Reactivos

- Solución Indicadora
- Soda cáustica 0.1 N

Procedimiento

1. Tomar 1 cm³ de muestra y llevarlos a un erlenmeyer de 250 cm³

2. Adicionar 25 cm³ de solución de solución indicadora
3. Titular con soda cáustica 0.1 N hasta viraje de azul a lila

Cálculos

Acido bórico (g/l) cm³ gastados de soda * 6.18

3. BAÑO DE LATÓN

3.1 Determinación de zinc metálico

Reactivos

- Negro de eriocromo
- Formaldehído al 10%
- E.D.T.A. 0.1 M
- Solución Buffer

Procedimiento

1. Tomar 2 cm³ de muestra y llevarlos a un erlenmeyer de 250 cm³
2. Adicionar 100 cm³ de agua destilada
3. Adicionar 10 cm³ de solución buffer
4. Adicionar negro de eriocromo (punta de espátula)
5. Agitar y adicionar de 15-20 cm³ de formaldehído al 10%
6. Titular rápidamente con E.D.T.A. 0.1 M hasta que el color cambie de lila a azul. (B)

Cálculos

Zinc Metálico g/l (B) cm³ gastados *3.269

Cianuro de zinc g/l (B) cm³ *5.86

3.2 Determinación de cobre metálico

Los reactivos y el procedimiento a seguir utilizados para la determinación de cobre metálico en el baño de cobre, son los mismos para el baño de latón. Para los cálculos se tiene en cuenta que (A) es el volumen de E.D.T.A gastado en la determinación de cobre metálico y que (B) es el volumen de E.D.T.A gastado en la determinación del zinc metálico.

Cálculos

Cobre Metálico g/l (A-B) cm³ gastados *3.179

Cianuro de cobre g/l (A-B) cm³*4.47

3.3 Determinación de cianuro de sodio libre

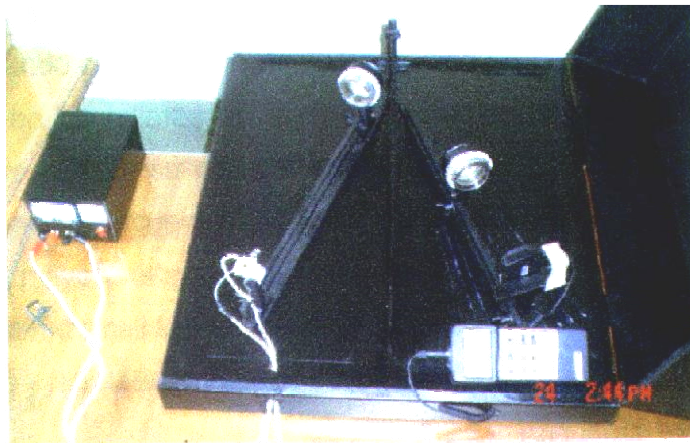
Los reactivos y el procedimiento a seguir utilizados para la determinación del cianuro de sodio libre en el baño de cobre, son los mismos para el baño de latón.

Anexo D. Funcionamiento del equipo de brillo

MEDIDA DEL BRILLO

El equipo utilizado para medir el brillo de las probetas niqueladas y doradas se encuentra en el laboratorio de Biohidrometalurgia Minerales y Ambiente ubicado en la sede UIS Guatiguará. El equipo fue diseñado, construido y montado por los estudiantes de Ingeniería Química Ordóñez C., Reyes P., Flórez A. y Muñoz A. En la figura D1 se presenta una fotografía del equipo medidor de brillo.

Figura D1. Fotografía del equipo medidor de brillo



El diseño del equipo se basó en las normas ASTM E430-97 y D523-89 así como el montaje de un goniómetro de referencia para mediciones de brillo especular del Nacional Institute of Standards and Technology (NIST).

El equipo medidor de brillo consta de:

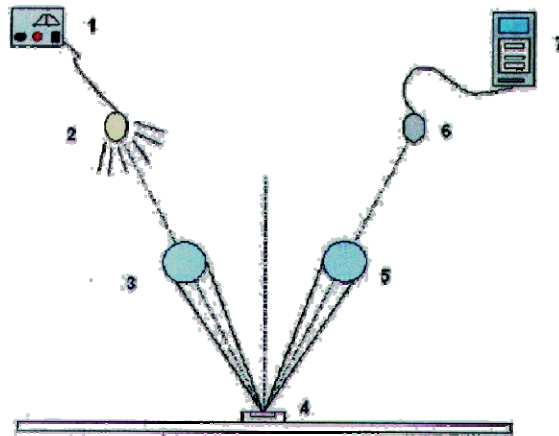
- Fuente de voltaje de 12 V que genera una potencia de 100 W
- Bombilla halógena de 12 V-100
- Luxómetro Lutron LX-105

- Dos lentes objetivo de Estereoscopio Wild M8
- Portamuestras donde se ubica la probeta
- Caja de hierro negra donde se ubican los elementos

Funcionamiento del Equipo

En la figura D2 se muestra la disposición de las partes del equipó medidor de brillo. La fuente de voltaje (1) alimenta al bombillo halógeno (2), cuya luz es recolectada por un lente objetivo (3) y es condensada en un solo punto incidente sobre la probeta (4), ésta refleja la luz a un segundo lente (5) haciéndose incidir luego hacia un fotosensor (6) conectado a un dispositivo (7) que reporta la medición de reflexión del haz de luz en unidades de luxes.

Figura D2. Esquema del montaje del equipo medidor de brillo



Operación del Equipo

1. Establecer la posición del haz de luz incidente sobre el portamuestras como del haz de luz reflejada sobre el centro del fotosensor a 20° (ángulo de medición de brillo especular para superficies metálicas).
2. Calibrar el luxómetro. Cerrar la tapa del equipo, encender la fuente de luz, encender el luxómetro y fijar el valor cero.
3. Apagar la fuente de luz.
4. Colocar la probeta en el portamuestras y cerrar completamente la tapa del equipo.
5. Encender la fuente de luz.
6. Tomar el valor en luxes registrado en el luxómetro.

Anexo E. Fotografías de las diferentes secciones y equipos que conforman la empresa FANTAXÍAS LTDA.

Figura E1. Sección de galvánica



Figura E2. Baño electrolítico de níquel



Figura E3. Tambor de proceso



Figura E4. Desengrase con ultrasonido



Figura E5. Horno de la sección de microfundición



Figura E6. Sección de moldes



Figura E7. Máquina Harper de la sección de pulido



Figura E8. Máquinas vibradoras de la sección de pulido

