

EVALUACIÓN DEL DETERIORO DE LOS ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE
NÍQUEL OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE

Ing. JOHN WILVER GUERRERO QUINTERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA

2007

EVALUACIÓN DEL DETERIORO DE LOS ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE
NÍQUEL OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE

Ing. JOHN WILVER GUERRERO QUINTERO
Trabajo de Investigación para optar al
Título de Magíster en Ingeniería Metalúrgica



M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ
Director

Ph.D. DIONISIO ANTONIO LAVERDE
Codirector

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA

2007

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus sinceros agradecimientos a:

CUSTODIO VÁSQUEZ y DIONISIO LAVERDE, Profesores titulares de las Escuelas de Ingeniería Metalúrgica e Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por su orientación y dirección en este trabajo de investigación.

A los integrantes de los Grupos de Investigaciones en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente y de Corrosión de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración durante el desarrollo de la investigación.

Al Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales por la colaboración en la realización de las pruebas de AFM, SEM y DRX

A COLCIENCAIS y a la Empresa Fantaxías Ltda., por la financiación para llevar a cabo el presente proyecto.

DEDICATORIA

***A Zoraida
quien ha sido constante e
incondicional y pieza
fundamental en la consecución
de este logro.***

***A Sebastián
quien es razón fundamental
para seguir alcanzado metas.***

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO CONCEPTUAL	3
1.1. GENERALIDADES SOBRE ELECTRO RECUBRIMIENTOS METÁLICOS	3
1.2. TÉCNICAS APLICADAS EN PROCESOS DE GALVANOPLASTIA	4
1.2.1 Técnica de corriente directa DC	4
1.2.2 Técnica de corriente pulsante PC	4
1.2.3 Técnica de corriente pulsante inversa PRC	7
1.3 ELECTROCRISTALIZACIÓN	9
1.3.1 Aspectos microscópicos	10
1.3.2 Aspectos cinéticos	10
1.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL	11
1.4.1 Electrodeposición de Níquel mediante Corriente Pulsante	12
1.4.2 Electrodeposición de Níquel y las Señales de Corriente	13
1.4.3 Electrodeposición con PC y la Corrosión	13
1.4.4 Electro recubrimientos de Níquel y los Parámetros de Pulso	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
2.1 MATERIALES	16
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO Y ÁNODOS DE TRABAJO	16
2.2.1 Caracterización del sustrato	16
2.2.2 Caracterización de los ánodos	17
2.3 EQUIPOS	18

2.4	SISTEMA DE EXPERIMENTACIÓN	19
2.4.1	Baños electrolíticos	19
2.4.2	Tambores giratorios	20
2.5	PROCESOS PREVIOS Y POSTERIORES A LA OBTENCIÓN DE ELECTRO RECUBRIMIENTOS	20
2.5.1	Pulido mecánico	20
2.5.2	Limpieza con ultrasonido	21
2.5.3	Desengrase electrolítico	21
2.5.4	Decapado y neutralizado	22
2.5.5	Electrodeposición de cobre	23
2.5.6	Enjuagues	23
2.5.7	Secado	24
2.6	ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL	24
2.7	CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRO RECUBRIMIENTOS	26
2.7.1	Determinación del espesor	26
2.7.2	Determinación del sobre espesor	26
2.7.3	Determinación del tamaño de grano	27
2.7.4	Determinación de la rugosidad	27
2.7.5	Determinación de la microdureza	27
2.7.6	Determinación de la adherencia	27
2.7.7	Determinación de la microestructura y las microtensiones	28
2.7.8	Pruebas de corrosión	28
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1	ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE PULSO	29
3.1.1	Determinación de los parámetros de pulso	29
3.1.2	Determinación de las mejores condiciones de operación	31

3.2	TAMAÑO DE GRANO	34
3.3	RUGOSIDAD	38
3.4	MICRODUREZA	40
3.5	ADHERENCIA	42
3.6	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MICROTENSIONES	44
3.7	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	46
3.7.1	Extrapolación de Tafel	46
3.7.2	Resistencia a la Polarización Lineal	47
4.	CONCLUSIONES	50
	BIBLIOGRAFÍA	52

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama voltaje – tiempo para la técnica de corriente directa	4
Figura 2. Esquema de onda rectangular pulsante	5
Figura 3. Diagrama voltaje – tiempo para la técnica de corriente pulsante	6
Figura 4. Diagrama de voltaje – tiempo para la técnica de corriente pulsante inversa	8
Figura 5. Probeta utilizada en los ensayos de electrodeposición	16
Figura 6. Espectro del análisis químico de la aleación zamak	17
Figura 7. Rectificador de corriente utilizado en los ensayos de electrodeposición	19
Figura 8. Montaje sistema baños electrolíticos para los procesos de electro recubrimientos	19
Figura 9. Fotografía del tambor rotatorio	20
Figura 10. Equipo de pulido mecánico	21
Figura 11. Equipo de desengrase por ultrasonido	21
Figura 12. Sistema de desengrase electrolítico	22
Figura 13. Cuba de decapado y neutralizado	22
Figura 14. Montaje utilizado en la electrodeposición de cobre	23
Figura 15. Montaje utilizado en el enjuague de piezas	23
Figura 16. Equipo utilizado en el secado	24
Figura 17. Montaje utilizado para la electrodeposición de níquel	25
Figura 18. Vista superior, corte transversal de la probeta	26
Figura 19. Esquema de los parámetros de pulso empleando corrientes pulsantes	30
Figura 20. Espesores de recubrimientos	32

Figura 21. Tamaño de grano del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante	34
Figura 22. Tamaño de grano del recubrimiento de níquel obtenido con corriente directa	35
Figura 23. SEM de recubrimiento de níquel con corriente pulsante	36
Figura 24. SEM de recubrimientos de níquel	37
Figura 25. Topografía del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante	39
Figura 26. Histograma generado para el cálculo de la rugosidad	39
Figura 27. Topografía del recubrimiento de níquel obtenido con corriente directa	40
Figura 28. Huella tomada sobre el recubrimiento de níquel	41
Figura 29. Imagen de la huella obtenida en mediciones de nanodureza	42
Figura 30. Esfuerzos de adhesión con DC y PC	43
Figura 31. Difractogramas de Rayos X	45
Figura 32. Curvas de polarización de electro recubrimientos de níquel	46
Figura 33. Resistencia a la polarización de electro recubrimientos de níquel	48

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química de la aleación zamak	17
Tabla 2. Caracterización química de los ánodos utilizados	18
Tabla 3. Composición química del electrolito empleado en la electrodeposición de níquel	25
Tabla 4. Parámetros y niveles escogidos	30
Tabla 5. Diseño experimental factorial y medición de espesores y sobre espesores para los electro recubrimientos de níquel con corriente pulsante	31
Tabla 6. Espesores y sobre espesores de los recubrimientos electrolíticos de níquel empleando corriente directa	32
Tabla 7. Mediciones de microdureza en las los recubrimientos del diseño experimental	41
Tabla 8. Esfuerzos de adhesión con DC y PC	43
Tabla 9. Pendientes de Tafel y Velocidades de corrosión	47
Tabla 10. Resistencia a la polarización y velocidades de corrosión	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	57

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL DETERIORO DE LOS ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE*

Autor: Guerrero Quintero, Jhon Wilver**

Palabras claves: Electrodeposición, corriente pulsante, recubrimientos, níquel, deterioro.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia de la corriente pulsante y su incidencia en los fenómenos de electrocristalización sobre las propiedades físicas y metalúrgicas de los recubrimientos de níquel depositados sobre sustratos de aleación zamak previamente cobrizados. Se determinó el rango de variación de los parámetros de pulso tales como voltaje y tiempo de deposición y ciclo de carga y se evaluó la influencia de éstos sobre el espesor y sobre espesor de las capas de níquel depositadas.

Se emplearon técnicas de caracterización como Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Difracción de Rayos X (DRX), y técnicas electroquímicas como Resistencia a la Polarización (RP) y Pendientes de Tafel para correlacionar los fenómenos de nucleación y crecimiento de los recubrimientos electrolíticos bajo condiciones pulsantes con el tamaño de grano, microdureza, rugosidad, grado de esfuerzos internos, adherencia y resistencia frente a fenómenos corrosivos. Esta evaluación se validó tomando como referencia las propiedades encontradas en los recubrimientos de níquel obtenidos con corriente directa.

La aplicación de la corriente pulsante permitió desarrollar electro recubrimientos con un tamaño de grano más refinado, uniforme y homogéneo, a su vez se encontró una topografía más suave y menos heterogénea presentando menos espaciamiento entre picos y valles y un grado de microdureza más elevado, que se asocia al tamaño de grano generado. Igualmente, se obtuvo una densidad de corriente de corrosión más baja y una mayor pendiente en los ensayos de resistencia a la polarización, con lo cual se evidenció un comportamiento mejorado frente a fenómenos de deterioro de los recubrimientos obtenidos con corriente pulsante.

*Trabajo de Investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Custodio Vásquez Quintero.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE DETERIORATION OF NICKEL ELECTRODEPOSITS BY MEANS OF THE PULSE CURRENT TECHNIQUE*

Author: Guerrero Quintero, Jhon Wilver**

Keywords: Electrodeposition, pulse current, electrodeposits, nickel, deterioration.

ABSTRACT

This investigation work was studied the influence of the pulse current and its incidence in the electrocrystallization phenomena on the physical properties and metallurgicals of the nickel electrodeposits deposited on substrates of alloy zamak previously coated whit copper. The range of variation of the pulse parameters such as voltage and time of deposition and dutty cycle and the influence of these on the thickness of the deposited nickel layers was evaluated.

The techniques of characterization such as Scanning Electronic Microscopy (SEM) Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD) were used and electrochemical techniques like Polarization Resistance (RP) and the Potentiodynamic Polarization (Taffel) were used to correlate the nucleation and growth phenomena of the electrodeposits which were obtained under pulse current conditions whit the grain size, microhardness, topography, internal stress, adherence and corrosion resistance. Taking like reference the properties found in the nickel electrodeposits obtained with direct current, this evaluation was validated.

The application of the pulse current allowed developing electrodeposits with a size of more refined grain, uniform and homogeneous, in turn, a softer and less heterogeneous topography was found whit less spacing among picks and valleys and a grade of higher microhardness which associates to the size of generated grain. A lower density of current corrosion and a higher slope in the polarization resistance tests was obtained, and the enhancement behaviour front of deterioration phenomena of the pulse current electrodeposits was evidenced.

* Investigation Work

**Department of Physicochemical Engineering, M.Sc. Metallurgical Engineering Custodio Vásquez Quintero.

INTRODUCCIÓN

La electrodeposición de metales es un proceso que busca alterar las características superficiales de un material, por lo cual ha sido ampliamente empleado para proteger diferentes tipos de piezas de agentes corrosivos, para mejorar su resistencia al desgaste y para obtener superficies metálicas con acabados superficiales específicos (Lowenheim, F. 1963). Dentro de la gama de electro recubrimientos existentes, el níquel se constituye como uno de los más ampliamente utilizados para recubrir aceros, aleaciones de cobre y aleaciones de zinc, debido a su excelente protección contra la corrosión y a las buenas características superficiales que presenta (DiBari G.A., 2002).

Para conseguir los objetivos trazados en una electrodeposición, se requiere básicamente de un electrolito que contenga el metal a depositar en forma de iones y de la aplicación de un potencial eléctrico entre los electrodos (ánodo y cátodo). Durante el paso de la corriente eléctrica por el electrolito se produce el movimiento de los iones: los iones positivos en la dirección de la corriente y los iones negativos en la dirección opuesta, a la vez, el potencial aplicado provoca el movimiento de electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través del cable conector (Domic, E. 2001).

Los procesos industriales siempre se encuentran a la vanguardia de los avances tecnológicos que les permitan obtener notorios mejoramientos en todas sus líneas de producción. El área de la electrometalurgia, no es la excepción, esto ha motivado a los investigadores a estudiar los efectos de las diferentes formas de suministrar la corriente directa (DC) sobre los recubrimientos obtenidos por esta vía.

Lo anterior ha conducido a la aparición de nuevas técnicas de electrodeposición, entre las que se encuentran: la corriente pulsante (PC) y la corriente pulsante inversa (PRC). La electrodeposición empleando corriente pulsante puede definirse como una deposición con corriente interrumpida, en la cual la corriente directa es aplicada por un período de tiempo específico donde se consigue la deposición y luego es llevada a cero durante otro período de tiempo dado. En el caso de la corriente pulsante inversa se trata de un proceso de electrodeposición bipolar donde la corriente directa está continuamente cambiando su dirección o polaridad durante determinados tiempos (Mandich, N. 2001).

Con el presente trabajo de investigación se determinó la influencia de la aplicación de la corriente pulsante en los fenómenos de nucleación y crecimiento de los recubrimientos electrolíticos de níquel, mediante la evaluación de propiedades como microdureza, grado de rugosidad, resistencia frente a fenómenos corrosivos, empleando técnicas de caracterización como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Difracción de Rayos X (DRX), y técnicas electroquímicas como Resistencia a la Polarización (RP) y Pendientes de Tafel.

1. MARCO CONCEPTUAL

1.1 GENERALIDADES SOBRE ELECTRO RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

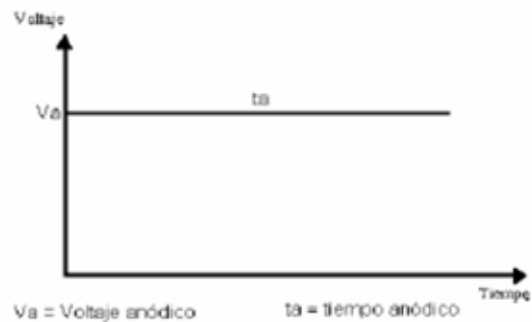
La galvanoplastia puede definirse como la ciencia encargada de la electrodeposición de un metal sobre una superficie para mejorar sus características. El proceso se resume en el traslado de iones metálicos desde un ánodo (carga positiva) a un cátodo (carga negativa) en un medio líquido (electrolito), compuesto fundamentalmente por sales metálicas. La deposición de los iones metálicos sobre la superficie preparada para recibirlos se efectúa siguiendo fielmente los detalles que componen dicha superficie, cohesionándose las moléculas al perder su carga positiva y adhiriéndose fuertemente entre ellas, formando así una superficie metálica, con características correspondientes al metal que la compone (Lowenheim, F. 1963).

El electrolito o baño contiene el metal a depositar en forma de iones simples, como son los iones níquel en un electrolito ácido, o combinados en forma de complejos como los cianuros de cobre en los baños alcalinos. Al pasar la corriente eléctrica por un electrolito ocurre que los iones o partículas cargadas de electricidad, se ponen en movimiento en el seno del electrolito bajo la influencia de la tensión eléctrica aplicada, y de esta manera los iones metálicos cargados positivamente van hacia el cátodo y los cargados negativamente hacia el ánodo. La corriente eléctrica es conducida al electrolito a través de contactores llamados electrodos (ánodo y cátodo), los cuales se caracterizan por poseer una buena conductividad. En estos electrodos y debido al paso de la corriente se producen fenómenos electroquímicos, de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo (Pagotto, S. 1999).

1.2 TÉCNICAS APLICADAS EN PROCESOS DE GALVANOPLASTIA

1.2.1. Técnica de corriente directa DC. La técnica DC es la más utilizada en los procesos de galvanoplastia debido a la facilidad de construir equipos de corriente continua y bajo voltaje. Se trata de un proceso de electrodeposición continua, es decir, la técnica DC es constante, no hay cambios de polaridad. En la Figura 1 se observa el diagrama de voltaje y tiempo para la técnica DC.

Figura 1. Diagrama voltaje – tiempo para la técnica de corriente directa.



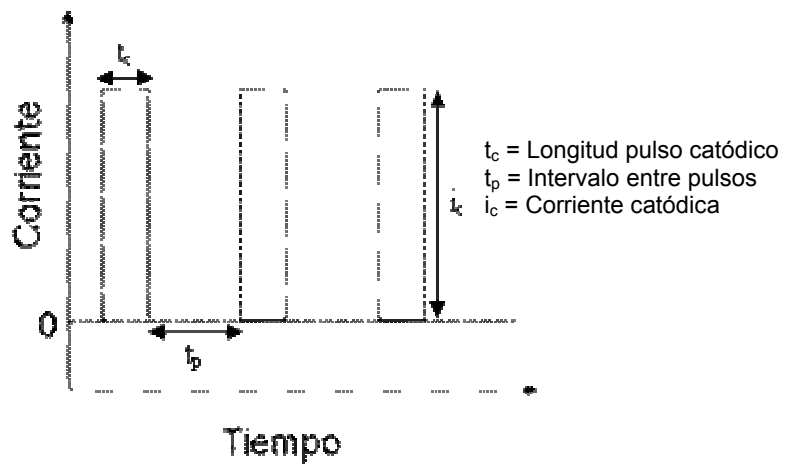
En la galvanoplastia con DC se utiliza la corriente constante, y el índice de la llegada de los iones del metal depende de su coeficiente de difusión (espaciamiento y agitación del electrodo).

1.2.2. Técnica de corriente pulsante PC. La electrodeposición con corriente pulsante se puede definir como una electrodeposición con corriente interrumpida (Duva R. 1996), en donde la corriente directa estacionaria es reemplazada por sus formas moduladas no estacionarias. Mediante esta técnica se pueden manejar diferentes tipos de formas de ondas, tales como ondas cuadradas, ondas triangulares, ondas con caída en rampa inferior, entre otras.

En el caso de la electrodeposición con corriente directa es suficiente conocer la densidad de corriente aplicada para caracterizar en gran parte el proceso, sin

embargo, en el caso de la corriente pulsante se requiere el conocimiento de un mayor número de parámetros. Estos parámetros son: la densidad de corriente catódica máxima pulsante, j_c , la longitud del pulso catódico, t_c y el intervalo entre los pulsos, t_p (Mandich N. 2001). Un esquema de este tipo de onda se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Esquema de onda rectangular pulsante (Mandich N. 2001)



Otro parámetro que también tiene importancia durante este proceso es el ciclo de carga, θ , el cual representa la fracción de tiempo de cada ciclo en la cual hay flujo de corriente, y se define como:

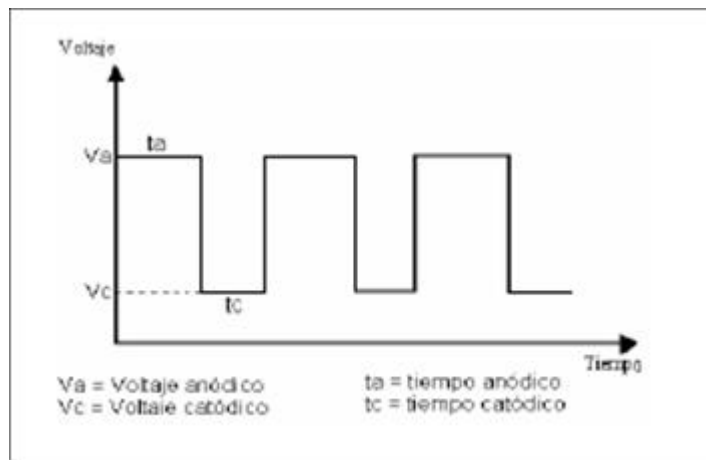
$$\theta = \frac{t_c}{t_c + t_p} \quad (1)$$

La justificación para usar la corriente pulsante se sustenta en que ésta tiene la capacidad de afectar directamente los mecanismos de electrocristalización, modificando los procesos de transporte de masa, aumentando las velocidades de nucleación y mejorando la cinética de las reacciones de electrodo (Chin D. T.,

Wang, J. Y. Dossenbach, O., Locarnini, J. y Numanoglu A., 1991), los cuales a su vez controlan las propiedades físicas y mecánicas del metal electrodepositado.

Este proceso de electrodeposición utiliza pulsos de voltaje, pero solo en la región anódica, es decir, siempre habrá deposición pero no en forma continua. En la Figura 3 se presenta el diagrama voltaje – tiempo para este tipo de técnica.

Figura 3. Diagrama voltaje – tiempo para la técnica de corriente pulsante



En la técnica PC la forma de ondas moduladas se utiliza para conseguir una mejor morfología o nivelación del metal depositado, una disminución de los aditivos orgánicos en los casos en los que se empleen y para reducir al mínimo la porosidad y la contaminación. Las formas complejas de la onda pueden ser generadas usando un rectificador de pulso unipolar.

Para caracterizar un tren de pulsos de corriente, es necesario conocer tres parámetros:

- La densidad de corriente del pulso máximo anódico (J_a)
- La longitud catódica del pulso (t_a)
- El intervalo entre los pulsos (t_c)

La densidad de corriente media J_{av} puede calcularse mediante la expresión:

$$J_{av} = \frac{(J_a \cdot x \cdot t_a)}{(t_a + t_c)} = \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

La duración del ciclo (T) es el que representa la porción de tiempo en cada ciclo cuando se tiene la corriente de deposición.

$$T = \frac{t_a}{t_a + t_c}$$

De acuerdo con la anterior relación la densidad de corriente media puede expresarse por:

$$J_{av} = J_a \cdot x \cdot T = \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

1.2.3. Técnica de corriente pulsante inversa PRC. El recubrimiento con la técnica PRC, es un proceso de electrodeposición bipolar, en el cual, la técnica de DC está en constante cambio con su dirección (polaridad). El fundamento de la técnica de corriente pulsante inversa se basa en el cambio de la polaridad, en la cual, la duración de la corriente inversa (anódica) es generalmente una fracción pequeña con respecto a la catódica (20% o menos). En la Figura 4 se muestra un diagrama de voltaje – tiempo para la técnica de corriente pulsante inversa.

En la electrodeposición de metales por medio de la técnica de corriente inversa, la electricidad q_c que está fluyendo a través de los electrodos durante el período catódico t_c debe ser mayor que la cantidad de electricidad q_a que está fluyendo durante el tiempo del período anódico t_a , es decir $i_c \cdot t_c > i_a \cdot t_a$.

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



Consecuentemente, por este método de deposición la cantidad de electricidad total no es consumida en la formación del depósito. Una porción de corriente significativamente más pequeña es utilizada para la polarización anódica de los productos recubiertos, a menudo denominada corriente de desprendimiento. Durante cada período total de recubrimiento con corriente inversa se forma una capa en la superficie de los productos de un determinado espesor, y durante la polarización anódica (t_a) parte de esa capa formada es disuelta nuevamente.

Para caracterizar un tren de pulsos en esta técnica, es necesario conocer cuatro parámetros.

- La densidad de corriente del pulso máximo anódica (J_a)
- El tiempo de pulso catódico (t_c)
- El tiempo de pulso anódico (t_a)
- La densidad de corriente catódica (J_c)

La densidad de corriente promedio está dada por la siguiente expresión:

$$J_{av} = \frac{J_a \times t_a + J_c \times t_c}{t_c + t_a} = \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

La duración del ciclo promedio está dada por la siguiente relación:

$$T_{prc} = \frac{(J_{a.x.ta} - J_{c.x.tc})}{J_{a.x.ta}}$$

1.3 ELECTROCRISTALIZACIÓN

La electrocristalización determina en gran parte las propiedades finales de los recubrimientos electrolíticos. Abarca reacciones de electrodo que involucran la formación de una fase sólida, ya sea como resultado de la reducción de iones en una solución como en el caso de la deposición de metales o por oxidación del electrodo y la reacción siguiente con aniones para formar películas anódicas.

Dentro de la electrocristalización se destacan dos tipos de procesos, la nucleación y el crecimiento de los cristales, que tienen influencia directa sobre el tamaño de grano y la microestructura de los depósitos. Un sobrepotencial catódico alto causado por una alta densidad de corriente, acelera el proceso de nucleación lo cual genera depósitos electrolíticos con un tamaño de grano más refinado (Qu, N. S., Zhu, D., Chan, K. C. y Lei W. N., 2003).

Debido a esto, la electrodeposición con corriente pulsante es un medio efectivo para perturbar los fenómenos de adsorción y desorción que ocurren en la superficie del cátodo, permitiendo de esta manera controlar la microestructura de los electrodepuestos.

Dentro del proceso de electrocristalización se pueden citar los siguientes pasos (Harwood, E. 1985)

1. La difusión de iones presentes en la solución hacia la superficie del electrodo, que en el caso de la electrodeposición es el cátodo
2. La transferencia de electrones

3. La pérdida parcial o completa de la envoltura de solvatación, lo cual resulta en la formación de adátomos
4. La difusión superficial de los adátomos formados
5. El agrupamiento de adátomos para formar núcleos críticos sobre una superficie perfectamente lisa o sobre un sustrato extraño
6. La incorporación de adátomos en los sitios de la red
7. El desarrollo de las características morfológicas y cristalográficas del depósito.

1.3.1 Aspectos microscópicos. A nivel microscópico el proceso de crecimiento de la nueva fase involucra la incorporación de átomos en los sitios de la red en la superficie del sólido. Una superficie de un cristal real presenta un amplio arreglo de sitios en los cuales un átomo puede ser incorporado; solamente en algunos casos la superficie se encuentra perfectamente uniforme a nivel atómico y las superficies de los cristales simples tendrán sitios superficiales distinguibles.

1.3.2 Aspectos cinéticos. En el caso de la electrocristalización, cualquiera de los pasos citados puede ser el más lento de todos y por lo tanto el paso determinante de la velocidad del proceso, pero resulta conveniente considerar que la transferencia de electrones y los cambios siguientes en la solvatación son rápidos. Por otra parte, si la formación de un núcleo crítico es necesaria para que el crecimiento de una fase ocurra, la velocidad de electrocristalización puede ser ampliamente determinada por la frecuencia con la que el nuevo centro de crecimiento aparece (Milchev A. 2002).

Para lograr un entendimiento más satisfactorio de la cinética de nucleación se debe considerar la formación de clusters de átomos como un proceso influenciado directamente por la adición subsecuente de adátomos a la superficie catódica. Para este proceso se puede considerar una velocidad de nucleación J_s , definida como:

$$J_s = Z^* n^* C_n$$

donde v_n es la velocidad con que el adátomo es adicionado al cluster súper crítico de n átomos, c_n es la concentración de clusters críticos y Z es un factor adimensional de no equilibrio usualmente llamado el factor de Zeldovich.

1.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL

La electrodeposición de níquel es uno de los procesos más versátiles de acabados superficiales que se encuentra disponible y que tiene un amplio espectro de usos y aplicaciones de ingeniería, decorativas y de electroconformado (DiBari G.A. 2002, Srivastava M. 2006). Las propiedades buscadas en ingeniería con la aplicación de este tipo de recubrimientos, son generalmente una buena resistencia a la corrosión, un buen comportamiento frente a procesos de desgaste, un reducido grado de porosidad, buena soldabilidad y otras características que pueden ser relevantes en aplicaciones específicas (Lowenheim, F. 1963).

El níquel, junto con el cromo, son los metales que en la galvanotecnia se han utilizado en mayor escala, tanto para protección contra la corrosión como para fines exclusivamente decorativos sobre hierro, acero, latón, cobre y fundición inyectada de zinc - aluminio (zamak). En el níquel puede conseguirse un brillo, no solamente por medio del pulido sino también con los llamados baños de níquel brillante, aun cuando el metal base no haya alcanzado un brillo muy intenso.

Como consecuencia de la buena estabilidad química del níquel, el brillo se mantiene inalterable por largo tiempo (Landolt, D. 2003 e Ibañez, A. 2004). En estudios se ha establecido que los baños de níquel trabajan dando buenos resultados con valores de pH notablemente reducidos. Como consecuencia de la fácil y uniforme disolución del ánodo de níquel, la concentración de este metal permanece prácticamente constante en el baño, a un pH inferior a 3. Igualmente, en estos baños con pH bajo se reduce notablemente los desprendimientos y resquebraduras en los bordes y esquinas de los depósitos de níquel.

En el caso de recubrir piezas de zamak, antes de niquelarlas se debe aplicar sobre la superficie de éste una capa intermedia de cobre con el fin de reducir la porosidad del recubrimiento de níquel, mejorar su adherencia y evitar el ataque del electrolito a la aleación de zamak. Según los experimentos de Landolt, para conseguir un recubrimiento de níquel de gran brillo es importante que la capa intermedia de cobre tenga un alto brillo, buena uniformidad y un tamaño de grano pequeño.

1.4.1 Electrodeposición de Níquel mediante Corriente Pulsante. En 1999, Pagotto, Alvarenga y Ballester, estudiaron el efecto de la corriente pulsante sobre la morfología y la resistencia a la corrosión de los depósitos de la aleación Zn – Ni. Ellos encontraron que el tamaño de grano en la aleación disminuía con la disminución del tiempo catódico, lo que provocaba un depósito más compacto y con una estructura de grano refinado al compararlo con uno obtenido con la técnica convencional. En los ensayos galvánicos de corrosión encontraron que la aleación obtenida con corriente pulsante presentaba la mejor resistencia a las pruebas de corrosión, lo cual se atribuía al grado de compactación que poseía el recubrimiento.

En el 2003, Landolt y Marlot, estudiaron la microestructura y la composición de algunos metales y aleaciones obtenidos con corriente pulsante. En los ensayos realizados sobre aleaciones Ni – Mo en donde el molibdeno se encontraba en pequeñas concentraciones y el níquel se hallaba en exceso, encontraron que a altas frecuencias de pulsos, las condiciones de transporte de masa en estado no estacionario eran la etapa dominante, por lo cual se obtuvieron contenidos de Mo más altos que con corriente directa o con bajas frecuencias.

Por otra parte, también obtuvieron electrodepositos multicapas de Ni – Cu empleando corriente pulsante y estudiaron el efecto de la densidad de corriente pulsante sobre la estructura del grano del recubrimiento. Encontraron que cuando

el metal más noble era depositado a una densidad de corriente pulsante muy por debajo de la densidad de corriente límite, se obtenía un crecimiento columnar de los granos y cuando el cobre fue depositado a densidades de corriente pulsante cercanas a la densidad de corriente límite se formaban granos finos.

1.4.2 Electrodeposición de níquel y las señales de corriente. Ibañez y Fatás (2004) estudiaron la influencia de cuatro diferentes tipos de señales de corriente: corriente directa, corriente pulsante rectangular y cuadrada y ondas triangulares sobre las propiedades mecánicas y estructurales de las películas de cobre electrodepositadas sobre sustratos de acero. En este estudio, encontraron electrodepósitos compactos y de tamaño de grano fino empleando corriente directa; estructuras con tamaño de grano grueso empleando corrientes pulsantes cuadradas y rectangulares, lo cual condujo a la obtención de electrodepósitos con superficies rugosas y agrietadas; y mediante el empleo de ondas triangulares obtuvieron depósitos constituidos por conglomerados que exhibían un grado bajo de compactación.

En cuanto a las propiedades mecánicas, tales como microdureza universal, módulo de Young's y porcentaje de recuperación elástica, encontraron que la corriente directa, la corriente pulsante cuadrada y la corriente pulsante triangular produjeron películas con valores más altos de microdureza en comparación con electrorecubrimientos de cobre obtenidos por la técnica convencional. Respecto al módulo de Young's hallaron que la corriente pulsante rectangular produjo las películas con los más bajos valores y la más alta elasticidad.

1.4.3 Electrodeposición con PC y la corrosión. Mishra y Balasubramaniam (2004), evaluaron el efecto de la corriente pulsante en la obtención de depósitos de níquel con tamaño de grano nanocristalino y el comportamiento electroquímico de éstos frente al proceso de corrosión. Ellos emplearon un electrolito Watt's a una temperatura de 45°C, cátodos de cobre, y tiempos de deposición y de

relajamiento de 5 ms y 20 ms, respectivamente, a una frecuencia de 5 Hz. En su estudio encontraron que los depósitos obtenidos con corriente pulsante presentaban densidades de corriente de pasivación más altas comparadas con las de los depósitos obtenidos con corriente directa, lo cual indicaba una naturaleza defectuosa de las películas pasivas que se forman sobre el depósito de níquel nanocristalino. Las pendientes Tafel anódica y catódica obtenidas desde curvas de polarización y los valores de resistencia a la polarización permitieron encontrar velocidades de corrosión cuatro veces más bajas en los depósitos de níquel de grano nanocristalino en comparación con los electrodepositos obtenidos con corriente directa.

1.4.4 Electro recubrimientos de níquel y los parámetros de pulso.

Bahrolloom y Sani (2005), estudiaron la influencia de los parámetros de pulso, tales como frecuencia y ciclo de carga, sobre la dureza y la resistencia al desgaste de recubrimientos níquel – alúmina, obtenidos empleando corriente pulsante. En su estudio, evaluaron ciclos de carga desde 0.1 hasta 0.9 y frecuencias de 10 a 100 Hz, y encontraron que los valores más altos de dureza del recubrimiento compuesto níquel – alúmina se presentaban en las frecuencias y los ciclos de carga más bajos. Ellos argumentaron que los ciclos de carga más bajos conducen a mayores tiempos de relajación, es decir, tiempos en los que no está pasando corriente a través del electrolito, lo cual da mayores posibilidades a las partículas de alúmina de llegar a la doble capa del cátodo y de incorporarse dentro de la matriz metálica. En cuanto a la frecuencia de los pulsos plantearon un efecto similar, ya que a frecuencias bajas existen menores ciclos de corriente pulsante, lo que favorece la inclusión de las partículas cerámicas dentro del recubrimiento compuesto. También encontraron que el ciclo de carga tiene un efecto más pronunciado sobre la dureza de los recubrimientos en comparación con la frecuencia de los pulsos.

En los estudios de resistencia al desgaste realizados, hallaron que a medida que se aumentó el ciclo de carga empleando una frecuencia de pulsos fija, se incrementaba la cantidad de masa perdida durante cada ensayo lo que condujo a una disminución en la resistencia al desgaste; igualmente, encontraron un efecto análogo sobre la resistencia al desgaste, al realizar ensayos en los que se variaba la frecuencia a un ciclo de carga constante.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

Se emplearon probetas circulares-convexas de aleación zamak de 14.5 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor; adecuadas para facilitar su posterior esmerilado y pulido, como etapa de preparación al proceso de recubrimiento. Estas probetas fueron diseñadas y fabricadas en la sección de fundición de la Empresa Fantaxías. En la Figura 5 se puede apreciar la forma de las probetas utilizadas en los ensayos experimentales.

Figura 5. Probeta utilizada en los ensayos de electrodeposición



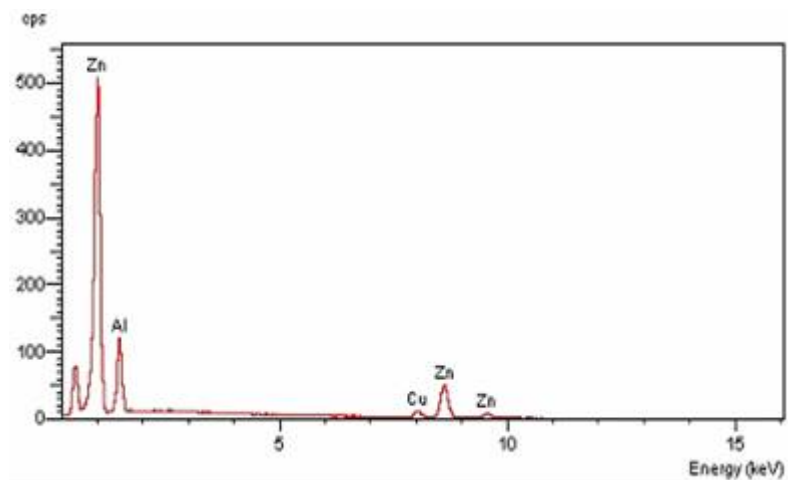
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO Y ÁNODOS DE TRABAJO

2.2.1 Caracterización del sustrato. El sustrato de aleación zamak fue suministrado por la empresa Fantaxías Ltda. y se caracterizó empleando una microsonda de análisis EDS, acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Leo Electron Microscopy 430. En la Tabla 1 y en la Figura 6, se presentan la composición química y un espectro obtenido de la aleación analizada, respectivamente.

Tabla 1. Composición química de la aleación zamak

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

Figura 6. Espectro del análisis químico de la aleación zamak



Los resultados obtenidos en la caracterización corroboraron la calidad del sustrato de trabajo y son característicos de las aleaciones de este tipo.

2.2.2 Caracterización de los ánodos. Los ánodos de níquel empleados durante la obtención 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.

Tabla 2. Caracterización química de los ánodos utilizados

Elemento	Composición
%Ni	99.97
Cu*	10
Co*	3
Fe*	30
Pb*	1
Zn*	5
C*	50
P*	2
S*	5

*Concentraciones en ppm

En este análisis se encontró que los ánodos contaban con la pureza apropiada, lo cual garantizó que la reposición de metal al baño se efectuara de manera precisa y confiable.

2.3 EQUIPOS

La fuente de energía empleada fue un rectificador de corriente con las especificaciones necesarias para la realización de los ensayos con corriente directa y corriente pulsante. Este equipo fue diseñado para rectificación en push pull con 25 A de salida para ciclo continuo, tanto en la fuente positiva como en la fuente negativa, y con alimentación monofásica de 120 VAC, con dos devanados 18 – 0 – 18 VAC y una potencia total de 1000 VA (Guerrero, J. et al. 2006 [15]). En la Figura 7 se presenta una fotografía del rectificador utilizado.

Figura 7. Rectificador de corriente utilizado en los ensayos de electrodeposición



2.4 SISTEMA DE EXPERIMENTACIÓN

2.4.1 Baños electrolíticos. Para llevar a cabo el proceso de electrorecubrimiento de níquel se diseñó y construyó un sistema de baños electrolíticos, mediante el empleo de cubas con capacidad de 16 litros, en éstas se realizaron los procesos de desengrase electrolítico, decapado, pasivado, recuperación de metal y enjuagues con agua, necesarios para la adecuación de las probetas (Joya, Y. 2005). Este montaje se presenta en la Figura 8.

Figura 8. Montaje de baños electrolíticos para los procesos de electrorecubrimiento



En cada celda o cuba se emplearon seis ánodos, con una superficie anódica total de aproximadamente 30 cm², éstos se situaron y orientaron de tal manera que se mantuviera una relación de distancia entre los ánodos y las piezas a recubrir, que actúan como cátodo.

2.4.2 Tambores giratorios. Para realizar los electro recubrimientos se emplearon tambores giratorios con paredes en acrílico y capacidad de carga de 300 gramos, con un motor adaptable que permitía mantener en constante rotación el material a recubrir.

En la Figura 9, se presenta una fotografía de un tambor empleado en la obtención de los electro recubrimientos.

Figura 9. Fotografía del tambor rotatorio



2.5. PROCESOS PREVIOS Y POSTERIORES A LA OBTENCIÓN DE ELECTRO RECUBRIMIENTOS

2.5.1 Pulido mecánico. El pulido de las piezas se realizó inicialmente con limas, lijas, esmeril y posteriormente de forma mecánica con vibradoras tipo Harper, con el objetivo de lograr un acabado liso y brillante de las piezas de zamak. En la

Figura 10 se presenta una fotografía del equipo utilizado en la etapa de pulido mecánico.

Figura 10. Equipo de pulido mecánico



2.5.2 Limpieza con ultrasonido. La limpieza con ultrasonido se efectuó en un equipo ultrasónico como el mostrado en la fotografía de la Figura 11, con el objetivo de eliminar las grasas o aceites presentes en la superficie de los sustratos de trabajo. 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 2 minutos.

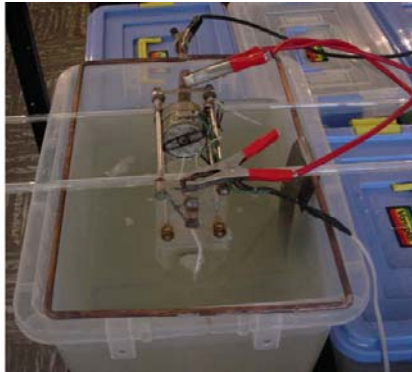
Figura 11. Equipo de desengrase por ultrasonido



2.5.3 Desengrase electrolítico. Se realiza con el fin de eliminar residuos de grasa y polvos metálicos adheridos en los sustratos, empleando un desengrasante

comercial en solución acuosa en una concentración aproximada de 70 g/L, con 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. En la Figura 12 se presenta una fotografía del equipo utilizado.

Figura 12. Sistema de desengrase electrolítico



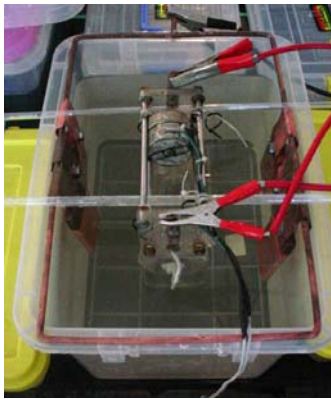
2.5.4 Decapado y neutralizado. Para esta etapa se utilizaron soluciones acuosas con ácido sulfúrico al 5%. El objetivo de esta etapa es eliminar los óxidos producidos en los sustratos a causa del ambiente y la manipulación de éstas. En la Figura 13 se presenta una fotografía de la cuba utilizada para el decapado y neutralizado de las probetas de estudio.

Figura 13. Cuba de decapado y neutralizado



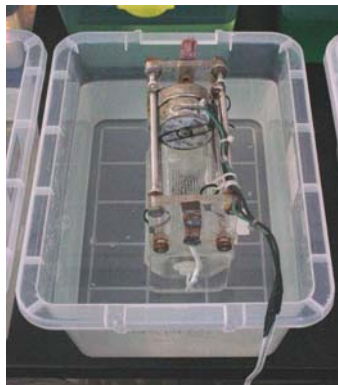
2.5.5 Electrodeposición de cobre. Para garantizar una adecuada adherencia del níquel sobre el sustrato de trabajo y evitar el ataque químico del electrolito al zamak, se hizo necesaria la presencia de una capa intermedia de cobre de 5 micras de espesor sobre los sustratos de trabajo, ésta se realizó en baños alcalino - cianurados de cobre a una temperatura de operación de 35°C y pH de 12, en una cuba acondicionada como se observa en la Figura 14.

Figura 14. Montaje utilizado en la electrodeposición de cobre



2.5.6 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 enjuagues dobles durante dos minutos. En la Figura 15 se presenta una fotografía del sistema utilizado en el enjuague.

Figura 15. Montaje utilizado en el enjuague de piezas



2.5.7 Secado. Las piezas electrodepositadas se secaron para eliminar el agua residual proveniente de los enjuagues y evitar que al final las probetas quedasen con manchas. El tiempo de secado fue de cinco minutos en un secador rotatorio centrífugo. En la Figura 16 se muestra una fotografía del equipo empleado.

Figura 16. Equipo utilizado en el secado



2.6 OBTENCIÓN DE ELECTRO RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL

Para el desarrollo de esta investigación, fue necesaria la obtención adicional de recubrimientos de níquel empleando la técnica de corriente directa, con el fin de poseer los parámetros de referencia necesarios que permitieran realizar los análisis comparativos indispensables para corroborar la hipótesis planteada.

La electrodeposición de níquel se realizó empleando un baño tipo Watt's, con la composición química mostrada en la Tabla 3. Este tipo de baño requiere una temperatura de operación de 65°C, un pH del electrolito de 4.2, y una densidad de 25°B. El aporte metálico necesario durante el proceso se obtuvo de ánodos de níquel electrolítico que se encontraban inmersos dentro de bolsas de paño para evitar la contaminación del baño por lamas resultantes de la disolución del ánodo.

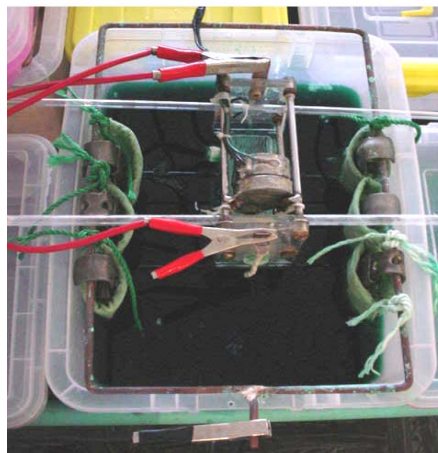
Los tiempos de electrodeposición fueron de 75 minutos en corriente pulsante y corriente directa.

Tabla 3. Composición química del electrolito empleado en la electrodeposición de níquel

REACTIVO	COMPOSICIÓN
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
Abrillantante (cm ³ /l)	2.5
Antiporo (cm ³ /l)	7

Para garantizar reproducibilidad en los ensayos se diseñaron protocolos de operación que contenían metodologías de trabajo, concentración, temperatura, pH y densidades del electrolito, cargas de trabajo en los tambores, probetas, tipos de ánodos, y tiempos de cada uno de los pasos previos y posteriores para la experimentación con corriente pulsante y con corriente directa. En la Figura 17 se presenta una fotografía del montaje utilizado.

Figura 17. Montaje utilizado para la electrodeposición de níquel



Las etapas posteriores a la obtención del recubrimiento de níquel fueron los enjuagues y el secado, las cuales se realizaron de la misma forma descrita en los ítems 2.5.6 y 2.5.7

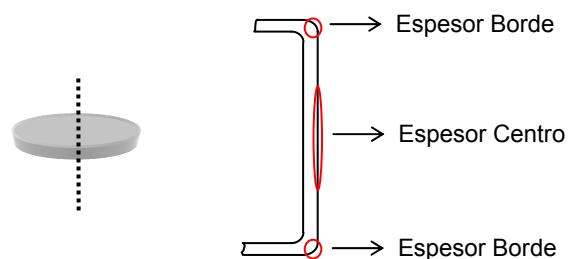
2.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRO RECUBRIMIENTOS

2.7.1 Determinación del espesor. La medición del espesor de los electro recubrimientos, se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de la norma ASTM B-487 (2002), para lo cual se utilizó un microscopio óptico de reflexión OLYMPUS OBX adaptado con una cámara de video JBC y un analizador de imágenes Q-500 MC LEICA. Para la preparación de las probetas se realizaron montajes en resina, realizando cortes transversales y empleando una serie de lijas hasta malla 800 para la etapa de desbaste y alúmina de 1 μ m y 0.05 μ m para la etapa de pulido.

2.7.2 Determinación del sobre espesor. Para la determinación de los sobre espesores se realizaron mediciones de la capa depositada en el centro y en los bordes de la probeta (Figura 18) y se aplicó la siguiente ecuación (Laverde, D. 2006):

$$\% \text{ Sobre espesor} = 100 \times (\text{Espesor Borde} - \text{Espesor Centro}) / \text{Espesor Centro}$$

Figura 18. Vista superior, corte transversal de la probeta



2.7.3 Determinación del tamaño de grano. Para las medidas del tamaño de grano se empleó el Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) y el software PSIP usado en las mediciones de rugosidad. Además, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido en Ambiente (ESEM) modelo Philips XL 30 TPM de la Universidad Nacional Sede Manizales (UN-M) para analizar la morfología de los granos de los electro recubrimientos.

2.7.4 Determinación de la rugosidad. La rugosidad en los electro recubrimientos de níquel es una característica de gran relevancia, ya que generalmente se busca que la superficie del producto terminado presente un bajo grado de ésta, con el fin de alcanzar una mejor calidad de brillantez.

Para las medidas de la rugosidad de los recubrimientos, se empleó un Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) en el modo de Microscopía de Fuerza Atómica en Contacto (AFM-C) modelo Auto Probe CP de la UN-M, realizando barridos de áreas de $25\mu\text{m}^2$ y $4\mu\text{m}^2$. Para el tratamiento de las imágenes se empleó el software ProScan Image Processing (PSIP) que posee el equipo.

2.7.5 Determinación de la microdureza. La determinación de la microdureza de los electro recubrimientos de níquel se realizó aplicando el ensayo de microdureza Vickers empleando un microdurómetro marca Leitz, una carga de 100 g y con base en las normas ASTM B-578 (1999) y ASTM E-384 (1989). Las probetas fueron montadas en resina epóxica y luego fueron sometidas a un corte transversal y a una preparación metalográfica adecuada.

2.7.6 Determinación de la adherencia. Se realizaron ensayos tipo pull-off empleando un equipo de tracción lenta que convierte la fuerza concéntrica ejercida sobre el recubrimiento en señales eléctricas analógicas para ser procesadas por el hardware y el software LabView. Los ensayos se realizaron siguiendo los requerimientos de la norma ASTM D 4541-02

2.7.7 Determinación de la Microestructura y las Microtensiones. La determinación de la microestructura y las microtensiones se realizó empleando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro que posee geometrías de Haces Paralelos y Bragg Brentano.

Para medir los esfuerzos internos de los electrodepósitos de níquel se utilizó el método de análisis Sen^2 . Los datos de difracción fueron obtenidos usando radiación $\text{Cu K}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$, con una geometría de haces paralelos implementada en un sistema Bruker AXS D8 Advance con radiación característica en la cual se modificó el ángulo ψ , por variaciones en el ángulo de incidencia del haz de rayos X; los ángulos escogidos para la incidencia fueron de 30° a 80° y los intervalos de barrido en el ángulo 2θ de 2° , 5° , 10° y 15° . Adicionalmente las muestras fueron analizadas con otro instrumento Bruker AXS D8 Advance, que tiene implementada la geometría de incidencia normal Bragg-Brentano, con el fin de observar el espaciado interplanar d_o , libre de esfuerzos.

2.7.8 Pruebas de corrosión. La caracterización electroquímica se llevó a cabo según normas ASTM G-57 y ASTM G-3, mediante las técnicas de Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización Lineal, empleando un potencióstato GAMRY calibrado bajo norma ASTM – G5.

Las pruebas se hicieron a temperatura ambiente (25°C) en un electrolito libremente aireado de NaCl al 6%, empleando una celda compuesta por tres electrodos donde se empleó el electrodo de referencia de Ag/AgCl y alambre de platino como contra electrodo.

Los ensayos electroquímicos fueron realizados inmediatamente después de la inmersión de la muestra en el electrolito a una velocidad de 0.2 mV/s y en el rango de potencial de -250 mV a 250 mV para el caso de la extrapolación de Tafel y de -20 mV a 20 mV para la resistencia a la polarización lineal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los parámetros de evaluación del deterioro se hará referencia a los resultados que se obtienen al emplear la técnica de corriente directa en la obtención de los electro recubrimientos de níquel con el fin de realizar la discusión comparativa con la técnica de corriente pulsante.

3.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE PULSO

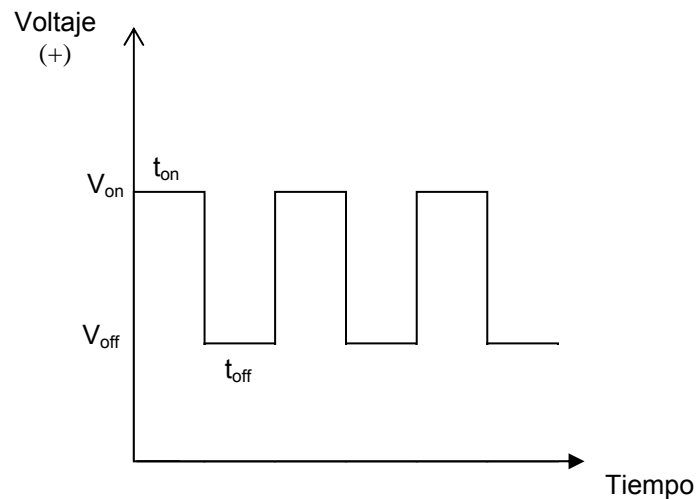
Para realizar el estudio de los electro recubrimientos empleando corriente pulsante se diseñó una serie de pruebas preliminares tendientes a escoger los parámetros de pulso más representativos. Posteriormente se realizó el diseño experimental con las variables escogidas y se realizó la medición de los espesores y sobre espesores para la escogencia de las mejores condiciones del proceso.

3.1.1 Determinación de los parámetros de pulso. En los procesos de electrodeposición que emplean corriente pulsante es común encontrar referencias variadas sobre los valores en que deben oscilar los parámetros de pulso. En este estudio y debido a las condiciones hidrodinámicas (tambor rotatorio) en que se desarrolla la obtención de los electro recubrimientos, se hizo necesario diseñar y ejecutar una serie de pruebas preliminares con el fin de determinar el rango de variación de los parámetros involucrados.

Con estos ensayos se buscó la determinación de los voltajes de deposición (V_{on}), los voltajes de relajación (V_{off}), el ciclo de carga ($\alpha = t_{on} / (t_{on} + t_{off})$), los tiempos de encendido o tiempos en los que ocurre la deposición del metal (t_{on}) y los tiempos

de relajación del metal depositado (t_{off}). En la Figura 19 se muestra un esquema que permite visualizar de manera clara dichos parámetros.

Figura 19. Esquema de los parámetros de pulso empleando corrientes pulsantes



Estas pruebas permitieron escoger las variables que se debían manejar y junto con el estudio teórico sirvieron de base para plantear y desarrollar el diseño factorial requerido para el estudio de electrodeposición del níquel. Los parámetros y los niveles escogidos se muestran en la Tabla 4

Tabla 4. Parámetros y niveles escogidos

Parámetro	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
V_{on}	10 V	12 V	
t_{on}	50 ms	500 ms	
	0.20	0.50	0.83

Es de anotar que el voltaje de relajación V_{off} mostró que los mejores resultados se obtenían empleando un voltaje de 2V, igualmente, el tiempo de relajación t_{off} , depende de los valores que presenten el voltaje de deposición V_{on} y el ciclo de carga .

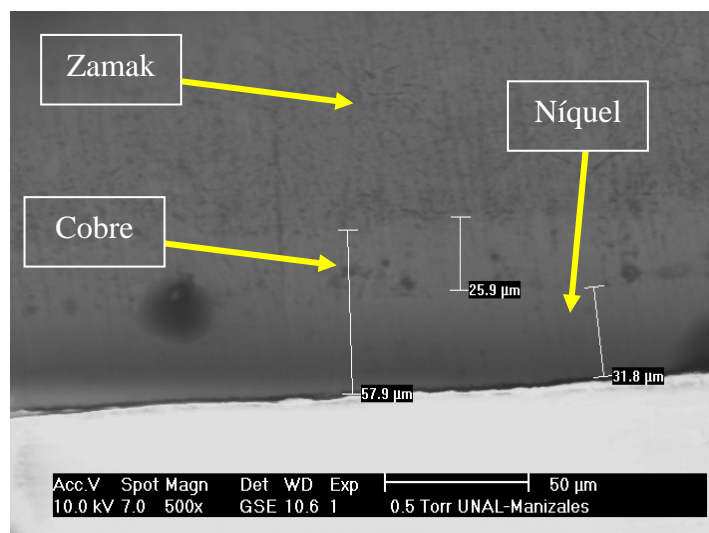
En la Tabla 6 se reportan los espesores y sobre espesores promedio evaluados en veinte pruebas de deposición electrolítica de níquel realizadas con corriente directa (Guerrero, J. et al. 2006 [16])

Tabla 6. Espesores y sobre espesores de los recubrimientos electrolíticos de níquel empleando corriente directa

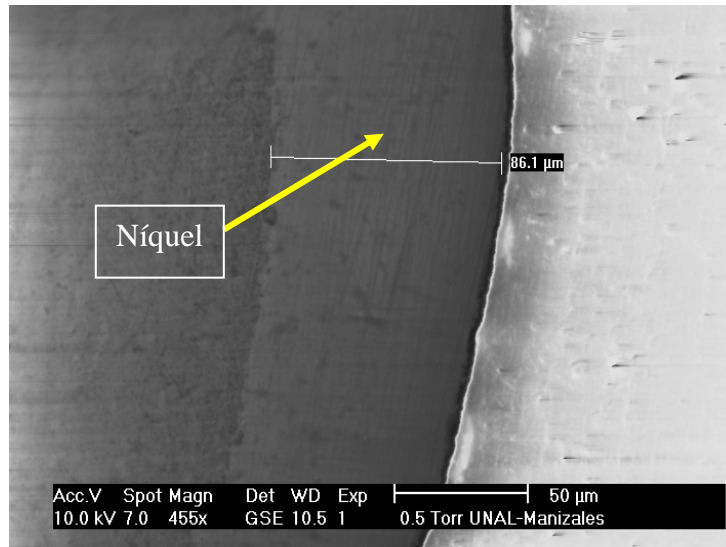
Espesor (μm)	Sobre espesor (%)
38.42 ± 0.88	136 ± 12

En la Figura 20.a se muestra una fotografía obtenida con microscopía electrónica de barrido de la zona en la cual se midió el espesor del recubrimiento de níquel, evidenciándose el sustrato de zamak, la capa intermedia de cobre y la capa depositada de níquel. En la Figura 20.b, se muestra la fotografía del recubrimiento de níquel obtenida del borde de la probeta notándose la clara diferencia en espesores que se presenta.

Figura 20. Espesores de recubrimientos. a) zona central de la probeta b) zona de borde



a)



b)

Los valores obtenidos con el diseño planteado permitieron encontrar valores de sobre espesores hasta 2.4 veces menores a los obtenidos con corriente directa, sin embargo, en estos casos los valores de espesor de capa depositada fueron demasiado bajos.

Luego de correlacionar los valores de espesor y sobre espesor tal y como se muestra en el Anexo 1, se determinó que las mejores condiciones para la obtención de los recubrimientos de níquel con corriente pulsante se encuentran empleando un $V_{on} = 10V$, $t_{on} = 500 ms$, $\alpha = 0.83$ y $t_{off} = 100 ms$, ya que se obtienen buenos valores de espesor de capa depositada muy cercanos a los obtenidos con corriente directa, y además se logró una disminución en el porcentaje de sobre espesor de los recubrimientos al compararlo con el obtenido empleando corriente directa.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Dibari (2002) ya que se evidencia que al emplear la técnica PC, la densidad de corriente en los bordes o aristas vivas se encuentra mejor distribuida debido al tiempo que tienen los iones

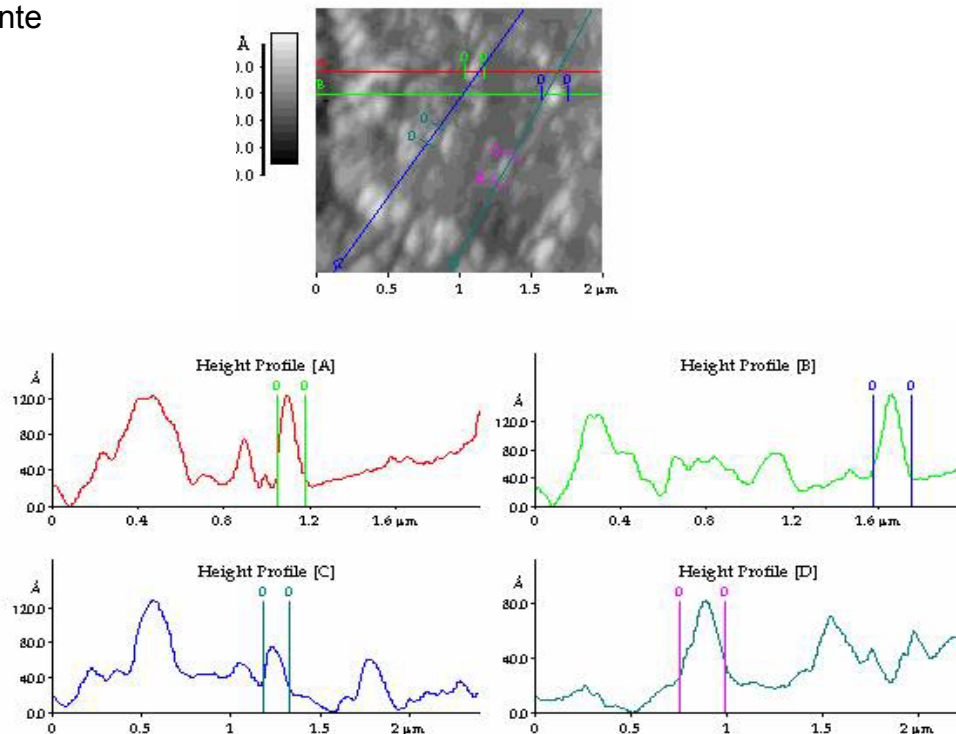
para efectuar la migración y reacomodación dentro de la estructura del recubrimiento.

3.2 TAMAÑO DE GRANO

En la Figura 21 se observa el análisis de tamaño de grano, en el cual se tomaron aleatoriamente cuatro granos barriendo áreas de $4\mu\text{m}^2$ y $25\mu\text{m}^2$. En la figura se observa el tamaño de los granos analizados y las curvas mostradas en la parte inferior grafican la altura de cada uno de los granos seleccionados en la micrografía, de cuyas medidas se obtiene un tamaño de grano promedio del recubrimiento.

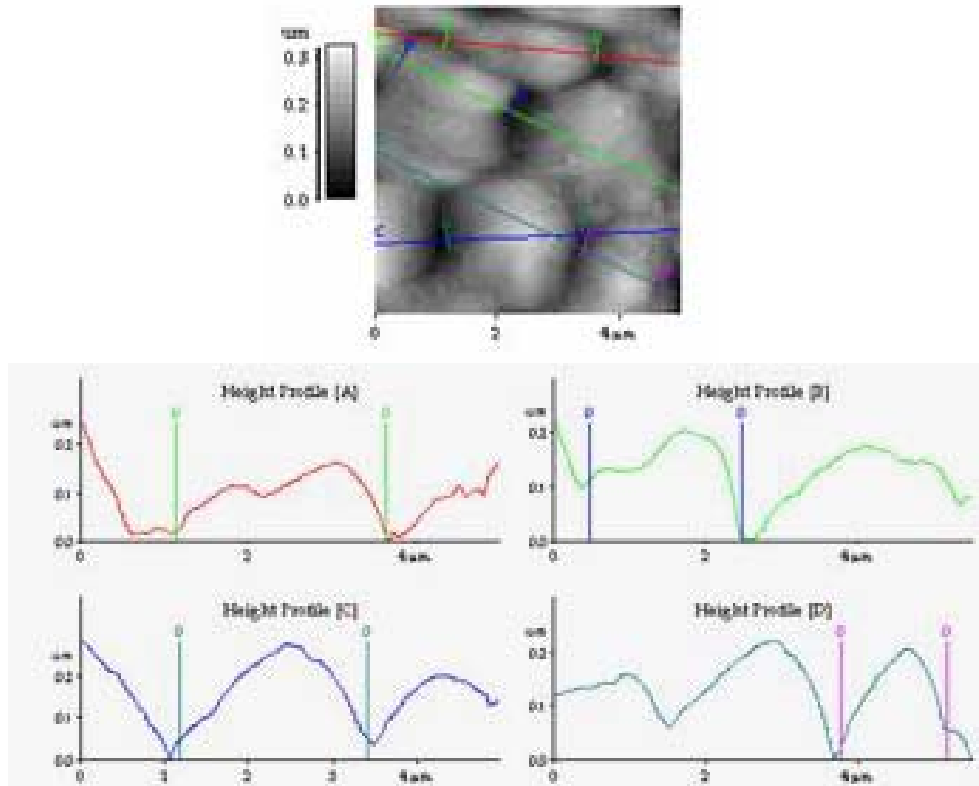
En los recubrimientos de níquel obtenidos con corriente pulsante se encontró un tamaño de grano promedio de $0.176\ \mu\text{m}$. En la Figura 21 se muestran las zonas analizadas para la determinación del tamaño de grano.

Figura 21. Tamaño de grano del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante



En el caso de la corriente directa, los recubrimientos de níquel poseen un tamaño promedio de los granos de 2.05 μm , En la Figura 22 se muestran las zonas analizadas para la determinación del tamaño de grano

Figura 22. Tamaño de grano del recubrimiento de níquel obtenido con corriente directa

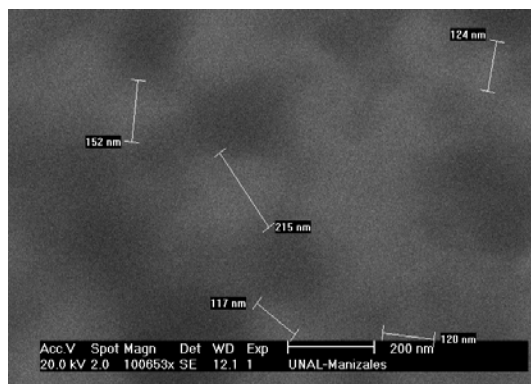


Como se observa en las figuras 21 y 22 las condiciones finales escogidas para la obtención de recubrimientos de níquel con corriente pulsante, conducen a un tamaño de grano muy fino (10 veces menor) comparado con el obtenido con la técnica de corriente directa. Esto también se corrobora al evaluar la morfología y tamaño de los granos.

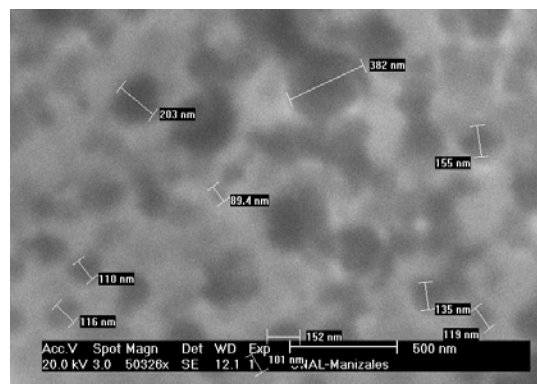
Adicionalmente, se realizaron mediciones del tamaño de grano empleando Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) obteniéndose resultados que concordaron con los obtenidos con Microscopia de Fuerza Atómica.

En la Figura 23 (a. y b.) se muestra fotografías en donde se observan granos de varios órdenes de nanómetros para el caso de la corriente pulsante y granos de tamaño mucho mayor para la corriente directa. A su vez se evidencia la mejor distribución de los granos que se forman con la interrupción controlada de la corriente. En el caso de la corriente directa (Figura 23 c.) se observaron unos granos de forma irregular, con crecimientos de manera no uniforme y espacios intergranulares que pueden generar un débil comportamiento frente a los fenómenos de deterioro a los que se someten los recubrimientos de níquel.

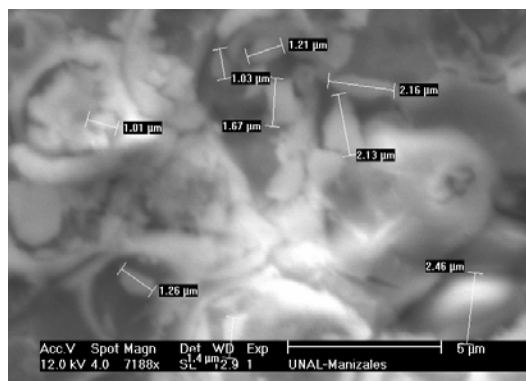
Figura 23. SEM de recubrimiento de níquel con corriente pulsante a) y b); y corriente directa c)



a)



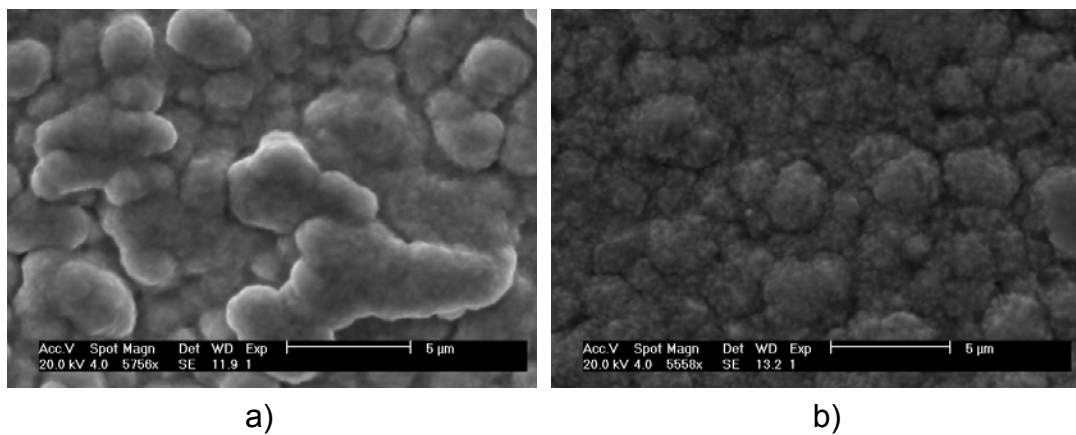
b)



c)

En la Figura 24 a. se observa la morfología de los granos del recubrimiento obtenido con DC el cual posee granos de diferentes tamaños y cristales de forma irregular. En la estructura obtenida con PC (Figura 24 b) se observan colonias de granos dispuestos de manera más uniforme y más finos en toda el área, generando un depósito más compacto.

Figura 24. SEM de recubrimientos de níquel (a. Corriente Directa; b. Corriente pulsante)



Empleando corriente pulsante se evidenció la generación de núcleos de nuevos cristales los cuales al estar influenciados por los parámetros de pulso no presentan un alto crecimiento debido a que la velocidad de nucleación se incrementa rápidamente y hace que el tamaño cristalino sea más pequeño (Xuetao, Y. 2007).

Al comparar los recubrimientos obtenidos por las dos técnicas se encuentra que la electrodeposición por corriente pulsante genera un medio efectivo para perturbar los procesos de adsorción y desorción que ocurren en la interfase recubrimiento/electrolito y debido a esto se generan las condiciones para controlar la microestructura de los depósitos de níquel (El-Sherik. A., 1996).

Lo anterior se consigue debido a que mediante la técnica PC se generan mayores sobrepotenciales negativos que ocasionan una baja movilidad superficial de los adiones o centros de nucleación generando altas velocidades de nucleación y ocasionando un crecimiento de granos reducido (Paunovic M. 1998).

3.3 RUGOSIDAD

Los resultados obtenidos al evaluar la rugosidad de los recubrimientos de níquel se encuentran en las Figuras 25 y 26. Se debe mencionar que las escalas en los que se representan las alturas de los granos y las áreas de análisis son diferentes, si embargo, se evidencian de manera clara las grandes diferencias obtenidas por las dos técnicas.

Al comparar las dos figuras se observa que hay un fuerte incremento en la rugosidad de las superficies al emplear la corriente directa y se nota la fuerte influencia ejercida por las condiciones de electrodeposición con corriente pulsante en el tamaño y la orientación del grano (Bund, A. 2005).

Con el análisis de la topografía (Figura 25) se encontró que el recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante, presenta una topografía relativamente homogénea con algunas zonas donde la rugosidad de la capa depositada presenta bajos relieves que indica una rugosidad muy baja. Se notan aglomerados de granos creciendo en direcciones definidas y con alturas adecuadas.

Luego de emplear el software PSIP se encontró que los recubrimientos de níquel presentan un valor de rugosidad promedio de 16.8 A°. Cada valor obtenido es el promedio de 4 mediciones.

En la Figura 26 se muestran las zonas analizadas y el histograma generado para el cálculo de la rugosidad.

Figura 25. Topografía del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante

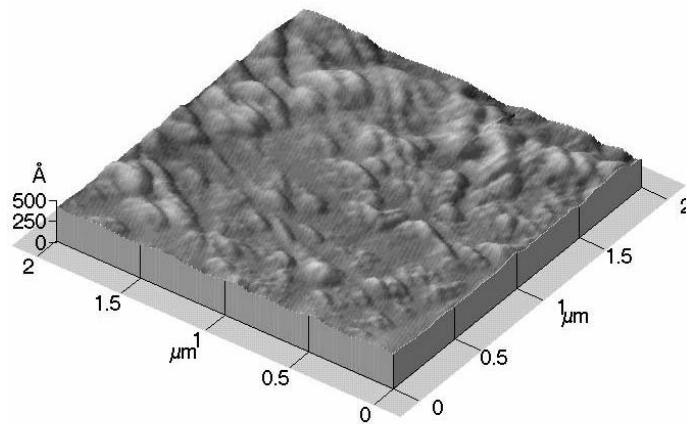
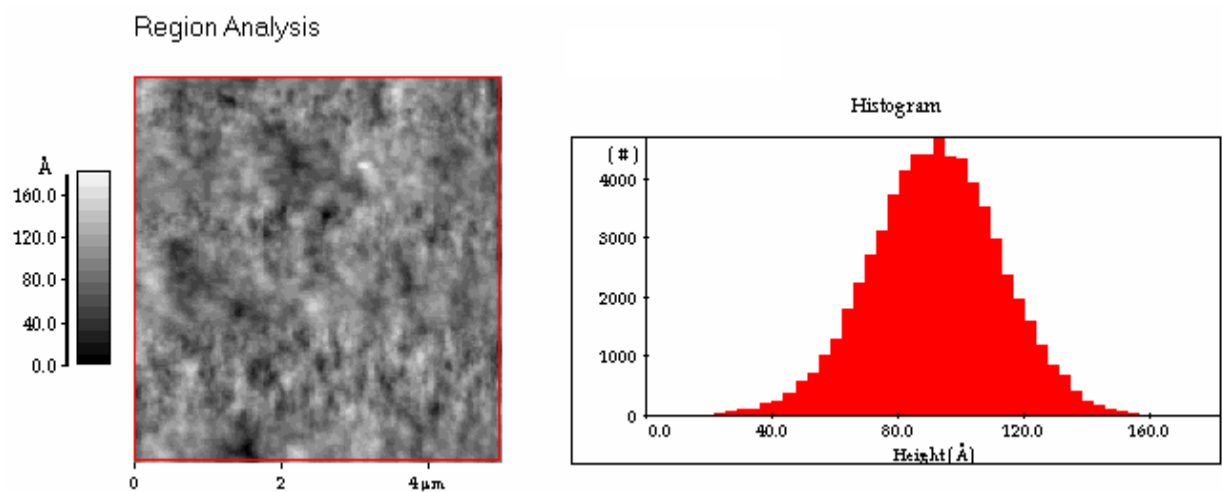
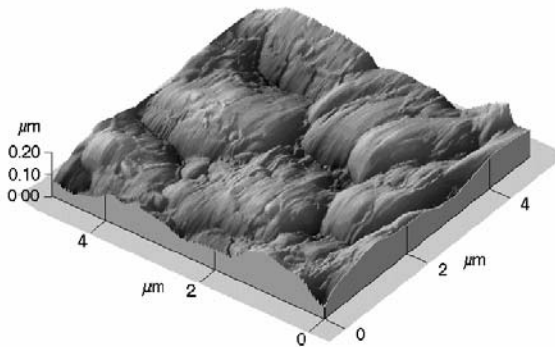


Figura 26. Histograma generado para el cálculo de la rugosidad



En el caso de los recubrimientos de níquel obtenidos con corriente directa presentaron un valor promedio de rugosidad 348 Å. En la Figura 27 se presenta la topografía del recubrimiento.

Figura 27. Topografía del recubrimiento de níquel obtenido con corriente directa



Al comparar el valor de rugosidad de los recubrimientos obtenidos con corriente pulsante y corriente directa, se encuentra que la generación de ondas interrumpidas favorece en gran medida los fenómenos de nucleación y hace que el crecimiento sea más lento que cuando se emplea corriente directa (Guerrero, J. et al. 2005 [13-14]). Esto se refleja en la menor altura de los granos y en la homogeneidad de la capa depositada con lo cual el valor promedio de rugosidad al usar corriente pulsante es 19 veces menor al obtenido empleando corriente directa.

3.4 MICRODUREZA

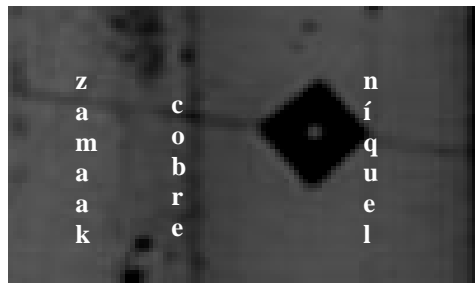
En la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos para algunas de las pruebas realizadas durante el desarrollo del diseño experimental en las cuales fue posible realizar la medición de microdureza, ya que contaban con el espesor recomendado por la norma ASTM B-578. En la Figura 28, se observa la huella obtenida en una de las mediciones realizadas.

Se encontraron valores promedio de dureza mayores a 640 HV (Kg/mm^2) (Guerrero, J. et al. 2005 [12]). Los valores que se obtuvieron son más altos que aquellos obtenidos con la técnica de corriente directa, en donde se encontró un valor promedio de dureza de 530 ± 34 HV (Kg/mm^2), luego de realizar 10 mediciones.

Tabla 7. Mediciones de microdureza en los recubrimientos del diseño experimental

Prueba	V _{on} (V)	V _{off} (V)	t _{on} (ms)	Dureza (HV)
1	10	2	500	666 +/- 29
2	12	2	500	658 +/- 40
5	10	2	50	643 +/- 18

Figura 28. Huella tomada sobre el recubrimiento de níquel.



Los valores encontrados se encuentran acorde con los reportados por Mishra (2004) y se asocian al comportamiento relacionado con el menor tamaño de grano obtenido con la técnica de corriente pulsante lo que hace que el recubrimiento sea más compacto, más fino y más resistente a la penetración generada por la indentación.

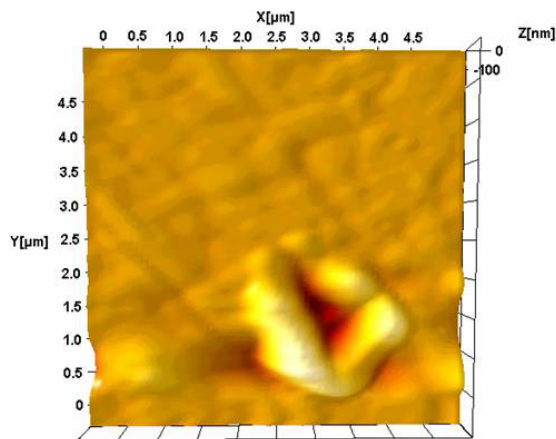
De igual manera se realizó la medida de la dureza del recubrimiento de níquel obtenido con corriente pulsante a escala nanométrica, empleando el microscopio de Barrido por Sonda en el modo AFM. Esta medida se empleó como herramienta de verificación de los valores de microdureza obtenidos.

Para generar la huella de indentación se utilizó un indentador piramidal de 3 caras (Berkovich) y el análisis del valor de nanodureza se realizó con ayuda del software

PSI (ProScan Image Processing) desarrollado por la compañía Park Scientific Instruments, el cual viene incluido con el software de control del instrumento SPM.

En la Figura 29 se muestra la imagen obtenida en donde se observa la huella de la indentación. La fuerza de indentación empleada fue de $2.81E^6$ nN, con lo cual se generó un área proyectada promedio de 0.5478 m^2 . Por medio de estos valores se obtuvo un valor de nanodureza aproximada de 5.12 GPa, equivalente a 522.09 Kg./mm^2 .

Figura 29. Imagen de la huella obtenida en mediciones de nanodureza



A pesar de que las mediciones de nanodureza se realizan empleando un área aproximada de 25 m^2 , se considera que el valor obtenido para el recubrimiento de níquel representa una buena aproximación a los valores hallados mediante el ensayo Vickers.

3.5 ADHERENCIA

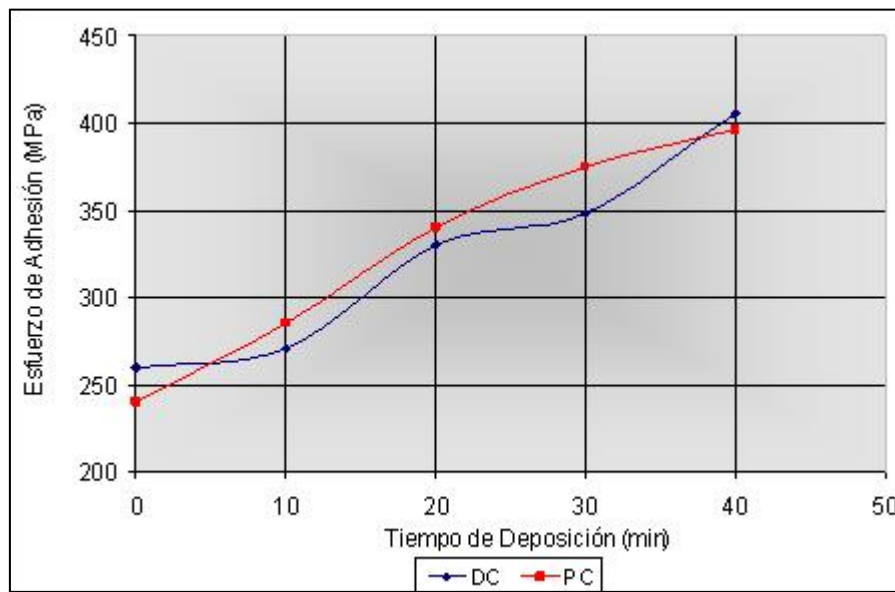
Para evaluar la adherencia de los recubrimientos se emplearon diferentes tiempos de deposición para encontrar una tendencia del comportamiento adhesivo del recubrimiento de níquel que se asociara al espesor del recubrimiento y a la técnica empleada.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8 y se presentan gráficamente en la Figura 30.

Tabla 8. Esfuerzos de adhesión con DC y PC

Tiempo (min)	Esfuerzos de Adhesión (MPa)	
	DC	PC
0	260	240
10	270	285
20	330	340
30	348	375
40	405	396

Figura 30. Esfuerzos de adhesión con DC y PC



Para el recubrimiento de níquel el esfuerzo como función del tiempo de deposición fue muy fluctuante. No obstante se puede notar una leve superioridad de la técnica de corriente pulsante en los tiempos intermedios (10, 20 y 30 min) sobre la adherencia lograda por DC. Para 5 minutos de deposición, el esfuerzo de

adhesión es mayor en DC que por PC. En $t=40$ minutos los valores de adherencia están casi superpuestos, y la pequeña diferencia es estadísticamente insignificante (9 MPa)

Los resultados obtenidos permiten suponer que los mecanismos de anclaje del recubrimiento de níquel a la película de cobre que se genera en los primeros instantes del proceso de electrodeposición es muy similar en las dos técnicas estudiadas.

3.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MICROTENSIONES

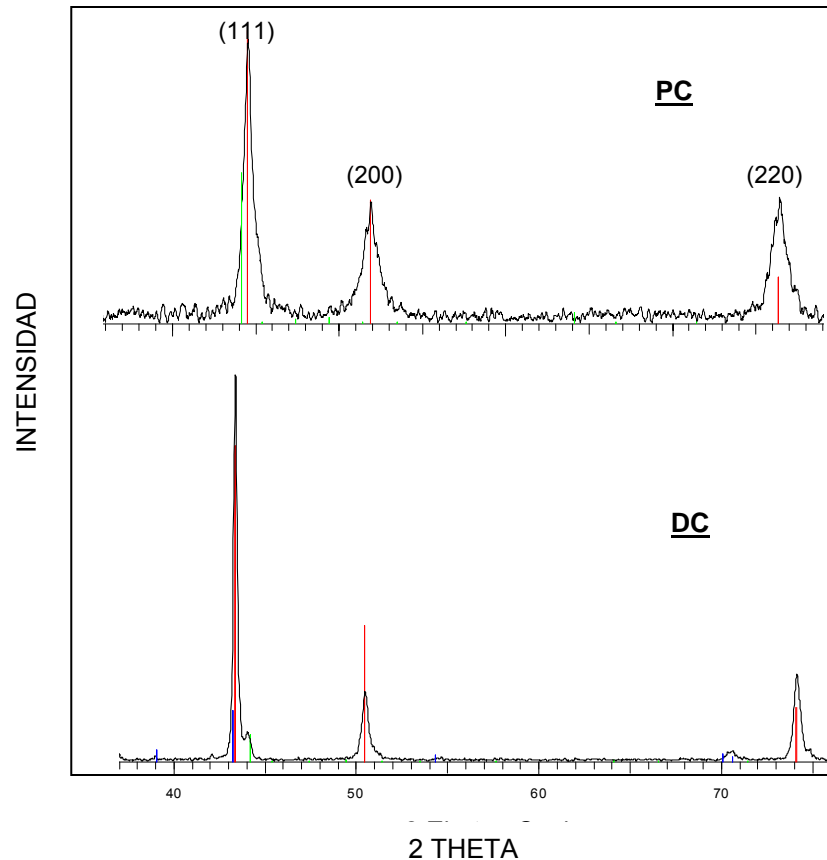
La caracterización estructural se realizó empleando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), los espectros de los electrorecubrimientos obtenidos con DC y PC se observan en la Figura 31, en éstos se distinguen los picos correspondientes a las orientaciones cristalográficas (111), (200) y (220) lo cual coincide a lo reportado por Tang P. (1995) y corrobora que en los recubrimientos electrolíticos de níquel estudiados, los parámetros de pulso no influenciaron la codeposición de impurezas o elementos no deseados.

En la Figura 31 se encuentra uno de los espectros obtenidos en donde se observa que el electro recubrimiento presenta 100% níquel en toda su extensión.

Para los recubrimientos obtenidos con corriente directa estos picos se reducen considerablemente, quedando (111) como la orientación preferencial.

En los espectros se evidencia un aumento en la intensidad relativa de los picos cuando se trabaja con PC, también se nota un leve desplazamiento sobre el eje 2θ , hacia la derecha, lo cual da indicios sobre la evolución del macro esfuerzo residual presente en las películas que produce un efecto de deformación de los cristales en la superficie de la película, modificando el espaciado interplanar, d .

Figura 31. Difractogramas de Rayos X



El ensanchamiento de los picos está relacionado con las microtensiones o esfuerzos microscópicos en la estructura cristalina del material, las cuales provienen de las imperfecciones en la red y se determinan a partir de: a) dos orientaciones cristalográficas bien conocidas y definidas y que además no presenten interferencias con picos cercanos, b) de la separación entre picos y c) del distanciamiento de los picos.

Los resultados obtenidos al analizar el ensanchamiento de los picos permite concluir que los recubrimientos obtenidos con corriente pulsante presentan un mayor grado de esfuerzos internos atribuibles a la mayor velocidad de nucleación que genera un mayor grado de hidrogenación en la superficie del cátodo (Mishra,

R. 2005) y a la presencia de azufre proveniente del la sacarina presente en los
abrillantantes comerciales empleados en los baños tipos Watt's (El-Sherika, A.
2005).

3.7 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.7.1 Extrapolación de Tafel. Los resultados obtenidos de la curva de
polarización para los recubrimientos de níquel con PC y DC se encuentran
gráficamente en la Figura 32. A partir de éstas se obtienen las pendientes de
Tafel β_a y β_c , la constante de Stern-Geary con las cuales se calcularon las
velocidades de corrosión que se muestran en la Tabla 9.

Figura 32. Curvas de polarización de electro recubrimientos de níquel

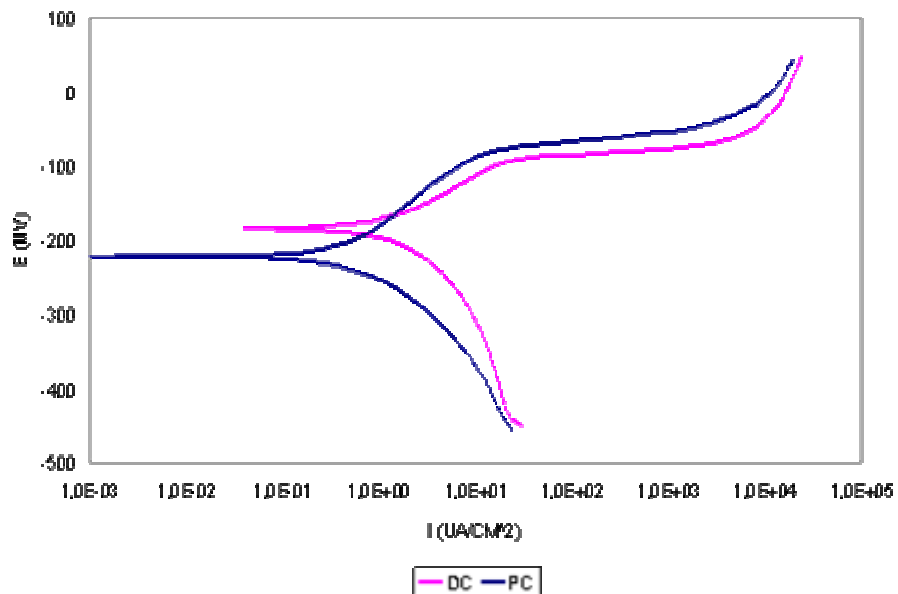


Tabla 9. Pendientes de Tafel y Velocidades de corrosión

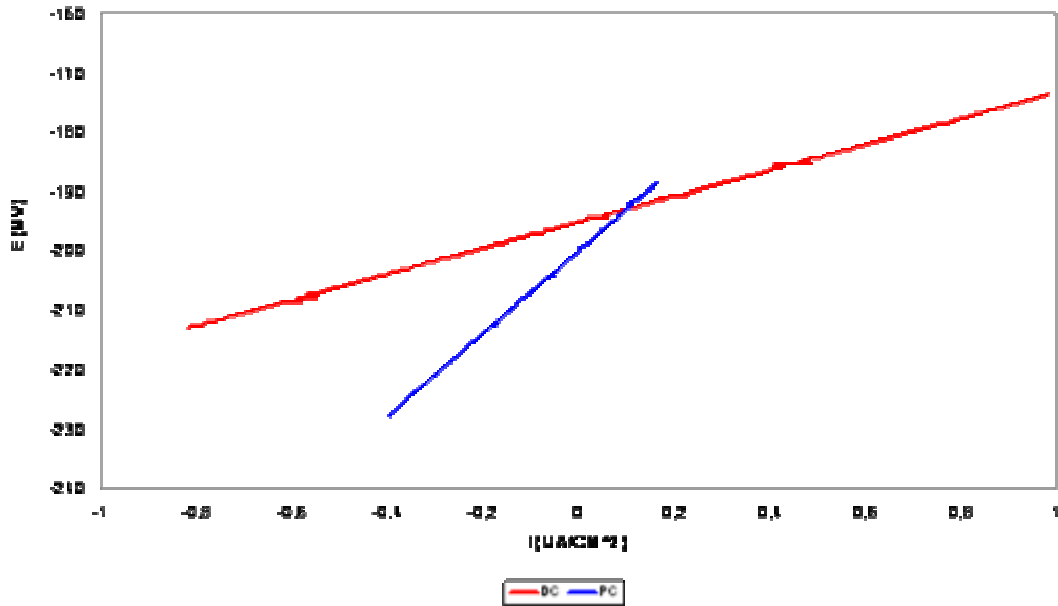
Técnica	E_{corr} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	β (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Velocidad de corrosión (mpy)
DC	-199	51.31	119.84	15,600	0.61	0.0151
PC	-205	79.03	96.47	18,863	0.25	0.0061

Los valores obtenidos para la velocidad de corrosión son 2.5 veces mayores para los recubrimientos obtenidos con corriente directa comparados con los obtenidos con corriente pulsante. Al igual que lo encontrado por Tang, P. (1995), se concluye que los recubrimientos obtenidos con PC pueden proveer una mejor resistencia a la corrosión comparada con la que se tiene al emplear corriente directa.

El mejor comportamiento frente al fenómeno corrosivo, se debe a que la corriente pulsante genera un número mayor de barreras activas que evitan la disolución anódica del níquel desde su superficie, lo cual se encuentra directamente relacionado con tamaño de grano menor (Mishra, A. 2004)

3.7.2 Resistencia a la Polarización Lineal. En la Figura 33 se muestran las gráficas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos obtenidos con DC y PC.

Figura 33. Resistencia a la polarización de electro recubrimientos de níquel



En la Tabla 10 se muestran la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión (V_{corr}) halladas por la técnica de resistencia a la polarización lineal.

Tabla 10. Resistencia a la polarización y velocidades de corrosión

Técnica	R_p ($\Omega \times \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mpy)
DC	21.83	0.715	0.0176
PC	70.26	0.268	0.0067

La Resistencia a la polarización fue más alta en el caso de los recubrimientos obtenidos con corriente pulsante denotando a su vez una mayor protección del recubrimiento frente al fenómeno corrosivo, como lo demuestra la velocidad de corrosión obtenida.

Los valores obtenidos por esta técnica presentan valores más altos que los obtenidos con la técnica de extrapolación de Tafel, pero un grado adecuado de

concordancia. Además, también evidencian la disminución en la velocidad de corrosión al disminuir el tamaño de grano.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron las condiciones de parámetros de pulso en corriente pulsante que permiten conseguir en el electro recubrimiento de níquel disminución de sobre espesor hasta del 54% al ser comparados con los obtenidos con la técnica de corriente directa, lo cual se logró debido a la mejor distribución de la corriente en las zonas de alta densidad.

La técnica de corriente pulsante mediante las altas velocidades de nucleación influencia la generación de colonias de granos más compactos, homogéneos y de tamaño de grano más fino, los cuales permiten mejorar las condiciones de deterioro a los que se someten los electro recubrimientos de níquel.

Se evidenció una marcada diferencia en la rugosidad de los recubrimientos de níquel, encontrándose una topografía homogénea, de bajo relieve, con direcciones de crecimiento definidas y de menor diferencia entre picos y valles en los electro recubrimientos obtenidos con corriente pulsante.

La evaluación de la microdureza de las capas electrodepositadas mostró concordancia con los resultados de rugosidad y tamaño de grano obtenidos, y permitió validar la mayor resistencia que ofrecen los recubrimientos de níquel obtenidos con corriente pulsante a la penetración y al deterioro generado por cargas de impacto, lo cual se encuentra íntimamente ligado al refinamiento en el tamaño de grano.

El análisis de la adhesión del recubrimiento de níquel al sustrato de trabajo recubierto no mostró diferencias significativas en los valores de esfuerzos

obtenidos al comparar las dos técnicas de electrodeposición. Sin embargo, se evidenció una mayor resistencia al desprendimiento al aumentar el espesor de la capa depositada.

El análisis microestructural permitió corroborar el adecuado grado de pureza que se obtiene al emplear la corriente pulsante, los planos característicos de crecimiento cristalino y sirvió como base para la evaluación del grado de microtensiones que se generan en la electrodeposición con corriente pulsante, mostrando un ensanchamiento y desplazamiento de los picos, característico de capas que poseen microesfuerzos en su estructura.

Los ensayos de corrosión permitieron corroborar el menor grado de deterioro y el mejor comportamiento frente a fenómenos corrosivos que presentan los electro recubrimientos obtenidos con corriente pulsante.

El refinamiento de grano, la mejor distribución superficial de los granos, la mayor compactación de los cristales, el mejor desempeño frente a los fenómenos de corrosión y la mayor resistencia a la penetración son parámetros fundamentales que permiten la consecución de recubrimientos de níquel que brindan un mejor comportamiento frente a los escenarios y ambientes de deterioro a los que éstos sean expuestos.

BIBLIOGRAFÍA

1. BAHROLOLOOM M and SANI R. The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel – alumina composite coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol 192, 2005.
2. BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons. New York, 2002.
3. BLUM, W. & HOGABOOM, G. B. *Galvanotecnia y galvanoplastia*. México, Compañía Editorial Continental S.A. 1986.
4. BUND, A. and ISPAS, A. Influence of a static magnetic field on nickel electrodeposition studied using an electrochemical quartz crystal microbalance, atomic force microscopy and vibrating sample magnetometry. *En: Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005), 221–228.
5. CHIN D.; WANG, J.; DOSSENBACH, O.; LOCARNINI, J. y NUMANOGLU A. Mass transfer in pulse plating: an experimental study with rectangular cathodic current pulses. *Electrochimica Acta*. Vol 36 N° 3/4, 1991.
6. DIBARI, G. A. Nickel plating. *Metal Finishing*. Vol 100, supplement 1, 2002.
7. DOMIC, Esteban. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Chile, 2001.

8. DUVA Robert. Electroplating Engineering Handbook, Cap 31: Pulse Plating. Chapman y Hall, 1996.
9. EBRAHIMI, F. and AHMED, Z. The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel . En: Materials Characterization 49 (2003), 373– 379.
10. EL-SHERIK, A.; ERB, U. and PAGE, J. Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. En: Surface and Coatings Technology. 88 (1996), 70-78.
11. GUERRERO, J. W.; LAVERDE, D.; APERADOR, W. y ORTIZ, C. Mejoramiento en el desempeño en la protección contra la corrosión de películas delgadas de cobre/ níquel depositadas sobre substratos de zamak por medio de la técnica de corriente pulsante inversa. En: Congreso Latinoamericano de Corrosión. Latincorr (2006: Fortaleza)
12. GUERRERO, J. W.; LAVERDE, D.; APERADOR, W. y VERA, E. Electrodeposición de cobre y níquel sobre substratos de zamak, utilizando corrientes pulsantes con y sin inversión de polaridad. En: Congreso Nacional de Ingeniería Química (XXIII : 2005 : Manizales)
13. GUERRERO, J. W.; LAVERDE, D.; APERADOR, W. y VERA, E. Electrodeposition of nickel plates on copper substrates using PC and PRC. En: International Corrosion Congreso. (16th : 2005 : Beijing)
14. GUERRERO, J. W.; LAVERDE, D.; APERADOR, W. y VERA, E. Enhancement of protection performance against corrosion in nickel/copper thin films

deposited on zamak substrates by the pulse reverse current technique. En: International Corrosion Congreso. (16th : 2005 : Beijing)

15. GUERRERO, J. W.; LAVERDE, D.; APERADOR, W. y VERA, E. Obtención y caracterización de películas delgadas de Ni/Cu depositadas sobre substratos de zamak, mediante la técnica de corriente pulsante inversa. En: Revista Colombiana de Física, Vol 38, 2006.
16. GUERRERO, J. W.; LAVERDE, D.; VERA, E.; PEDRAZA, J. E. Informe Final del Proyecto: Adaptación de la tecnología de corriente pulsante inversa para el mejoramiento del proceso de galvanoplastia en la empresa Fantaxías Ltda. Bucaramanga. 2006.
17. HARWOOD, Ellis. Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton Electrochemistry Group. 1985.
18. IBAÑEZ, A. and FATÁS E. Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters. Surface and Coatings Technology. Vol 191, 2005.
19. JOYA, Y. y RAMIREZ, S. Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usado actualmente en la empresa Fantaxías Ltda. Bucaramanga, 2005. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico) Universidad Industrial de Santander.
20. LANDOLT D. and MARLOT A. Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. Surface and Coatings Technology. Vol 169-170, 2003.

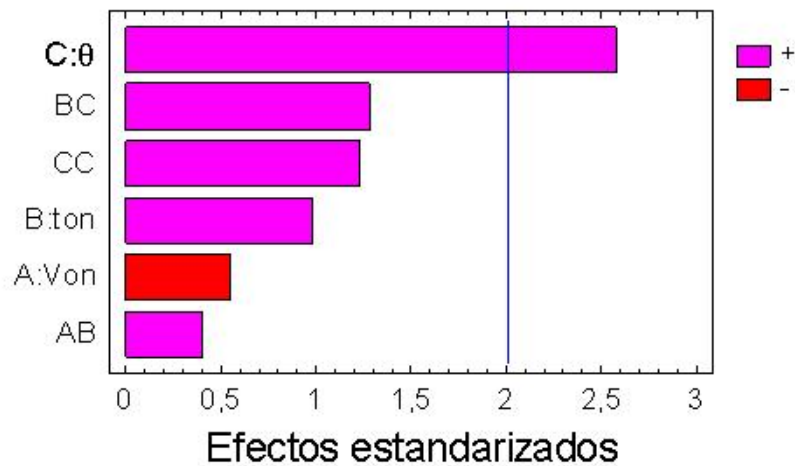
21. LAVERDE, D.; VASQUEZ, C.; VILLAFRADES, R y SARMIENTO, S. Electrodeposición de recubrimientos de níquel sobre sustratos de cobre usando corriente pulsante inversa (PRC) y corriente pulsante periódicamente interrumpida (PIC). En: Congreso Latinoamericano de Corrosión. Latincorr (2006: Fortaleza)
22. LOWENHEIM, Frederick. Modern Electroplating. 2ª ed. John Wiley & Sons. New York, 1963.
23. MANDICH, N. V. Pulse and pulse - reverse electroplating. Metal Finishing. Vol 99, Supplement 1. 2001.
24. MILCHEV, Alexander. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and Growth. Kluwer Academic Publishers, 2002.
25. MISHRA, R and BALASUBRAMANIAM R. Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. Corrosion Science. Vol 46, 2004.
26. MISHRA, R.; BASU, B. and BALASUBRAMANIAM, R. Effect of grain size on the tribological behaviour of nanocrystalline nickel. Short communication. En: Materials Science and Engineering A. 373 (2004), 370–373.
27. PAGOTTO, S; ALVARENGA, C and BALLESTER M. Zn–Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. Surface and Coatings Technology. Vol 122, 1999.
28. PAUNOVIC, M., SCHLESINGER, m. Fundamentals of Electrochemical Deposition. Electrochemical Society Series. John Wiley & Sons. 1998 USA.

29. QU, N.; ZHU, D.; CHAN, K. AND LEI, W. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density. *Surface and Coatings Technology*. Vol 168, 2003.
30. SRIRAMAN, K.R. et al. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. En: *Materials Science and Engineering A* 460–461 (2007), 39–45.
31. SRIVASTAVA, M, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings. En: *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), 3051–3060.
32. TANG, P. Et al. Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallisation control. En: *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995), 347-352.
33. YOUSSEF, K; KOCH, C and FEDWIK, P. Improved corrosion behaviour of nanocrystalline zinc produced by pulse – current electrodeposition. *Corrosion Science*. Vol. 46, 2004.
34. XUETAO, Y.; YU, W.; DONGBAI, S. and HONGYING, Y. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. En: *Surface & Coatings Technology*, (2007).

ANEXO 1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico realizado con el software *statgraphics* mostró que el ciclo de carga era el efecto más significativa dentro de la variable escogida: espesor del recubrimiento.

Gráfico de Pareto estandarizado para Espesor



Análisis de la Varianza para Espesor

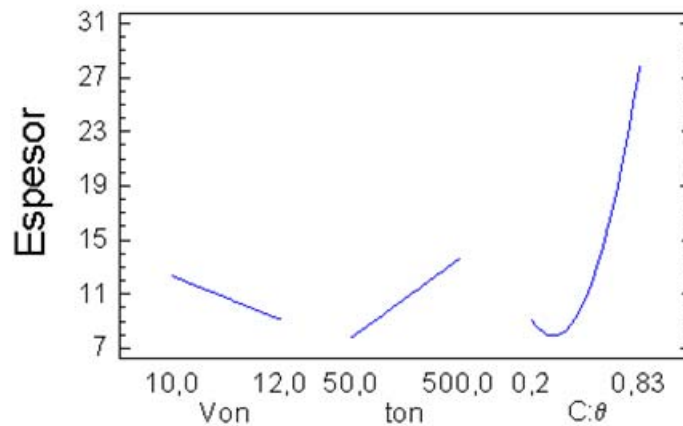
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Von	31,3633	1	31,3633	0,30	0,6094
B:ton	101,391	1	101,391	0,96	0,3725
C:Duty	703,125	1	703,125	6,65	0,0495
AB	16,8033	1	16,8033	0,16	0,7066
BC	173,883	1	173,883	1,64	0,2560
CC	160,193	1	160,193	1,51	0,2731
Error Total	528,732	5	105,746		
Total (corr.)	1729,55	11			

R-cuadrado = 69,4295 por ciento
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 32,7448 por ciento
Error Estándar de Est. = 10,2833
Error absoluto de la media = 5,47237
Estadístico Durbin-Watson = 1,41461 (P=0,1318)
Autocorrelación residual Lag 1 = 0,177922

El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 10,2833. El error absoluto de la media (MAE) de 5,47237 es el promedio del valor de los residuos

Al analizar el gráfico de los efectos principales se encontró que el voltaje de deposición = 10V, el tiempo de deposición = 500 ms y el ciclo de carga igual a 0.83, permitían la obtención de un espesor apropiado y adecuado para las condiciones de trabajo requeridas.

Gráfico de Efectos principales para Espesor



Adicionalmente el software arrojó una respuesta optimizada en la que se obtiene un valor de espesor cercano al requerido por la técnica de referencia.

Respuesta Optimizada

Meta: maximizar Espesor

Valor óptimo = 35,876

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Von	10,0	12,0	10,0
ton	50,0	500,0	500,0
	0,2	0,83	0,83