



# Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos

Narora Imaz Molina

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Departament de Química Física  
Facultat de Química  
Universitat de Barcelona

Programa de doctorado: Electroquímica, Ciencia y Tecnología

# Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos

Memoria presentada por:

**Naroa Imaz Molina**

para optar al título de

*Doctora por la Universitat de Barcelona*

Directoras de Tesis

**Dra. Maria Sarret Pons**  
Profesora Titular de Química Física  
Universitat de Barcelona

**Dra. Eva García Lecina**  
Responsable Unidad de Superficies Metálicas  
División de Superficies  
Fundación CIDETEC

Barcelona, septiembre de 2013



**Maria Sarret Pons**, Profesora del Departament de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona y **Eva García Lecina**, Responsable de la Unidad de Superficies Metálicas de la División de Superficies de Fundación CIDETEC,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado *Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos*, ha sido realizado por la Licenciada en Química Naroa Imaz Molina en la División de Superficies de Fundación CIDETEC y en el Departament de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona bajo nuestra dirección, dentro del Programa de doctorado "Electroquímica. Ciencia y Tecnología". El estudio ha sido efectuado desde noviembre de 2007 hasta septiembre de 2013, siendo presentado por **Naroa Imaz Molina** para obtener su título de **Doctora por la Universitat de Barcelona**.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Barcelona a veintiséis de septiembre de dos mil trece.

**Dra. Maria Sarret Pons**  
Profesora Titular de Química Física  
Universitat de Barcelona

**Dra. Eva García Lecina**  
Responsable Unidad de Superficies Metálicas  
División de Superficies  
Fundación CIDETEC



## Agradecimientos

He de confesar que siempre he tenido muchas dudas sobre si iba a incluir un apartado de agradecimientos en la memoria de la Tesis, ya que no puedo evitar sentir cierto grado de escepticismo y apuro al leer los escritos por otras personas. Ahora que llega el final del largo y a veces complicado viaje que ha representado para mí esta Tesis siento que tengo mucho que agradecer y a muchas personas, las cuales me han facilitado el camino y considero que lo más natural es que quede recogido en este trabajo que han ayudado a realizar.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Fundación CIDETEC y en especial al Dr. José Antonio Díez el darme la oportunidad de llevar a cabo esta Tesis Doctoral y las facilidades para su realización. Asimismo, agradecer a la empresa IkanKronitek, S.L. por apoyar este trabajo, especialmente a su director-gerente Mikel Sarasola, quien siempre ha mostrado un gran interés en el mismo y me ha abierto las puertas de “su casa”, facilitándome toda la información y consejos prácticos que he necesitado, así como la posibilidad de utilizar las instalaciones de la empresa.

Quiero dar las gracias a mis directoras de Tesis, sin las cuales no hubiese podido realizarla. A la Dra. María Sarret (Universitat de Barcelona) por compartir conmigo su conocimiento y experiencia y a la Dra. Eva García (Fundación CIDETEC) por supervisar esta Tesis Doctoral, orientarme, hacerme pensar y ofrecerme nuevos puntos de vista, así como por brindarme la oportunidad de realizar una estancia en la Universidad de Vigo y de presentar mis trabajos en congresos nacionales e internacionales.

Durante estos años he sentido un gran apoyo por parte de mis compañeros de la División de Superficies de CIDETEC, quienes, de una u otra manera, me han ayudado enormemente en la realización de la presente Tesis. Muchas gracias a quienes han contribuido de una forma directa en este trabajo: Iván, Eneritz, Haritz, Carlos, Ixone, Asier, Aitor, Mario y, especialmente, Nekane, cuya actitud, predisposición y afán por el trabajo bien hecho hacen que sea una suerte trabajar con ella. A mis co-doctorandas, Bea y Belén, quienes mejor pueden entender los altibajos de este viaje, por ayudarme con su experiencia y por su amistad. A todos mis compañeros de despacho por resolver mis dudas y por los buenos ratos compartidos: Ernst, Irati, Amalía, Leire, Dani y este último año Elena, quien ha tenido que sufrir la etapa de escritura de la Tesis, mostrándose siempre dispuesta a escucharme y ayudarme y quien hace que todo sea mucho más fácil. Y al resto de personas por su interés y constantes ánimos: Nagore, Rubén, David, Itziar R., Itziar G., Gema, Édgar... Por supuesto, aunque no sea de la División, también quiero dar las gracias a Noemí por su preocupación y por animarme siempre.

Por otra parte, me gustaría expresar mi gratitud al personal del Departament de Química-Física de la Universitat de Barcelona. Al Dr. Carlos Müller, por su disponibilidad cada vez que lo he requerido y quien de verdad me alegro que pueda leer estas líneas. A Ivet y Sergi por dedicarme su tiempo en algunas de las tareas de esta Tesis y a Marc, Chema, José Manuel, Anna, Meritxell, Isaraín y Amado por acogerme y facilitarme las cosas durante mis estancias.

No tengo más que palabras de agradecimiento para el Dr. Carlos Ubide, la Dra. Mainer Vidal y, sobre todo, la Dra. Miren Ostra del Departamento de Química Aplicada de la Universidad del País Vasco, quienes han constituido un papel fundamental en la parte correspondiente al estudio quimiométrico de esta investigación. Su conocimiento y su constante y desinteresada ayuda han contribuido de manera importante a dar un valor añadido a esta Tesis y a la publicación de varios artículos.

Del mismo modo, quiero agradecer al Dr. José Antonio Ortega su valioso conocimiento y experiencia en el campo galvánico, así como el seguimiento que ha realizado de este trabajo.

No quiero olvidarme de mis compañeros y profesores de los cursos de doctorado del Programa de Electroquímica, Ciencia y Tecnología por el buen ambiente que vivimos en aquel mes intensivo de clases en Alicante. Espero que a todos os vaya muy bien.

También me gustaría agradecer al Dr. X. Ramón Nóvoa el darme la oportunidad de realizar una breve pero intensa estancia en el Grupo ENCOMAT de la Universidad de Vigo, donde pude llevar a cabo y adquirir conocimientos sobre técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, lo que ha sido de gran utilidad en la realización de este trabajo.

A mis amigos Ainara, María, Marina, Oihane, Aitzi, Borja, Chus... por estar ahí, alentarme e interesarse por la Tesis y por mí. Sobre todo me gustaría dar las gracias a Mikel y Nekane por escucharme, por su paciencia, por entender mis ausencias y por ayudarme a desconectar.

Por último, quiero dedicar este trabajo a mi familia. Gracias Aita y Ama, por el tremendo esfuerzo que habéis hecho siempre para que tuviéramos todas las oportunidades que quisiésemos y que me ha permitido llegar hasta aquí, por inculcarme el valor del trabajo con vuestro ejemplo, por vuestra ayuda y comprensión y por aguantarme, que sé que muchas veces no es una tarea fácil. Quiero dar un agradecimiento especial a mi hermano Aitor porque desde que tengo memoria siempre ha estado ahí para explicarme todas mis dudas (desde las guerras carlistas, pasando por las propiedades de los ángulos y los equilibrios químicos, hasta ayudarme en temas informáticos e idiomáticos de esta Tesis) pero, sobre todo, por saber entenderme, serenarme y motivarme.

*Eskerrik asko - Muchas gracias - Moltes gràcies - Muitas graças*







## MOTIVACIÓN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

La electrodeposición de metales es uno de los métodos más extendidos en la obtención de capas metálicas para muchas aplicaciones decorativas e ingenieriles, principalmente debido a su bajo coste y fácil control. Habitualmente la electrodeposición suele llevarse a cabo mediante corriente continua, donde para un sistema concreto, los únicos parámetros eléctricos que se pueden modificar son el valor de la corriente y la carga aplicada. Ello hace que para un electrolito bajo unas condiciones determinadas, las posibilidades de modificación u optimización de un proceso de electrodeposición sean limitadas. Estas limitaciones pueden ser solventadas mediante técnicas de corriente pulsante, las cuales permiten alterar los procesos dinámicos que tienen lugar en la superficie del electrodo. Además, presentan un mayor número de variables eléctricas que se pueden modificar ( $j_c$ ,  $j_a$ ,  $t_{off}$ ,  $Q_c$ ,  $Q_a$ ...) lo que da lugar a un mayor control sobre la estructura y propiedades de los depósitos obtenidos. Sin embargo, el alto número de variables implicado en la electrodeposición por pulsos de corriente supone un serio obstáculo a la hora de interpretar los resultados experimentales. La mayor parte de los trabajos publicados en este campo utilizan el método de modificación de una variable en cada experimento para estudiar el efecto de los parámetros de electrodeposición, lo que requiere un alto número de experimentos, no permite analizar la interacción entre los parámetros y únicamente abarca una parte del dominio experimental.

El elevado número de experimentos que implicaría el estudio, con métodos convencionales, del efecto de todas las variables implicadas en los procesos de electrodeposición mediante pulsos de corriente ha hecho que la mayoría de los autores se hayan centrado en la investigación de un solo parámetro de pulso o de relaciones entre parámetros ( $t_c/t_{off}$ ,  $j_a/j_c$ ...) en unos rangos experimentales limitados. Además, no existe un método sistemático que permita fijar los valores de dichas variables y en muchas ocasiones la información encontrada en bibliografía resulta vaga y parcial. Las ventajas del empleo de la electrodeposición mediante pulsos de corriente en la obtención de recubrimientos metálicos y los problemas y limitaciones experimentales asociados al estudio de estos procesos fueron detectados en trabajos previos realizados, centrados en la electrodeposición de cobre [1] y níquel [2], los cuales ayudan a contextualizar los antecedentes y la motivación de esta Tesis.

En este contexto, los métodos quimiométricos pueden representar una herramienta muy útil en el estudio de la electrodeposición de metales y aleaciones mediante pulsos de corriente, ya que permiten la variación simultánea de las variables estudiadas, reduciendo el número de experimentos, proporcionan información acerca de la interacción entre variables y pueden

conducir a la optimización de un proceso en un menor tiempo que los procedimientos tradicionales.

Por otra parte, la electrodeposición de cromo, constituye, a día de hoy, uno de los procesos más importantes de la industria galvánica, debido a la extraordinaria combinación de propiedades que posee este metal (aspecto, dureza, resistencia al desgaste y a la erosión, bajos coeficientes de fricción y altos puntos de fusión) y que lo hacen valioso para muchas aplicaciones industriales e ingenieriles. Sin embargo, las reacciones que tienen lugar durante el proceso provocan una baja eficiencia de corriente y el agrietamiento del depósito, mermando, en consecuencia, su capacidad anticorrosiva y la vida útil de los componentes cromados. Asimismo, el problema más grave asociado a la electrodeposición de cromo es la demostrada toxicidad, carcinogeneidad y tendencia a bioacumularse del cromo hexavalente, lo que ha fomentado la búsqueda de alternativas viables que permitan sustituir este tipo de procesos. Teniendo en cuenta su extensión en numerosas aplicaciones industriales y mientras se consiga desarrollar una alternativa viable al cromo duro, se considera importante aumentar la calidad de estos recubrimientos, mejorando su funcionalidad e incrementando su vida en servicio. Además, el proceso de cromado constituye un sistema conocido, con un electrolito simple y con limitaciones superables mediante la aplicación de pulsos de corriente. En este sentido, se ha considerado que la investigación de este proceso es adecuada como base comparativa para los recubrimientos alternativos a desarrollar posteriormente y para llevar a cabo la aplicación y la optimización de las técnicas quimiométricas, con objeto de establecer un método sistemático en el estudio y la selección de los parámetros de nuevos procesos de electrodeposición mediante pulsos de corriente.

Una de las alternativas al cromo duro más destacadas es la electrodeposición de NiW, debido a las excelentes propiedades mecánicas, tribológicas, buena resistencia a los oxidantes ácidos y la alta temperatura de fusión de esta aleación. Sin embargo, las aleaciones de NiW obtenidas mediante corriente continua presentan una serie de problemas a resolver, como una baja eficiencia de corriente, tendencia al agrietamiento, necesidad de un tratamiento térmico posterior para alcanzar una dureza comparable a la del cromo duro y limitada resistencia a la corrosión que hacen que sea necesario profundizar en su conocimiento y desarrollo.

Teniendo en cuenta lo expuesto, el objetivo general planteado en esta Tesis ha sido la aplicación de herramientas quimiométricas en el estudio y optimización de los parámetros implicados en la electrodeposición de cromo y NiW mediante pulsos de corriente. El trabajo realizado para conseguir este objetivo se ha expuesto en la presente memoria, estructurada en 9 capítulos, cuyo contenido se resume a continuación:

En el capítulo 1 se realiza una introducción donde se muestra el estado del arte de los electrolitos y recubrimientos estudiados en esta Tesis y se describen las características de las herramientas quimiométricas empleadas. En el capítulo 2 se presentan los objetivos generales de esta Tesis, mientras que en el capítulo 3 se describen los sistemas experimentales utilizados en la obtención de los recubrimientos, así como las técnicas de caracterización y condiciones empleadas.

Los capítulos 4, 5 y 6 corresponden al estudio de los recubrimientos de cromo. En el caso del capítulo 4 se describe el estudio mediante herramientas quimiométricas de un proceso de electrodeposición de cromo por pulsos de corriente. En el capítulo 5 se muestra la caracterización de la corrosión en presencia de cloruros de dos de los recubrimientos de cromo obtenidos en el estudio del capítulo 4 y su comparación con depósitos obtenidos mediante corriente continua. El capítulo 6 está dedicado a un caso práctico de aplicación de un proceso de electrodeposición por pulsos a un proceso industrial de cromado duro, donde se han empleado estrategias quimiométricas adecuadas para esta escala.

El estudio de los recubrimientos de NiW queda recogido en los capítulos 7 y 8. El capítulo 7 se centra en la optimización de un electrolito de NiW y en su evolución con la carga aplicada, así como en la definición de los rangos de trabajo. En el caso del capítulo 8, se describen los resultados obtenidos en la aplicación de las herramientas quimiométricas establecidas en el capítulo 4 en el estudio de un proceso de electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente.

Finalmente, en el capítulo 9 se muestran las principales conclusiones de este trabajo.

Esta memoria incluye un apéndice donde se listan los símbolos y acrónimos utilizados y un apéndice donde se recogen las publicaciones y contribuciones en conferencias relacionadas con el trabajo realizado en la presente Tesis.

---

1 N. Imaz, E. García-Lecina, C. Suarez, J.A. Díez, J. Molina, V. García-Navas, Transactions of the Institute of Metal Finishing 87 (2009) 64.

2 . Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, Transactions of the Institute of Metal Finishing 88 (2010) 256



## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
1.1	Electrodeposición mediante pulsos de corriente	7
1.1.1	Electrodeposición de metales	7
1.1.2	Electrodeposición de metales mediante pulsos de corriente	10
1.2	Métodos quimiométricos	12
1.2.1	Introducción a la quimiometría	12
1.2.2	Diseño de experimentos	14
1.2.3	Algoritmos de reconocimiento de pautas	16
1.2.4	Función de deseabilidad	17
1.2.5	Metodología de Taguchi	17
1.2.6	Quimiometría aplicada a la electrodeposición de metales	18
1.3	Electrodeposición de cromo duro	19
1.3.1	Recubrimientos de cromo duro	19
1.3.2	Química del proceso de cromo duro hexavalente	20
1.3.3	Estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo	22
1.3.4	Electrodeposición de cromo duro mediante pulsos de corriente	24
1.3.5	Métodos quimiométricos aplicados al estudio de la electrodeposición de cromo duro mediante pulsos de corriente	26
1.4	Alternativas al cromo duro	26
1.4.1	Recubrimientos de NiW	29
1.4.2	Química del proceso de NiW	32
1.4.3	Estructura y propiedades de los recubrimientos de NiW	36
1.4.4	Electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente	38
1.4.5	Métodos quimiométricos aplicados al estudio de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente	40
1.5	Referencias bibliográficas	41
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>53</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>57</b>
3.1	Formulación y caracterización de electrolitos	59
3.1.1	Electrolito de cromo	59
3.1.2	Electrolito de níquel-wolframio	59
3.2	Obtención de los electrodepositos	61
3.2.1	Electrodeposición de cromo	61
3.2.2	Electrodeposición de níquel-wolframio	67
3.3	Técnicas de caracterización de los depósitos obtenidos	70
3.3.1	Aspecto y morfología	70
3.3.2	Análisis de la microestructura cristalina	73
3.3.3	Propiedades mecánicas y tribológicas	75
3.3.4	Comportamiento frente a la corrosión electroquímica	76

3.4	Referencias bibliográficas .....	80
<b>4</b>	<b>ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE CROMO MEDIANTE PULSOS DE CORRIENTE .....</b>	<b>81</b>
4.1	Introducción.....	83
4.2	Primera aproximación a la aplicación de métodos quimiométricos en el estudio de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente: <i>screening</i> + optimización.....	84
4.2.1	Etapa de selección o <i>screening</i> .....	84
4.3	Segunda aproximación a la aplicación de métodos quimiométricos en el estudio de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente: Diseño D-óptimo.....	116
4.3.1	Definición de las secuencias experimentales .....	116
4.3.2	Análisis de resultados en Componentes Principales .....	118
4.3.3	Conclusiones.....	136
4.4	Referencias bibliográficas .....	137
<b>5</b>	<b>COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CROMO ..</b>	<b>139</b>
5.1	Introducción.....	141
5.2	Caracterización electroquímica de la corrosión de los depósitos de cromo .....	143
5.2.1	Técnicas de corriente continua .....	143
5.2.2	Técnicas de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica ..	148
5.3	Caracterización química y morfológica de la corrosión de los depósitos de cromo	155
5.3.1	Caracterización morfológica de la corrosión de los depósitos de cromo .....	155
5.3.2	Estudio de la disolución de cationes metálicos de las superficies de cromo .....	158
5.4	Conclusiones .....	159
5.5	Referencias bibliográficas .....	161
<b>6</b>	<b>APLICACIÓN DE UN PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN POR PULSOS A UN PROCESO INDUSTRIAL DE CROMADO DURO .....</b>	<b>163</b>
6.1	Introducción.....	165
6.2	Estudio en planta industrial .....	167
6.2.1	Obtención de los recubrimientos .....	167
6.2.2	Definición de las secuencias experimentales .....	168
6.2.3	Caracterización de los recubrimientos de cromo.....	170
6.2.4	Análisis de los resultados mediante la metodología Taguchi.....	174
6.3	Conclusiones .....	180
6.4	Referencias bibliográficas .....	182
<b>7</b>	<b>ESTUDIO DEL ELECTROLITO DE NiW .....</b>	<b>183</b>
7.1	Introducción.....	185
7.2	Estudio mediante célula Hull .....	186
7.2.1	Introducción .....	186
7.2.2	Efecto de la concentración de níquel .....	187
7.2.3	Efecto de la concentración de wolframio.....	190

7.2.4	Efecto del pH .....	191
7.2.5	Efecto de la temperatura .....	192
7.2.6	Efecto de la densidad de corriente.....	193
7.2.7	Definición de la composición del electrolito y de las condiciones de electrodeposición .....	194
7.3	Definición de la densidad de corriente máxima de trabajo.....	194
7.4	Evolución del electrolito con la carga aplicada.....	198
7.5	Conclusiones .....	200
7.6	Referencias bibliográficas .....	202
<b>8</b>	<b>ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE NiW MEDIANTE PULSOS DE CORRIENTE.....</b>	<b>205</b>
8.1	Introducción.....	207
8.2	Definición de las secuencias experimentales .....	207
8.3	Caracterización de los recubrimientos de NiW .....	211
8.3.1	Aspecto y color .....	212
8.3.2	Espesor y composición .....	215
8.3.3	Mojabilidad.....	218
8.3.4	Rugosidad y morfología.....	219
8.3.5	Microestructura cristalina .....	223
8.3.6	Propiedades mecánicas: dureza y módulo de Young.....	231
8.3.7	Resistencia a la corrosión .....	232
8.3.8	Relaciones estructura-propiedades.....	233
8.4	Análisis de resultados en Componentes Principales .....	236
8.4.1	Evaluación de la calidad del modelo. Deseabilidad.....	241
8.5	Conclusiones .....	249
8.6	Referencias bibliográficas .....	250
<b>9</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>253</b>





# 1. Introducción .....



## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Electrodeposición mediante pulsos de corriente

#### 1.1.1 Electrodeposición de metales

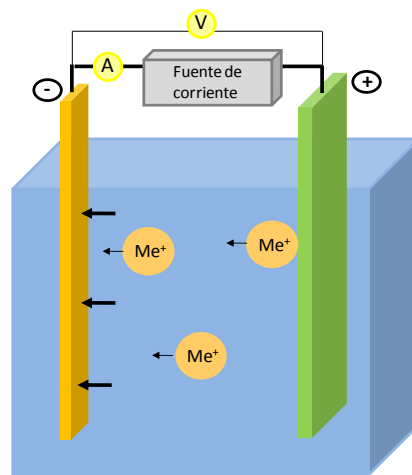
La electrodeposición es una tecnología muy extendida en muchos campos y sectores industriales para la obtención de recubrimientos metálicos. Así, la electrodeposición de recubrimientos metálicos permite, tanto mejorar las propiedades superficiales (estéticas, protectoras y/o funcionales) de los materiales, dando lugar a materiales de elevadas prestaciones y calidad, como obtener productos con nuevas funcionalidades capaces de cumplir con las exigencias de durabilidad y funcionalidad requeridas por una sociedad cada vez más competitiva.

El inicio de la era de la electrodeposición de metales se puede fechar en el año 1800 y el descubrimiento de la pila de A. Volta, año en el que su colaborador L.V. Brugnatelli depositó por primera vez plata, cinc, cobre y oro por vía electrolítica. Sin embargo, la electrodeposición de metales no se aplicó a nivel industrial hasta años más tarde. En este sentido, la electrodeposición de oro y plata, inicialmente orientada a fines decorativos, alcanzó su auge en los años 1840 y 1850, al aplicarse a las industrias eléctrica y electrónica, mientras que los depósitos de cinc, cadmio, estaño, níquel, cromo, cobre y bronce, empleados en la prevención de la corrosión, especialmente del hierro y aleaciones férreas, no se consolidaron a escala industrial hasta los años 20 y 30 del siglo XX. La electrodeposición de metales nobles como el rodio, el paladio y el iridio comenzó a aplicarse industrialmente en los años 30 y 40, mientras que el rutenio y el osmio no se obtuvieron a escala industrial hasta muy avanzados los años 50. Durante los siguientes años, los electrodepósitos metálicos se extendieron a numerosas aplicaciones industriales, siendo el principal objetivo de las casas comerciales e investigadores el desarrollo de electrolitos capaces de dar lugar a recubrimientos multifuncionales y de mayor calidad [1,2]. En los años 80 tuvo lugar la aparición de las aleaciones modernas, destacando las de cinc, níquel y metales preciosos [3,4]. Una aleación electrodepositada puede obtenerse cuando se depositan simultáneamente dos o más metales a partir de una disolución que contiene sus iones, dando lugar a recubrimientos coherentes, densos y macroscópicamente homogéneos. Las propiedades físicas de estos depósitos suelen ser distintas de las de los metales individuales y en ocasiones potencian las propiedades de uno de los componentes de la aleación. La electrodeposición de aleaciones es un proceso más complicado técnicamente que la deposición de metales individuales y requiere un control más estricto de la composición del electrolito y de las condiciones de electrodeposición, lo que explica que estos procesos no

## 1. Introducción

estén tan extendidos comercialmente. Del mismo modo que los recubrimientos de metales puros, las aleaciones electrodepositadas se utilizan con fines decorativos y protectores. Teniendo en cuenta la diversidad de propiedades de las aleaciones depositadas, éstas presentan muchas aplicaciones potenciales, algunas de las cuales aún no han sido explotadas.

La electrodeposición de metales se puede definir como un proceso en el que se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en una disolución (electrolito) que contiene primordialmente los iones metálicos que se van a depositar en la superficie de uno de los electrodos (cátodo) (Figura 1-1). El proceso de electrodeposición involucra la formación de una nueva fase sobre el sustrato, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas [1,2].



*Figura 1-1: Esquema de un proceso general de electrodeposición*

En una celda de electrodeposición intervienen muchas variables experimentales que influyen en la eficiencia del proceso y en la composición, morfología, estructura y propiedades de los depósitos metálicos (Figura 1-2). Entre ellas destacan la densidad de corriente, la temperatura, el pH, la composición del electrolito (iones metálicos, electrolito soporte, disolvente...), la presencia de aditivos, la agitación del electrolito, la disposición y estado superficial de los electrodos y otros parámetros adicionales que hacen que el estudio y control de este tipo de procesos sea complejo [5].

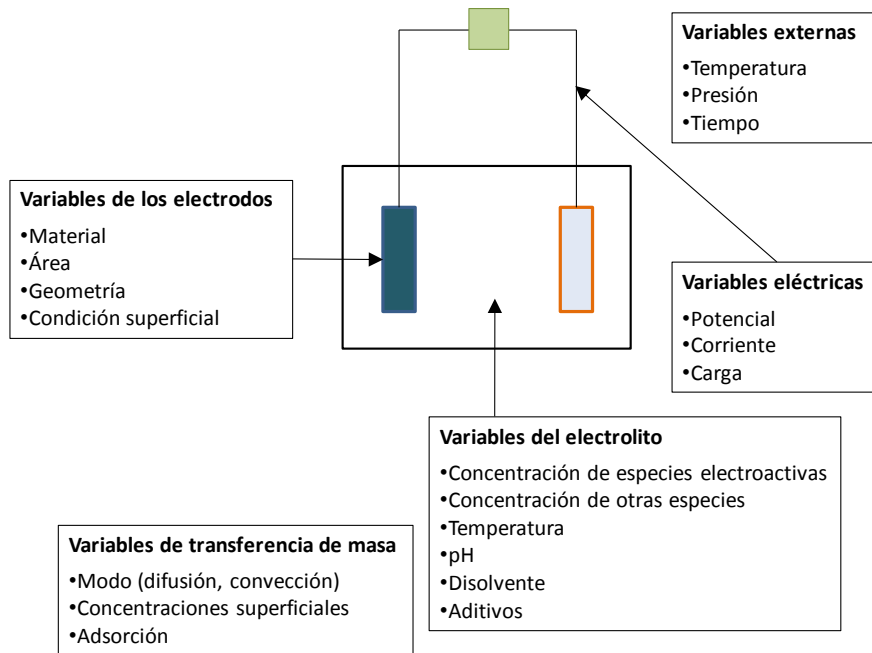


Figura 1-2: Variables de celda que intervienen en la electrodeposición

Una vez elegidos los parámetros relacionados con el electrolito y la celda electroquímica, existen dos formas de proceder a la hora de llevar a cabo la electrodeposición [6]:

- Deposición directa (DC):
  - Potenciostática: se polariza el electrodo de trabajo a un potencial determinado respecto al electrodo de referencia.
  - Galvanostática: se impone una densidad de corriente determinada, lo que significa controlar la velocidad de reacción.
- Deposición pulsante: se aplican pulsos periódicos de la señal (corriente o potencial). Se pueden diferenciar dos tipos:
  - Pulsos unipolares: todos los pulsos se aplican en la misma dirección, sin inversión de polaridad.
  - Pulsos bipolares: se combinan pulsos catódicos y anódicos.

Para un sistema determinado, en la deposición directa únicamente puede modificarse un parámetro, el valor de la corriente o el potencial. Ello dificulta la superación de las limitaciones inherentes al proceso de electrodeposición como las reacciones paralelas (evolución de hidrógeno, formación de hidróxidos, reducciones) que disminuyen la eficiencia de corriente y afectan a la estructura de los depósitos y los efectos del transporte de masa (densidad de

corriente límite invariable en el tiempo). Sin embargo, en la deposición pulsante se dispone de un mayor número de parámetros eléctricos y se pueden diseñar infinitas combinaciones posibles de los mismos, lo que permite modificar la composición, estructura, morfología y propiedades de los depósitos.

### 1.1.2 Electrodeposición de metales mediante pulsos de corriente

La electrodeposición mediante pulsos de corriente consiste esencialmente en una interrupción (unipolar, PP) y/o inversión controlada (bipolar, RPP) y periódica de la corriente aplicada durante la electrodeposición de un metal.

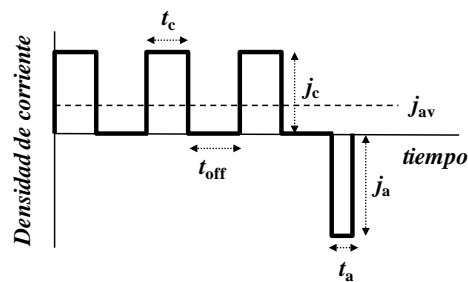


Figura 1-3: Esquema de una secuencia bipolar de pulsos de corriente

Los parámetros necesarios para describir una secuencia de pulsos genérica, y que están descritos esquemáticamente en la Figura 1-3, son los siguientes:

- $j_c$ : densidad de corriente del pulso catódico
- $t_c$ : tiempo de duración del pulso catódico
- $n_c$ : número de pulsos catódicos
- $j_a$ : densidad de corriente del pulso anódico
- $t_a$ : tiempo de duración del pulso anódico
- $n_a$ : número de pulsos anódicos
- $t_{off}$ : tiempo de pausa
- $n_{off}$ : número de pausas

En un proceso con pulsos de corriente, la densidad de corriente media ( $j_{av}$ ) es equivalente a la densidad de corriente aplicada en un proceso de corriente continua y su expresión general es la siguiente:

$$j_{av} = \frac{j_c t_c n_c - j_a t_a n_a}{t_c n_c + t_a n_a + t_{off} n_{off}} \quad (1-1)$$

La característica más significativa que diferencia a esta técnica de la electrodeposición convencional mediante corriente continua es su capacidad para modificar los procesos dinámicos que tienen lugar en la superficie del electrodo, los cuales acompañan a los pulsos aplicados. Durante la electrodeposición DC las reacciones en el electrodo y las condiciones del electrolito permanecen prácticamente constantes durante el proceso, mientras que la deposición por pulsos tiene lugar en condiciones continuamente cambiantes. Un empleo efectivo de esta técnica requiere un profundo conocimiento sobre procesos electroquímicos, debido a la influencia de la deposición por pulsos sobre la cinética del electrodo, el sobrepotencial de cristalización, la adsorción y desorción de especies, la acción de los aditivos, la transferencia de masa en estado no estacionario y los fenómenos de recristalización. Además, si no se controla adecuadamente, esta técnica puede dar lugar a resultados no esperados, frustrando el intento de mejora de un determinado proceso de deposición DC [7,8].

Los parámetros implicados en la electrodeposición de un metal influirán en las reacciones que tienen lugar en disolución y en el electrodo, lo que afectará a la composición (metal puro, aleaciones, impurezas), estructura cristalográfica (fases cristalinas, orientación, uniformidad...) y morfología (forma y tamaño de grano, rugosidad, porosidad...) del depósito. Existe una relación directa entre la microestructura de un recubrimiento y las propiedades químicas (anticorrosivas, catalíticas...), físicas (eléctricas, magnéticas...) y mecánicas (dureza, plasticidad...) del mismo [9]. Por lo tanto, se puede decir que las condiciones del proceso influirán de forma directa sobre las propiedades de los electrodeposiciones. En este sentido, la electrodeposición mediante pulsos de corriente presenta un mayor número de variables que se pueden modificar que la electrodeposición mediante corriente continua, lo que permite un mayor control sobre la estructura y, en consecuencia, sobre las propiedades de los recubrimientos obtenidos [9-15]. Sin embargo, una adecuada selección de los parámetros de operación resulta más compleja que en la electrodeposición convencional. El efecto de los diferentes parámetros implicados en la electrodeposición mediante pulsos de corriente en la estructura y propiedades de los recubrimientos ha sido ampliamente estudiado para un gran número de metales y aleaciones [12,25,16-35], demostrando que, una adecuada elección de dichos parámetros, puede dar lugar a depósitos más compactos, menos rugosos, con menor tamaño de grano, mayor adherencia y con propiedades físicas (dureza, conductividad eléctrica,



resistencia al desgaste,...) mejoradas en comparación a los obtenidos mediante corriente continua.

Por todo ello, la electrodeposición de metales y aleaciones mediante pulsos de corriente lleva empleándose con éxito en numerosas aplicaciones industriales durante los últimos veinte años. Esta técnica comenzó a estudiarse a nivel fundamental durante la década de los setenta (s. XX), presentándose por primera vez a la comunidad científica en el *1st International Symposium on Pulse Plating* organizado en Boston en 1979 por la *American Electroplaters Society* (AES). La teoría fundamental de la misma fue elaborada por H.Y. Cheh, A.R. Despic y N. Ibl en 1980 [7,36]. Gracias a su desarrollo y al avance en su conocimiento, se ha convertido en una tecnología clave en determinadas aplicaciones como la fabricación de circuitos impresos y discos de almacenamiento. Este auge se ha visto potenciado por el gran avance producido en los rectificadores de corriente controlados electrónicamente y en los simuladores numéricos, los cuales han permitido el desarrollo de procesos PP y RPP en régimen de distribución de corriente secundaria (por debajo de la densidad de corriente límite), más aplicables a escala industrial. Además, la continua tendencia a la miniaturización de componentes electrónicos, la necesidad de depositar determinadas aleaciones con propiedades específicas y los cada vez más exigentes requerimientos de calidad y durabilidad de los recubrimientos metálicos favorecen la tendencia a sustituir los procesos convencionales de corriente continua por procesos de corriente pulsante. Asimismo, esta técnica se emplea en novedosos y prometedores campos de investigación como los depósitos nanocristalinos, los recubrimientos multicapa y los recubrimientos composite [7].

### 1.2 Métodos quimiométricos

#### 1.2.1 Introducción a la quimiometría

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, la electrodeposición mediante pulsos de corriente presenta un mayor número de variables que se pueden modificar en comparación con las técnicas de corriente continua, lo que permite un mayor control sobre la estructura y propiedades de los depósitos obtenidos. Sin embargo, el alto número de variables implicado en la electrodeposición por pulsos de corriente, sumado a los parámetros que necesitan ser controlados en un proceso galvánico convencional, supone un serio obstáculo a la hora de interpretar los resultados experimentales, no existiendo ningún método sistemático que permita fijar los valores de dichas variables.

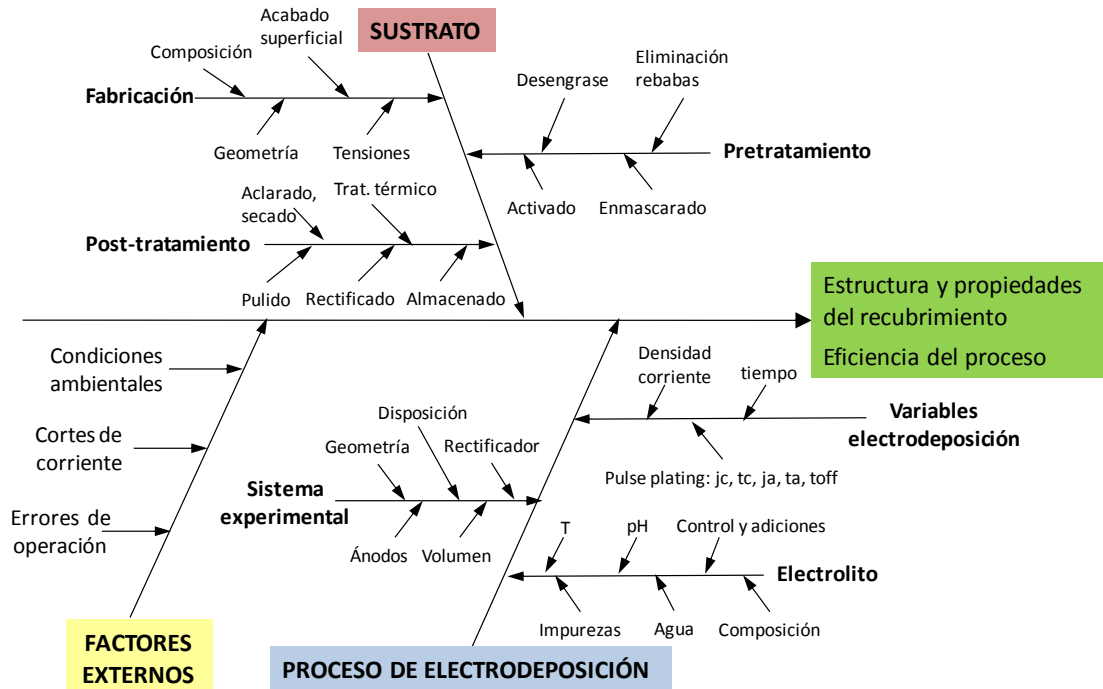


Figura 1-4: Variables que influyen en las características de un recubrimiento obtenido por electrodeposición

Tradicionalmente, se ha utilizado el método de modificación de una variable en cada experimento como la mejor manera de controlar las condiciones experimentales y de interpretar los resultados obtenidos. Sin embargo, este método presenta una serie de inconvenientes, que se resumen a continuación [37]:

- Requiere muchos experimentos cuando aumenta el número de variables experimentales a estudiar.
- No permite analizar la influencia de cada variable sobre las demás, es decir, la interacción entre ellas.
- Únicamente analiza una parte del dominio experimental.
- No permite distinguir variaciones aleatorias de efectos reales.
- No permite predecir la respuesta del sistema ante un experimento no realizado.
- No permite conocer el número de experimentos que será necesario realizar para conseguir el objetivo marcado.

En este sentido, los métodos quimiométricos pueden representar una herramienta muy útil en el estudio de la electrodeposición de metales y aleaciones mediante pulsos de corriente, ya

que permiten la variación simultánea de las variables estudiadas, reduciendo así el número de experimentos. Además, estos métodos proporcionan información acerca de la interacción entre variables y pueden conducir a la optimización de un proceso en un menor tiempo que los procedimientos tradicionales. Por otro lado, estas herramientas ayudan a mejorar el rendimiento y la fiabilidad de los procesos, lo que implica una reducción en los costes y en el volumen de residuos, y facilitan la obtención de nuevos sistemas de recubrimientos que permiten satisfacer las cada vez más exigentes necesidades industriales [38].

La quimiometría engloba una serie de herramientas matemáticas y estadísticas como el diseño de experimentos, la clasificación y calibración multivariable, numerosas aplicaciones predictivas cuantitativas y el procesamiento de señales, entre otras que, desde su aparición en los años 70, han sido aplicadas con éxito en muchas áreas de la química analítica [39]. El desarrollo de estas técnicas ha sido posible gracias al avance de la instrumentación científica, así como a la cada vez mayor integración de los medios informáticos en las investigaciones científicas. La quimiometría y la química analítica de procesos es un campo en expansión y con un gran número de publicaciones durante los últimos años, existiendo en bibliografía numerosos ejemplos de la aplicación de técnicas quimiométricas al análisis y control de procesos farmacéuticos, en la industria del petróleo, en la industria alimentaria, procesos de polimerización, etc. [40].

### 1.2.2 Diseño de experimentos

En general, el diseño de experimentos estudia procesos en los que hay una serie de variables de entrada (factores) que interactúan para producir un resultado, que son las variables de salida (respuesta). La búsqueda de combinaciones óptimas de las variables de entrada da lugar al diseño experimental, que es una prueba durante la que se realizan, con el mínimo número de experimentos, cambios sistemáticos y controlados a las variables de entrada para evaluar y optimizar el efecto sobre las variables de salida. Las principales ventajas del diseño de experimentos frente al diseño clásico de considerar un factor cada vez son las siguientes [41]:

- Se necesitan menos experimentos que en la aproximación clásica para obtener la misma precisión.
- Permite estudiar el efecto individual de cada variable, así como su interacción con las demás variables.
- Los resultados se analizan a partir de un modelo que permite predecir el resultado obtenido en un determinado experimento.

- Es posible diferenciar el significado de los efectos observados, es decir, distinguir entre los efectos reales y las variaciones aleatorias.

El diseño de experimentos, que utiliza técnicas como la regresión múltiple, la respuesta superficial y varias extensiones del análisis de varianza, se lleva a cabo en dos etapas [37,42,43]:

- Etapa de selección o *screening*: los métodos de selección permiten evaluar, con relativamente pocos experimentos, los efectos significativos, es decir, los factores e interacciones que influyen en la respuesta, lo que normalmente se hace utilizando un diseño factorial. Aunque no exploran en profundidad una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias y determinar una dirección a tomar en los experimentos.
- Etapa de optimización: se lleva a cabo la búsqueda de los niveles óptimos de los factores. El principal objetivo de la optimización es conocer las condiciones que dan lugar a la mejor respuesta, marcando qué efectos incluidos en el modelo son útiles y cuáles pueden ser eliminados, de forma que el modelo final utilizado en la predicción sea simple, efectivo y robusto.

La Tabla 1-1 muestra algunos de los métodos utilizados en el diseño de experimentos, junto con una breve descripción de los mismos.

*Tabla 1-1: Descripción de algunos de los métodos utilizados en el diseño de experimentos*

Etapa	Método	Descripción
<i>Screening</i>	Diseño factorial completo	Cuando el número de factores es relativamente limitado. Un diseño de $N$ factores y $K$ niveles conlleva $K^N$ experimentos. El más empleado es el de dos niveles donde a cada factor se le asignan un nivel alto y otro bajo. El diseño mide la variable de respuesta para todas las combinaciones posibles de estos niveles.
	Diseño factorial fraccionado	Cuando el número de factores es alto (superior a cuatro). Se reduce el número de experimentos con respecto al diseño factorial completo seleccionando adecuadamente una pequeña fracción de los experimentos. La principal limitación es que los efectos principales se confunden con los términos de interacción.

---

<i>Optimización</i>	Diseño central compuesto	Se compone de un diseño factorial o factorial fraccionado con puntos centrales, ampliado con un grupo de puntos axiales o de estrella, dando lugar a un número de experimentos que permite definir los términos lineal, cuadrático e interacciones, así como el error en los términos. Para visualizar las condiciones óptimas se suelen utilizar superficies de respuesta que permiten ver cambios en la respuesta en función de los cambios en las variables.
	Diseño D-óptimo ( <i>non-mixture</i> )	Aplicado en casos en los que hay que aplicar restricciones a los factores. A diferencia de los anteriores, es un diseño no-ortogonal.

---

Una vez que el análisis ha sido completado, es necesario validar el método, es decir, comprobar si los resultados experimentales coinciden con los esperados [44].

### 1.2.3 Algoritmos de reconocimiento de pautas

Un número de variables de respuesta elevado puede representar un problema a la hora de interpretar los resultados obtenidos en un diseño de experimentos, ya que el volumen de datos puede dificultar el reconocimiento de pautas (*pattern recognition*) y relaciones. Los algoritmos de reconocimiento de pautas, también llamados reconocimiento de modelos, son un conjunto de herramientas quimiométricas encaminadas a extraer la mayor cantidad posible de información de los datos experimentales obtenidos de un conjunto de muestras. Esta información es de tipo clasificatorio, es decir, orientada a dividir los elementos del conjunto (muestras, casos) en clases, de modo que todos los elementos agrupados en una misma clase se caractericen por una o varias propiedades que les sean comunes.

Existen varios tipos de métodos de reconocimiento de pautas que incluyen el análisis de datos exploratorio (Exploratory Data Analysis, EDA), el reconocimiento de pautas no-supervisado y el reconocimiento de pautas supervisado. Entre los algoritmos disponibles, el análisis en componentes principales (Principal Component Analysis, PCA) es el más utilizado; una técnica capaz de reducir el número de variables cuando existe una correlación entre las mismas. Este algoritmo permite encontrar relaciones entre las variables y definir unas nuevas variables o componentes principales (Principal Components, PC) a partir de una combinación lineal de las variables originales que explican la mayor parte de la variación total [40,45, 46]. El PCA es una herramienta muy útil para reducir datos, relacionar variables y encontrar agrupamientos entre muestras, lo cual puede resultar de gran utilidad en la interpretación de los resultados obtenidos en la caracterización de los depósitos metálicos, que se suele llevar a cabo mediante

la determinación de un gran número de propiedades físicas que proporcionan una gran cantidad de datos.

#### 1.2.4 Función de deseabilidad

Cuando se desea optimizar más de una variable de respuesta, es necesario realizar el proceso simultáneamente, ya que el análisis individual puede conducir a soluciones incompatibles. En este sentido, se han propuesto diferentes estrategias para optimizar múltiples respuestas, tales como la programación compromiso, la programación por metas, la inspección de gráficas de contorno, el índice de desarrollo, las redes neuronales y la optimización vectorial, entre otras. Sin embargo, la escasez de información sobre un empleo adecuado de dichos métodos, la falta de disponibilidad de los algoritmos empleados y la complejidad matemática de algunas de las estrategias mencionadas hacen que no sean muy prácticas o atractivas para los usuarios, especialmente para los no-estadísticos [47].

En este contexto, los métodos basados en la Deseabilidad se caracterizan por ser menos sofisticados, más fáciles de entender y emplear y más flexibles a la hora de incluir las decisiones y deseos del investigador (pesos o prioridades asignadas a las respuestas). La Función de Deseabilidad fue propuesta por primera vez por E. Harrington [48] y consiste en convertir los modelos de respuesta estimados ( $y$ ), los cuales suelen ser de segundo orden, en funciones de deseabilidad individuales ( $d_i$ ) que se agregan a una función conjunta ( $D$ ). Esta función suele ser una media geométrica o aritmética, que será maximizada o minimizada respectivamente.

Es importante ser prudente al utilizar los procedimientos de respuesta múltiple, siendo necesario confirmar que las condiciones óptimas escogidas hacen que todas las respuestas satisfagan de manera simultánea la deseabilidad. Una vez se han obtenido las condiciones óptimas, será necesario llevarlas a la práctica, para lo que se deben plasmar dichas condiciones en las decisiones oportunas que lleven a la mejora del producto y del proceso [49].

#### 1.2.5 Metodología de Taguchi

El diseño de experimentos es una herramienta que también puede aplicarse a nivel industrial en las etapas de diseño de productos y procesos. En este sentido, el enfoque de la Ingeniería de Calidad de la metodología Taguchi se basa en un conjunto de herramientas estadísticas utilizadas para optimizar la labor experimental, así como para predecir y prevenir problemas de calidad desde las etapas tempranas del desarrollo y diseño de un producto, incluyendo los

problemas asociados con las funciones del producto, contaminación y otros costes derivados después de la fabricación y puesta en el mercado [50].

Entre las principales fortalezas de la metodología Taguchi destacan el énfasis en la calidad durante la etapa del diseño del proceso, el reconocimiento de la importancia relativa de los factores que influyen en el desempeño de los productos o procesos, su aplicabilidad en la mejora de procesos y productos ya existentes y la búsqueda del diseño de parámetros que sirvan para disminuir la variabilidad en el desempeño de los productos [51].

Los diseños de Taguchi utilizan arreglos ortogonales, los cuales son arreglos factoriales fraccionados y estiman los efectos o factores en la media de respuesta y variación. Los conjuntos ortogonales permiten investigar cada efecto independientemente de los demás, así como reducir el tiempo y los costos asociados con el experimento. Mientras que en experimentos clásicos diseñados el objetivo principal es identificar los factores que afectan a la respuesta media y controlarlos a un nivel deseable, los diseños de Taguchi se centran en la reducción de la variabilidad, así como en la configuración de la media al objetivo [52].

El método Taguchi incluye prácticas como la ingeniería de calidad, el diseño experimental, el análisis de datos financieros, el sistema de evaluación divisional o el reconocimiento de patrones y constituye una herramienta de la que dispone la industria en la actualidad para hacer frente a la necesidad de mejorar la calidad y reducir el coste de sus productos.

### 1.2.6 Quimiometría aplicada a la electrodeposición de metales

A principios de los años noventa la demanda de materiales funcionales de mayor calidad y fiabilidad, estimulada especialmente por la industria electrónica, provocó la necesidad de un mayor control de los procesos de electrodeposición, lo que fomentó la utilización de aproximaciones estadísticas para la optimización de los parámetros de deposición. El comienzo del empleo de este tipo de herramientas se vio reforzado por la experiencia que existía en este campo en aplicaciones físicas, por el desarrollo de *softwares* para el análisis estadístico y simulaciones numéricas y por la extensión del uso de ordenadores con acceso a Internet que tuvo lugar a finales de los años noventa. Desde entonces, el número de trabajos publicados en relación a la aplicación de métodos estadísticos para la evaluación del efecto de diferentes parámetros de electrodeposición sobre las propiedades de los recubrimientos y/o sus mecanismos de formación ha crecido considerablemente [53].

Con objeto de optimizar diferentes procesos de electrodeposición, se han encontrado trabajos que han utilizado el diseño factorial para llevar a cabo la etapa de *screening* [54-60] y diseños

de superficie de respuesta para la etapa de optimización [61-64]. Estas investigaciones han utilizado estrategias del diseño de experimentos para estudiar el efecto de diferentes variables experimentales (concentración de iones, temperatura, pH, densidad de corriente, agitación) sobre algunas de las propiedades de los depósitos obtenidos como la composición, la eficiencia de corriente o la respuesta magnética.

A pesar de que en bibliografía es posible encontrar referencias sobre el empleo de métodos quimiométricos en el sector galvánico y que esta tendencia ha aumentado durante los últimos años, su utilización aún no está muy extendida, especialmente teniendo en cuenta las grandes posibilidades y ventajas que ofrecen este tipo de herramientas.

### **1.3 Electrodeposición de cromo duro**

#### **1.3.1 Recubrimientos de cromo duro**

Los primeros intentos para electrodepositar cromo fueron realizados por los americanos Junot y Bunsen en 1847-1854 [65], seguidos por A. Geuther, aunque no consiguieron resultados positivos. En 1905 H.R. Carveth y B.E. Curry atribuyeron estos malos resultados a una inadecuada densidad de corriente, lo que permitió comenzar a obtener depósitos de cromo de cierta calidad [66]. El proceso comercial de electrodeposición de cromo hexavalente se debe principalmente al trabajo realizado por Dubpernell [67] y Fink [68,69] en 1923 y 1924. Udy [70] también desarrolló un proceso aplicable, aunque sus resultados no se hicieron públicos hasta años más tarde. El proceso de cromado duro basado en el baño estándar compuesto por óxido crómico y ácido sulfúrico (100:1) se comenzó a comercializar alrededor de 1930 y constituye, a día de hoy, uno de los procesos de electrodeposición más importantes de la industria galvánica [71]. El éxito del uso del cromo en aplicaciones industriales se atribuye a la extraordinaria combinación de propiedades que posee y que no se encuentran en ningún otro metal comercialmente disponible. La propiedad más importante que presenta es su dureza, combinada con una gran resistencia al desgaste, a la corrosión y a la erosión, bajos coeficientes de fricción y altos puntos de fusión. Todas estas propiedades, junto con su atractivo aspecto, hacen del cromo un material extremadamente valioso para aplicaciones decorativas, industriales e ingenieriles [1,72,73].

En función de su espesor, los recubrimientos de cromo se pueden dividir en dos grandes grupos:



- Cromo decorativo, caracterizado por tener espesores inferiores a 0.80  $\mu\text{m}$  y presentar un aspecto extremadamente uniforme y brillante. Estos recubrimientos se suelen aplicar sobre un recubrimiento previo de níquel.
- Cromo funcional o cromo duro, caracterizado por tener espesores superiores a 0.80  $\mu\text{m}$ . A diferencia de lo que ocurre en el caso del cromo decorativo, se suele aplicar directamente sobre el sustrato y se utiliza en aplicaciones industriales, donde proporciona elevada resistencia al calor, dureza, resistencia a la abrasión, a la corrosión y a la erosión, así como un bajo coeficiente de fricción.

Cabe destacar que aunque los procesos de electrodeposición de cromo hexavalente han sido y son los más utilizados, a lo largo de los años ha habido varios intentos de desarrollar formulaciones basadas en cromo trivalente. Las primeras patentes en este campo se depositaron entre los años 1927-1929 [74,75]. A principios de la década de los setenta comenzaron a comercializarse procesos de cromo trivalente decorativo pero no fue hasta el año 2000 cuando empezaron a proponerse los primeros electrolitos de cromo trivalente funcional [76]. Sin embargo, a día de hoy, aún no se ha desarrollado ningún proceso de cromo trivalente capaz de dar lugar a recubrimientos funcionales con las mismas propiedades físicas que los obtenidos a partir de electrolitos de cromo hexavalente [1].

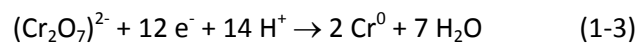
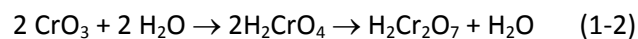
### 1.3.2 Química del proceso de cromo duro hexavalente

Los procesos comerciales de cromo más comunes están constituidos por cromo hexavalente en disolución acuosa en la que están presentes uno o más catalizadores (normalmente sulfatos), los cuales hacen posible la deposición del metal y cuyo mecanismo de actuación aún no está claramente definido [77,78].

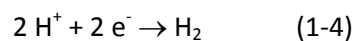
Desde su desarrollo en 1923, las principales modificaciones que se han realizado en el proceso de cromo hexavalente están relacionadas con la introducción de sistemas de doble catalizador (catálisis mixta), así como en el empleo de aditivos orgánicos. En general, estos sistemas ofrecen mayores velocidades de deposición, pero presentan el inconveniente de que los catalizadores se consumen en la electrólisis, pueden atacar químicamente al sustrato (p.ej. fluoruros) y de que requieren un mantenimiento y control del electrolito más estricto por su elevada sensibilidad frente a las impurezas. Es importante resaltar que la concentración de cualquier tipo de catalizador debe mantenerse en unos márgenes muy estrechos, ya que un exceso de estos compuestos provoca una disminución del poder de penetración, pudiendo llegar a impedir totalmente la deposición de cromo debido a un efecto de despolarización o a la formación excesiva de  $\text{Cr}^{3+}$  en el cátodo [79].

A pesar de las numerosas investigaciones realizadas en la década de los 50, 60 y 70 en torno a los mecanismos de deposición del cromo, el número de publicaciones en este campo se redujo de manera abismal debido a la complejidad de los mismos y a las dificultades relacionadas con el análisis de disoluciones de alta concentración en sales crómicas de intenso color. Adicionalmente, el elevado número de estados de valencia del cromo y la poca información existente sobre la química de coordinación de este metal han complicado el estudio en profundidad de los mecanismos y reacciones implicadas en estos procesos [76]. Para un electrolito de cromo en base a  $\text{Cr}^{6+}$  (a partir de  $\text{CrO}_3$ ) y sulfatos, se han definido las siguientes reacciones en el cátodo [1]:

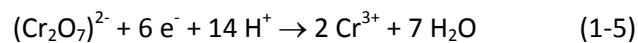
*Deposición de cromo*



*Evolución de hidrógeno*



*Formación de  $\text{Cr}^{3+}$*



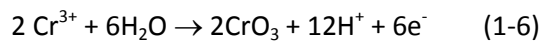
La reacción de evolución de hidrógeno es la reacción predominante, consumiendo un 80-90 % de la energía suministrada al sistema. La deposición de cromo utiliza aproximadamente el 10-20% de la corriente, mientras que la formación de  $\text{Cr}^{3+}$  utiliza una pequeña pero no despreciable porción de la energía (5%).

En este sentido, una pequeña cantidad de  $\text{Cr}^{3+}$  en el baño aumenta el poder de penetración del mismo y disminuye la densidad de corriente a la que comienza la deposición de cromo en el cátodo. Sin embargo, es muy importante mantener la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  dentro de unos márgenes muy estrechos (1-2%), ya que un exceso del mismo puede dar lugar a una disminución de la conductividad que influye en las propiedades del depósito, pudiendo incluso dar lugar a depósitos mates, frágiles y con picaduras, además de provocar una pérdida de energía en forma de calor [80].

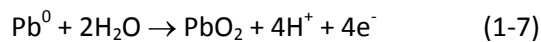
Debido a una eficiencia de disolución del cromo metálico cercana al 100%, los electrolitos de cromo operan con ánodos insolubles. Materiales como el hierro, acero, acero inoxidable, níquel o el titanio no dan lugar a resultados satisfactorios ya que se disuelven y contaminan el medio y provocan un aumento de la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$ , por lo que los ánodos más

frecuentes en los procesos de cromado son los de plomo. Aunque podrían emplearse ánodos de plomo puro, los aplicadores prefieren utilizar materiales más resistentes a la corrosión, por lo que suelen estar aleados con estaño, antimonio o plata. El plomo se oxida anódicamente a peróxido de plomo. La principal reacción que tiene lugar en el ánodo es la formación de oxígeno gaseoso, lo que permite la reoxidación del  $\text{Cr}^{3+}$  presente en el medio a  $\text{Cr}^{6+}$ , manteniendo así los niveles de  $\text{Cr}^{3+}$  en el baño dentro de unos márgenes aceptables. El ánodo que más se suele utilizar es el de plomo-estaño, por su mayor resistencia a la corrosión y menor rigidez que los de plomo-antimonio y por su precio más económico que los de plomo-plata [1,78]. Las reacciones que tienen lugar en el ánodo se pueden resumir de la siguiente manera [1]:

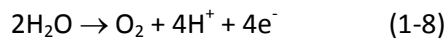
*Oxidación de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$*



*Formación de peróxido de plomo*



*Evolución de oxígeno*



Debido a las elevadas densidades de corriente empleadas en el proceso de cromado y al bajo poder de penetración y poder cubriente que ofrece, el diseño de la geometría del sistema constituye una operación muy importante en este proceso. Así, la relación ánodo/cátodo, la distancia entre los mismos y el diseño de bastidores son esenciales en la obtención de depósitos de cromo de calidad. En este sentido, la baja uniformidad de la distribución de corriente en los baños de cromo, hace que el uso de ánodos auxiliares esté muy extendido [80].

### 1.3.3 Estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo

Como ya se ha comentado, los procesos de electrodeposición de cromo presentan el inconveniente de contener cromo hexavalente en su formulación (ión considerado tóxico y cancerígeno) y unas muy bajas eficiencias de corriente. El hecho de que, a pesar de estos inconvenientes, los electrodeposiciones de cromo sigan siendo a día de hoy uno de los recubrimientos más utilizados en la industria resalta las extraordinarias propiedades que presenta este metal [80].

Los recubrimientos de cromo pueden presentar diferentes estructuras. Así, las capas muy finas ( $<0.5 \mu\text{m}$ ) dan lugar a recubrimientos muy porosos. Sin embargo, a medida que el espesor de la capa aumenta, la capa porosa suele evolucionar hacia una estructura caracterizada por una red de microgrietas. La formación de estas grietas depende en gran medida de la naturaleza de los iones presentes en el electrolito de cromo. Así, los electrolitos con fluoruros en su formulación dan lugar a una red fina de microgrietas, mientras que los electrolitos en base a sulfatos dan lugar a una red de microgrietas mucho más gruesa [81].

La evolución de la estructura agrietada es debida a la formación de un estado intermedio inestable de hidruros de cromo ( $\beta$ -cromo) durante la electrodeposición [82], provocado por el fuerte desprendimiento de  $\text{H}_2$  durante la reacción en el cátodo. Estos hidruros constituyen una estructura metaestable de cromo la cual tiende a descomponerse durante la electrólisis en cromo metal ( $\alpha$ -cromo) y  $\text{H}_2$ . La estructura hexagonal de los hidruros es más voluminosa que la estructura cúbica centrada en las caras del cromo metal por lo que en el paso de hidruro a cromo metal tiene lugar una contracción de volumen de aproximadamente un 15% con la consecuente aparición de fuertes tensiones internas. El resultado final es la fisuración del depósito a partir de un determinado espesor, provocando en muchos casos la fractura o deterioro del mismo [1, 83], así como una disminución de su resistencia frente a la corrosión.

Por otro lado, es posible obtener recubrimientos de cromo libres de grietas mediante la adición de determinados compuestos (p.ej. sulfato de indio) y bajo condiciones de electrodeposición (densidad de corriente, temperatura) determinadas. Estos recubrimientos se caracterizan por presentar una resistencia frente a la corrosión más elevada, si bien suelen ver mermadas sus propiedades estéticas y mecánicas [1,84]. Por este motivo se desarrollaron los recubrimientos dúplex, constituidos por una capa de cromo inferior libre de grietas y una capa superior de cromo convencional que confiere la suficiente dureza y resistencia al desgaste al recubrimiento. Sin embargo, los sistemas dúplex representan un mayor coste debido a la incorporación de un paso adicional en el proceso.

La estructura de los recubrimientos de cromo, caracterizada por un tamaño de cristal pequeño, la presencia de óxidos, hidróxidos e inclusiones híbridas y elevados niveles de tensiones internas, es responsable de su alta dureza, comparable a la del corindón y muy superior a la de otros metales como el hierro, cobalto o níquel [85,86]. Así, los depósitos de cromo presentan valores de dureza de entre 1000 y 1200 HV, aunque ésta puede verse mermada si el componente cromado es sometido a altas temperaturas [1]. Por otro lado, los recubrimientos de cromo presentan una elevada resistencia al desgaste, bajo coeficiente de

fricción y baja mojabilidad, relacionados con su elevada dureza y su baja energía superficial [87].

La resistencia frente a la corrosión del cromo se debe a la formación de una fina capa de óxido en la superficie del mismo. A pesar de que el cromo no sea un metal noble, esta capa pasiva le confiere una protección frente al ataque de muchas sustancias. Así, los agentes oxidantes y reductores no tienen apenas efecto sobre el cromo, aunque es susceptible al ataque del ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico. La elevada resistencia a la corrosión que presenta el cromo no se observa en los recubrimientos de cromo obtenidos por electrodeposición. Esto es debido a que en estos casos la capa de cromo sobre el sustrato no es continua, sino que consiste en un depósito atravesado por numerosas grietas y poros. En estos casos, el ataque químico y la corrosión de los recubrimientos de cromo suele originarse en las grietas presentes en su estructura [80]. Sin embargo, bajo determinadas condiciones, especialmente en presencia de fluoruros, es posible obtener depósitos de cromo con una estructura de microgrietas que permite disminuir el ataque por corrosión debido a la distribución de la corriente a través de las mismas [79]. A pesar de la magnitud del problema asociado a la limitada resistencia a la corrosión del cromo en muchas aplicaciones, no existen muchos trabajos [88-89,90] que hayan investigado los mecanismos electroquímicos implicados en este proceso, así como su relación con la estructura y morfología de los depósitos, especialmente en medios de cloruros [91].

### 1.3.4 Electrodeposición de cromo duro mediante pulsos de corriente

Las investigaciones realizadas en la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente [92-96] han demostrado que las densidades de corriente de pulso, el tiempo de pulso y el tiempo de pausa influyen en el tamaño y forma de grano, en la porosidad, en la estructura y orientación cristalina y en las tensiones residuales del recubrimiento modificando propiedades como el brillo, la dureza y la resistencia al desgaste [92,93,97-98].

Por otra parte, es posible aumentar la eficiencia de corriente en baños catalizados por sulfatos, utilizando pulsos bipolares de baja frecuencia y corta duración. Se ha demostrado que el parámetro más influyente en la eficiencia de corriente es la relación entre las cargas del pulso anódico y catódico ( $Q_a/Q_c$ ), por su efecto en la capacidad de oxidación de especies inhibitoras en la superficie (normalmente hidrógeno), así como en la redisolución del cromo [99]. Además, los pulsos de corriente ofrecen una mayor uniformidad del depósito sobre el sustrato, ya que el empleo de corrientes anódicas favorece la disolución del metal en zonas de deposición preferencial [100].

Diferentes autores [101-103] han intentado aprovechar la capacidad de los pulsos de corriente para modificar la morfología de los recubrimientos de cromo, con objeto de conseguir de manera precisa y uniforme una microestructura determinada. La obtención de una microestructura homogénea se consigue mediante secuencias de pulso complicadas, por lo que su diseño y optimización resulta aún más complejo, además de requerir una alta precisión y flexibilidad del rectificador cuando son aplicadas a nivel industrial. La microestructuración del cromo tiene una influencia importante sobre las propiedades reológicas de los fluidos que están en contacto con su superficie, lo que resulta de gran interés para conseguir una mejor funcionalidad y una mayor durabilidad en aplicaciones como rodillos de impresión y cilindros hidráulicos [7].

La principal aplicación de los pulsos de corriente en la electrodeposición de cromo se debe a la búsqueda de un método económico y sencillo de obtención de recubrimientos exentos de grietas que ofrezcan una mayor resistencia a la corrosión que los obtenidos mediante el método convencional. Algunos autores [104,105] han conseguido obtener depósitos de cromo sin grietas mediante la aplicación de secuencias de pulso unipolares de alta frecuencia, lo que representa importantes limitaciones en su escalado a un proceso industrial. Por ello, se considera que a nivel industrial es más viable el empleo de secuencias de pulso bipolares, lo que fue sugerido por primera vez en una patente hace sesenta años [106] y que ha sido investigado y optimizado por diferentes autores desde entonces [7,8,107-109]. Los recubrimientos obtenidos en dichas investigaciones se caracterizan por presentar un aspecto mate, con una menor dureza, pero con una resistencia frente a la corrosión superior a los depósitos obtenidos mediante corriente continua [8]. A pesar de que hace mucho tiempo que se demostró la posibilidad de obtener recubrimientos de cromo libres de grietas mediante la electrodeposición por pulsos de corriente, ha llevado mucho más tiempo el entender el mecanismo electroquímico implicado en el proceso y el efecto de los parámetros de pulso sobre la estructura de los mismos [99].

Teniendo en cuenta la limitación en cuanto a propiedades de dureza y desgaste de los recubrimientos de cromo obtenidos mediante pulsos de corriente, diversos autores han propuesto el empleo de la técnica de obtención de recubrimientos dúplex. Sin embargo, estos recubrimientos siguen presentando la limitación de la frágil naturaleza del cromo duro. Las ventajas de la utilización de los pulsos de corriente frente a otros métodos en la electrodeposición de recubrimientos de cromo dúplex son el hecho de ser un proceso constituido por un único paso y una mayor eficiencia de corriente [99]. Según Colombini [110], la deposición de un recubrimiento multicapa compuesto por varios depósitos de cromo

alternos obtenidos por RPP y DC minimiza el riesgo de avance de grietas a través de las capas individuales hacia el sustrato, para lo que es necesario depositar un espesor mínimo de 5  $\mu\text{m}$  en cada una. O. Jorgensen et al. [111] comprobaron la dependencia del espesor y la flexibilidad relativos entre el depósito y el sustrato sobre la propagación de grietas en recubrimientos de cromo multicapa.

### 1.3.5 Métodos quimiométricos aplicados al estudio de la electrodeposición de cromo duro mediante pulsos de corriente

Existen algunos trabajos que han utilizado métodos estadísticos con objeto de optimizar los parámetros de electrodeposición de cromo duro. M. Bayramoglu et al. [97] han estudiado el efecto de diferentes parámetros de proceso como el contenido de óxido de cromo, el tipo de catalizador o la densidad de corriente sobre el espesor y brillo de recubrimientos de cromo mediante diseño factorial. F. Sánchez Lasheras y col. [112] han definido un modelo predictivo basado en una red neuronal artificial capaz de predecir el espesor de una capa de cromo depositada sobre una pieza, teniendo en cuenta las variables implicadas en la electrodeposición de cromo y en el proceso de electropulido previo. Por otra parte, Leisner et al. [92] han podido definir, mediante diseño factorial, el valor de la relación entre la carga anódica y la catódica de una secuencia de pulsos que ofrecía un valor óptimo de la eficiencia de corriente en la electrodeposición de cromo, en función de la temperatura. Anteriormente, el mismo autor había realizado un estudio similar aplicando el método estadístico de Taguchi [113]. El trabajo de Addach et al. [114] se centra en la optimización de los parámetros de pulso, estableciendo un compromiso de las variables con el fin de maximizar la dureza y minimizar el contenido de hidrógeno ocluido en electrodepósitos de cromo. Asimismo, L. Hallez et al. [115] han llevado a cabo una investigación mediante métodos quimiométricos del efecto de la temperatura y de los parámetros de una secuencia de pulsos bipolar sobre la dureza, rugosidad y energía de abrasión de recubrimientos de cromo duro.

### 1.4 Alternativas al cromo duro

A pesar de las extraordinarias propiedades de los recubrimientos de cromo duro mencionadas, los procesos de electrodeposición a partir de electrolitos basados en cromo hexavalente, presentan un grave problema relacionado con la demostrada toxicidad, carcinogenicidad y tendencia a bioacumularse de dicho ión [116-119]. Debido a la gran peligrosidad asociada a la exposición a cromo hexavalente, las cada vez más rigurosas normativas existentes al respecto [120,121] y teniendo en cuenta el extenso uso de los recubrimientos de cromo en muchos sectores industriales, durante los últimos años se está invirtiendo un gran esfuerzo, tanto a

nivel científico como industrial, en la búsqueda de alternativas viables que permitan sustituir los procesos de electrodeposición basados en Cr (VI). Las alternativas más importantes se pueden dividir en cuatro grupos principales, que se resumen a continuación:

- Electrolitos de cromo trivalente: se han desarrollado formulaciones que han permitido sustituir al cromo hexavalente en aplicaciones decorativas, ofreciendo además una mayor eficiencia catódica, mayor poder de penetración y dureza, resistencia a la corrosión y aspecto comparables a los procesos de Cr(VI) [122]. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, a pesar de que muchas investigaciones [123,124] han intentado desarrollar una formulación basada en Cr(III) para aplicaciones funcionales, no se ha conseguido obtener una alternativa que presente unas propiedades físicas comparables a las del proceso de cromo duro, además de constituir procesos difíciles de reproducir industrialmente debido a la complejidad de las formulaciones desarrolladas y su difícil control [1].
- Depósitos *electroless*: entre los metales depositados mediante esta técnica, destaca el níquel por su excelente comportamiento frente a la corrosión y sus propiedades físicas. El níquelado químico se basa en una reacción catalítica de codeposición de níquel y fósforo o boro a partir de una amplia variedad de procesos que contienen hipofosfito o borohidruros como agente reductor, respectivamente. Una de las principales ventajas de este tipo de procesos es su habilidad para producir depósitos con un alto grado de uniformidad de espesores, lo que resulta de especial interés en piezas con complejidad geométrica. Aunque tanto los recubrimientos de NiB como de NiP pueden representar una alternativa al cromo duro en muchas aplicaciones, las aleaciones con un contenido en P de 2-14% son las más empleadas debido a sus características funcionales. La estructura del níquel químico es responsable de sus propiedades y la variación del contenido en P da lugar a diferencias importantes en su resistencia a la corrosión y dureza. La aplicación de un tratamiento térmico (350-400°C) permite alcanzar durezas comparables a las del cromo duro, aunque también provoca un aumento de la porosidad de la capa e, incluso, la formación de microfisuras superficiales, reduciendo su resistencia a la corrosión. Los principales inconvenientes del níquel *electroless* frente al cromo duro son su baja velocidad de deposición, su menor resistencia a la abrasión en seco y, sobre todo, su alto precio, especialmente teniendo en cuenta el corto tiempo de vida de los electrolitos [125].



- Métodos físicos: dentro de este grupo se engloban diferentes métodos como la proyección térmica, la deposición física en fase vapor (PVD), la deposición química en fase vapor (CVD), la deposición “Electro Spark” (ESD), el láser y la implantación iónica. La proyección térmica permite obtener recubrimientos de un gran número de metales, aleaciones, cermetes y cerámicos que pueden presentar características funcionales comparables e, incluso, superiores a los recubrimientos de cromo duro, aunque presenta la limitación de no poder emplearse en la deposición de materiales en diámetros internos (técnica “line-of-sight”), además de una alta temperatura de aplicación [126]. Los recubrimientos obtenidos por PVD que se erigen como potenciales sustitutos del cromo duro son el TiN, TiAlN, ZrN, CrN, CrC, DLC (*diamond like carbon*) y el SiC. [127,128]. La inversión inicial del equipamiento necesario para este proceso es muy alta, aunque el coste de operación es similar al de la electrodeposición y los gastos generados por el tratamiento de residuos es menor. Al contrario que el PVD con limitaciones *line-of-sight*, la técnica CVD puede aplicarse a geometrías complejas y presenta altas velocidades de deposición, aunque requiere altas temperaturas, por lo que no es aplicable a todo tipo de materiales, tiene un mayor coste de operación y genera una alta concentración de residuos [129]. Se ha demostrado que las superficies reparadas mediante la técnica ESD presentan una dureza, rugosidad y resistencia al desgaste comparables a las obtenidas mediante los recubrimientos de cromo duro, pero requiere una alta inversión en equipamiento, es un método muy lento y puede provocar tensiones residuales que, finalmente, producen grietas en la superficie. En el caso de la deposición láser, a pesar de que permite obtener recubrimientos con buenas propiedades anticorrosivas, de dureza y desgaste, no es adecuado para materiales susceptibles a la fatiga y aún no ha sido implementado a nivel industrial [130]. La implantación iónica es una técnica muy versátil, limpia, selectiva, se realiza a baja temperatura (por debajo de 150 °C) y puede aportar a un material propiedades como una alta dureza, densidad, resistencia al desgaste y a la fatiga, resistencia química y a la corrosión. Sin embargo, requiere altas inversiones en equipos y mantenimiento, presenta limitaciones de volumen, es una técnica direccional, deja de ser eficaz a temperaturas superiores a los 400 °C, no es adecuada para problemas de rotura y no admite rectificadores posteriores a la implantación [131]. Por otra parte, los tratamientos térmicos se suelen utilizar a nivel industrial para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de las superficies,

pero implican altas temperaturas (500-1000 °C) que pueden afectar a algunos materiales.

- Electrodeposición de metales, aleaciones y composites: partiendo de las limitaciones de las técnicas expuestas, muchos investigadores y profesionales consideran que las tecnologías de electrodeposición representan la alternativa más factible al cromo duro, tanto por su fácil implantación como por su rentabilidad. Las aleaciones y los composites basados en níquel y cobalto constituyen la mayoría de los recubrimientos propuestos hasta el momento como sustitutos del cromo. El cobalto y las sales de este metal han sido clasificados por la Agencia Internacional de Investigación sobre el cáncer (IARC) dentro del grupo 2B (posiblemente cancerígeno), lo que ha hecho que la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) haya marcado su valor límite de exposición permitido (PEL) en  $0.1 \text{ mg m}^{-3}$  (TWA de 8 horas) [132]. Por ello, los recubrimientos basados en níquel se están erigiendo como una de las alternativas con más perspectivas de futuro en este campo, debido especialmente a sus buenas propiedades mecánicas y anticorrosivas [133].

A pesar de que el níquel es un material relativamente blando, los recubrimientos nanocristalinos de este metal exhiben altos valores de dureza y pueden ser obtenidos mediante un adecuado control de los parámetros químicos y eléctricos del proceso de electrodeposición. Muchas investigaciones han demostrado que se pueden alcanzar durezas similares a las del cromo duro mediante la aleación del níquel con otros metales como el boro, molibdeno o wolframio y la aplicación de un tratamiento térmico posterior [134]. Asimismo, la codeposición de partículas de materiales como SiC, CrC o WC conduce a la mejora de propiedades como la dureza, resistencia al desgaste y a la abrasión, aunque la obtención de recubrimientos composite requiere un control exhaustivo de las condiciones hidrodinámicas del sistema y requiere una modificación del equipamiento de electrodeposición, por lo que aún son pocas las empresas que actualmente disponen de medios necesarios y de personal cualificado que hagan viable su implantación industrial [135].

#### 1.4.1 Recubrimientos de NiW

Teniendo en cuenta los problemas inherentes a los electrolitos de cromo hexavalente, así como las dificultades señaladas en los acabados alternativos expuestos, existe una clara demanda de desarrollar un recubrimiento sustituto del cromo duro que presente unas propiedades semejantes y que permita ser una alternativa viable desde un punto de vista

industrial. En este sentido, la electrodeposición de NiW se erige como una de las opciones con mayor proyección de futuro debido a sus excelentes propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, dureza), tribológicas (resistencia a la abrasión), buena resistencia a los oxidantes ácidos y una alta temperatura de fusión [136,137]. Sin embargo, existen una serie de problemas a resolver, como una baja eficiencia de corriente, baja estabilidad del pH del electrolito, mala adherencia con el sustrato, tendencia al agrietamiento, fácil exfoliación y limitada resistencia a la corrosión que hacen que sea necesario profundizar en su conocimiento y desarrollo [137-139].

La electrodeposición de wolframio constituye un tema de considerable interés debido a las inusuales propiedades de este elemento, siendo el metal que presenta el mayor punto de fusión (3410°C), el menor coeficiente de expansión térmica lineal ( $4.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), la mayor resistencia a la tracción (4 MPa), el mayor módulo de elasticidad de Young (34 GPa), una alta conductividad térmica ( $210 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y una de las mayores densidades ( $19.3 \text{ g cm}^{-3}$ ) [136]. Los primeros intentos de depositar W datan de hace 140 años y en la actualidad está aceptado que este metal no puede depositarse por sí mismo a partir de una disolución acuosa, aunque sí puede codepositarse en forma de aleación, exhibiendo excelentes propiedades físicas. Estas características hacen que el interés por el W y sus aleaciones, incluidas las formadas con metales del grupo del hierro, haya crecido de manera importante durante los últimos años, utilizándose en aplicaciones muy diferentes como rodamientos, disipadores térmicos, resortes, herramientas antivibración, paletas de turbinas, sistemas microelectromecánicos (MEMS) y catalizadores de hidrógeno entre otras [136].

La electrodeposición de las aleaciones de W fue observada por primera vez por Fink y Jones [140], mientras intentaban depositar W puro a partir de electrolitos basados en carbonato y wolfrato sódico. Inintencionadamente, obtuvieron capas de FeW como consecuencia de la deposición inducida por el hierro presente como impureza de los reactivos del electrolito empleado. Goltz y Kharmalov [141] desarrollaron en 1936 electrolitos en base amoniacal que permitieron conseguir aleaciones de NiW con una eficiencia de corriente superior al 30%, aunque obtuvieron depósitos porosos y frágiles debido a que la concentración de las sales en el baño estaba limitada por su solubilidad, lo que requería la aplicación de una alta densidad de corriente. Posteriormente, diferentes investigaciones demostraron que la adición de polihidroxiácidos orgánicos al baño amoniacal permitía mejorar la eficiencia y la solubilidad de los iones metálicos en el mismo, obteniéndose así depósitos menos rugosos, duros y con un mayor espesor a menores densidades de corriente [142]. La deposición de aleaciones de W ha sido estudiada por diferentes autores con objeto de definir las condiciones óptimas que

permitan obtener un alto contenido en W y una mejor calidad del depósito. En este sentido, Brenner publicó un *review* [143], recogiendo la literatura relacionada con el tema hasta 1963 y donde se resume la influencia de la composición del electrolito y las condiciones de operación sobre el contenido en W de la aleación y sus propiedades, estableciéndose como uno de los referentes de las investigaciones actuales en este campo.

Es difícil encontrar bibliografía pertinente a las aleaciones de NiW correspondiente a los años posteriores, hasta que la aparición en los años 90 de las normativas que limitaban el uso de cromo hexavalente promovió la recuperación del interés en el estudio de esta aleación, siendo varios los grupos de investigación que trabajan en el desarrollo de electrolitos y recubrimientos de NiW. Entre ellos destacan N. Eliaz, O. Younes y E. Gileadi [136,137,144-147], quienes han investigado en profundidad la química del electrolito, especialmente en ausencia de amoníaco, determinando las especies y complejos presentes en el mismo, así como las reacciones y los mecanismos que tienen lugar durante el proceso de electrodeposición. Además, han analizado el efecto de diferentes variables como el tipo y la concentración de reactivos, pH, temperatura, densidad de corriente, etc. sobre la composición, la microestructura (fases cristalinas) y las propiedades de las capas de NiW. En la misma línea, M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic y J. Stoch han estudiado los complejos que se forman en electrolitos en base a citrato amónico [148], así como el efecto de diferentes parámetros operacionales sobre las fases cristalinas y la composición superficial de aleaciones de NiW [149,150], con objeto de profundizar en el mecanismo de deposición inducida del W. Además, han analizado el efecto de la aplicación de pulsos de corriente sobre la eficiencia de corriente y las densidades de corriente parciales del Ni y el W [151]. Otro grupo de investigación con destacables contribuciones en este campo es el de T. Yamasaki et al. [152,153], que ha desarrollado depósitos con una alta resistencia a la tracción y ductilidad y ha estudiado el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de NiW, especialmente en lo referente a su mecanismo de fragilización [154]. Por otra parte, C.A. Schuh et al. han profundizado en la estructura cristalina de las aleaciones de NiW, analizando su efecto sobre la propagación de grietas y sus propiedades mecánicas y anticorrosivas, habiendo centrado recientemente su trabajo en el estudio de capas nanocristalinas de NiW obtenidas mediante electrodeposición por pulsos de corriente [155-158]. Por su parte, N. Atanassov, K. Gencheva y M. Bratoeva han investigado el mecanismo de deposición de NiW a partir de electrolitos en base sulfamato [159], evaluando la influencia de diferentes parámetros de electrodeposición sobre la composición, estructura, dureza y

resistencia a la corrosión de los depósitos [160], al igual que E. Slavcheva, W. Mokwa y U. Schnakenberg [161].

Por otra parte, el comportamiento frente a la corrosión de los electrodepósitos de NiW ha sido investigado por diferentes autores [162-166], demostrando el importante efecto que tiene en la misma su composición, estructura, morfología y presencia de grietas. Existen numerosos trabajos [138,167-170] en los que se ha analizado el efecto de la adición de diferentes agentes complejantes en el electrolito sobre la eficiencia, el comportamiento electroquímico, la formación de complejos, la composición, la adherencia, las tensiones residuales, la densidad de grietas y la resistencia a la abrasión de los depósitos de NiW. Asimismo, se ha estudiado el efecto de la incorporación de agentes inhibidores de tensiones internas [171,172] y agentes abrillantantes [173,174] sobre las características de los recubrimientos de NiW. Por otro lado, otros autores han analizado el efecto del tratamiento térmico sobre la composición, la microestructura y la respuesta mecánica de los depósitos de NiW [175-179]. Otras investigaciones [180-184] se han centrado en el estudio de los depósitos de NiW nanocristalinos, analizando el efecto del tamaño cristalino sobre sus propiedades mecánicas, o en la microfabricación de capas de NiW orientada a su aplicación en MEMS [185,186].

El alto interés despertado por estas aleaciones durante los últimos años queda reflejado en las patentes depositadas en este campo, destacando las recogidas por U. Erb et al. [187] donde se muestra el proceso de obtención mediante pulsos de corriente de depósitos nanocristalinos de diferentes metales y aleaciones, incluido el NiW; A.J. Detor et al. [188], describiendo un proceso de control del tamaño de grano y de las propiedades de recubrimientos de NiW mediante pulsos de corriente; y las depositadas por la empresa Enthone-OMI [189-191], en las que se describen varios ductilizantes y abrillantantes orientados a la mejora de la calidad de depósitos de NiW. Asimismo, la empresa Xtallic Corporation, fundada en 2005 por el Prof. Schuh y sus colaboradores del MIT, ha depositado varias patentes en este área [192-194] y sacado al mercado un producto denominado XPROTECT™, que consiste en un recubrimiento nanocristalino de NiW que presenta excelentes propiedades mecánicas, tribológicas y anticorrosivas, representando el máximo exponente del gran interés industrial de esta aleación como alternativa al cromo duro.

### 1.4.2 Química del proceso de NiW

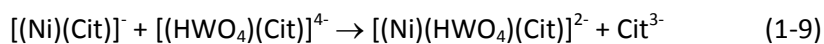
En la bibliografía pueden encontrarse diferentes formulaciones de electrolitos de NiW, cuyos compuestos principales se resumen a continuación:

- Sal de níquel: el aporte de níquel al electrolito suele ser en forma de sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), aunque algunos autores [159,161,195] han propuesto el empleo de sulfamato de níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), el cual se caracteriza por su fácil mantenimiento, baja sensibilidad a las impurezas, mejorar el poder de penetración y reducir las tensiones internas de los recubrimientos, aunque su elevado coste hace que no sea viable industrialmente.
- Sal de wolframio: el aporte de wolframio se realiza mediante wolframato sódico ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Complejante: suelen emplearse polihidroxiácidos orgánicos, siendo los más frecuentes el ácido cítrico y el citrato trisódico ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) [146,148,156,186]. En algunos trabajos se citan tartratos, gluconatos, imidas, glicina, ácido glicólico o trietanolamina [3,170,171,196] e incluso combinaciones de dos o tres complejantes [138], con el fin de reducir las tensiones internas y mejorar la eficiencia de corriente.
- Amoniaco: muchos autores [148,154,156,186] recomiendan el uso combinado de los polihidroxiácidos con amoniaco o sales amónicas, ya que aumentan la solubilidad del Ni, estabilizando el electrolito frente a la precipitación de wolframatos del metal, permiten alcanzar una mayor eficiencia faradaica y mejoran la calidad del depósito. En contraposición, su volatilidad hace que la concentración de amoniaco sea difícil de mantener y limita de manera importante el contenido de W en la aleación [136,196].
- Cloruros: la adición de cloruros ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) reduce la polarización y previene la pasivación de los ánodos, favorece el proceso de electrodeposición por un aumento de la conductividad del electrolito, aumenta la eficiencia catódica y anódica, mejora el poder de penetración y estabiliza la eficiencia faradaica independientemente de la densidad de corriente [137,145], aunque suele provocar un aumento de las tensiones residuales en el depósito y su exceso puede ser perjudicial para el brillo y la nivelación. En varios trabajos [197,198] se ha empleado NaBr en lugar de cloruros.
- Ácido bórico: algunas investigaciones [158,169,172] utilizan el ácido bórico como agente regulador para mantener el pH del electrolito. Wu et al. [174] han postulado que el ácido bórico se absorbe fuertemente en el cátodo, retarda la reacción de reducción de  $\text{H}^+$  cerca del mismo y forma complejos con el W, favoreciendo así la codeposición de los iones metálicos y aumentando la eficiencia de corriente. Estos autores han demostrado además que el ácido bórico afecta al tamaño de cristal y a la dureza de los recubrimientos de NiW.

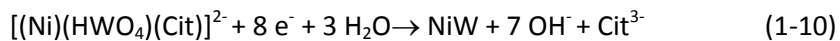
- Aditivos: aunque no es muy común, existen determinadas referencias en las que se emplean agentes ductilizantes en la formulación de electrolitos de NiW [137,190,191,199,200], siendo los más comunes compuestos con azufre en su formulación (sulfonamidas, ácidos sulfónicos aromáticos, sulfonatos), los cuales se añaden para aumentar la ductilidad del depósito, reducir las tensiones y evitar la aparición de microgrietas. El abrillantador más utilizado es el butindiol que aumenta el brillo de los depósitos, lo que puede ser interesante para algunas aplicaciones, pero provoca una disminución de la eficiencia catódica y del contenido en W en la aleación [162,173,189]. Asimismo, se ha estudiado el empleo de la piridina como agente nivelante, la cual, además de reducir la rugosidad de los depósitos de NiW, mejora las propiedades tribológicas y anticorrosivas de la aleación [201]. Por otra parte, algunos autores [202,203] han descrito la desestabilización de los electrolitos de NiW durante el proceso de electrodeposición, debido a la oxidación anódica de los complejos formados con los polihidroxiácidos orgánicos, por lo que proponen el empleo de agentes estabilizadores como el ácido fórmico, ácido oxálico, formiato sódico o amónico que actúan como compuestos de sacrificio, oxidándose en lugar del complejante.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el W no puede depositarse por sí mismo en disolución acuosa, aunque puede codepositarse con otros elementos del grupo del hierro. Este tipo de mecanismo está considerado como anómalo, ya que la composición de la aleación no puede predecirse a partir del comportamiento electroquímico de los elementos individuales y se denomina codeposición inducida [196]. Se han propuesto diversas teorías para explicar el mecanismo de codeposición inducida del W [142,196,204-206], aunque ninguna ha podido ser demostrada experimentalmente debido a la cantidad de iones complejos que pueden coexistir en la disolución y que pueden actuar como precursores de la aleación y a la importante reacción de evolución de hidrógeno que tiene lugar durante el proceso de electrodeposición, dificultando aún más la interpretación de los fenómenos que ocurren en el electrolito. El trabajo realizado por E.J. Podlaha y D. Landolt [207,208] sobre la codeposición de NiMo es relevante en el estudio del sistema NiW. El mecanismo propuesto asume que el Mo se deposita a través de una especie intermedia  $[(Ni)(Cit)(MoO_2)]$  adsorbida en el cátodo, mientras que el Ni se reduce simultáneamente por otra vía paralela independiente, por lo que la composición de la aleación será función de la cinética relativa de estas dos reacciones. Esta teoría se ajusta con las conclusiones obtenidas por M. Obradovic et al. [148] y P.B. Hubbard [209] en el estudio del mecanismo de deposición de NiW.

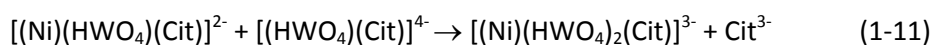
Los autores que más han profundizado en la investigación del mecanismo de codeposición inducida del W los últimos años son O. Younes y E. Gileadi [136,143-146], quienes han utilizado como base electrolitos neutros y moderadamente alcalinos a diferentes temperaturas (10-62°C), empleando citrato como agente complejante, sin y con amoníaco en la formulación. De acuerdo con los autores, en estas condiciones el  $\text{Cit}^{3-}$  es la especie predominante, el cual puede formar complejos con el ión  $\text{WO}_4^{2-}$ , pudiendo existir diferentes formas protonadas que pueden ser representadas como  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_m]^{-(5-m)}$ , donde  $m$  puede variar entre 1 y 3. En el rango de pH estudiado la especie predominante es  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$ , la cual actúa como precursora de la formación de un complejo mixto con el  $\text{Ni}^{2+}$  del tipo  $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$ :



Younes y Gileadi postulan que los metales no se depositan desde sus respectivos complejos sino que lo hacen a partir de este complejo mixto, a partir de una reacción que implica la transferencia de 8 e<sup>-</sup>, lo que hace prácticamente imposible la evaluación de un mecanismo detallado, incluyendo la secuencia de transferencia de protones y electrones, las posibles especies intermedias adsorbidas y la determinación de la velocidad etapa por etapa, especialmente teniendo en cuenta la existencia de muchas reacciones paralelas. La reacción general sería la siguiente:



La velocidad de la reacción (1-9) se presupone lenta, ya que implica una interacción entre dos iones negativos y la eliminación de un ligando de citrato de uno de los complejos, lo que podría dar lugar a una baja concentración del complejo mixto en estado estacionario y explicaría el hecho de que no existan evidencias directas de la formación del mismo, aunque muchas observaciones experimentales respaldan la hipótesis de que actúa como precursor de la deposición de las aleaciones de NiW [145]. En disoluciones con una alta relación de concentraciones de iones wolframato/níquel, el complejo mixto podría dar lugar a la reacción (1-11), donde el nuevo complejo formado daría lugar a la aleación cuya composición sería NiW<sub>2</sub>.



Los citados autores postulan que el Ni también puede depositarse a través de rutas paralelas independientes a partir de los complejos que forma bien con el citrato ( $[\text{NiCit}]^-$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$ ) o con el  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , donde  $n=1-6$  en función de las concentraciones relativas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . La formación de los complejos  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  disminuye la concentración de otros complejos de



$\text{Ni}^{2+}$  en disolución, incluido el complejo mixto, reduciendo la velocidad de deposición de W, lo que puede explicar la limitación en el contenido en W de las aleaciones depositadas en presencia de  $\text{NH}_3$ .

Aunque el trabajo realizado por Younes y Gileadi se ha centrado en pH neutros y ligeramente alcalinos, también han propuesto que a pH superiores a 8.5 el complejo  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$  se desprotona dando lugar a una especie inestable  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})]^{5-}$  que se descompone formando  $\text{WO}_4^{2-}$ , disminuyendo la concentración del complejo mixto y el contenido en W de la aleación en consecuencia. La disminución del contenido en W en el depósito con el aumento de pH se ve agravada en el caso de que haya amoníaco en disolución, ya que a pH altos está favorecida la formación de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ . Por otra parte, de acuerdo con los autores [145], a pH menor que 7 la concentración de  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$  disminuye, a pH=6 la mayor parte del wolframato está en forma de  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_2]^{3-}$  y a pH menor que 4 el complejo dominante es el  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_3]^{2-}$ .

### 1.4.3 Estructura y propiedades de los recubrimientos de NiW

Tal y como se ha comentado anteriormente, el interés en la electrodeposición de aleaciones de NiW ha crecido significativamente en los últimos años debido a la singular combinación de propiedades mecánicas (dureza, tracción, fatiga), tribológicas (desgaste, abrasión), térmicas, electrocatalíticas (evolución de hidrógeno), magnéticas, eléctricas y de electroerosión que presenta este material y que lo hacen apropiado para aplicaciones como circuitos de integración a ultra gran escala (ULSI), sistemas microelectromecánicos (MEMS), insertos de moldes, cabezas magnéticas, relés, rodamientos, resistencias, etc. [137]. A continuación se resumen las principales características de los depósitos de NiW, particularmente teniendo en cuenta su condición de potencial alternativa a los recubrimientos de cromo duro:

- Poder de penetración y eficiencia de corriente: los electrolitos utilizados en la deposición de NiW suelen presentar un poder de penetración superior a un baño convencional de cromo duro [210], lo que representa una importante ventaja en caso de recubrir piezas con una geometría complicada o piezas de pequeñas dimensiones, pudiendo prescindir de ánodos auxiliares. La eficiencia catódica asociada a la electrodeposición de NiW varía entre un 35 y un 85% en función del electrolito y las condiciones utilizadas [138,211], siendo en cualquier caso muy superior a la del proceso de cromado (10-25%) [79].
- Estabilidad térmica: el hecho de que el W presente un alto punto de fusión, un bajo coeficiente de expansión térmica y una extremadamente baja movilidad en el Ni [177],

hace que los recubrimientos de NiW exhiban una buena resistencia a altas temperaturas y una alta estabilidad térmica, lo que representa una ventaja importante frente al cromo duro, el cual empieza a ver mermadas sus propiedades mecánicas, tribológicas y anticorrosivas a temperaturas de 200°C y cuya máxima temperatura en servicio es de 400°C [212].

- Actividad catalítica: se ha demostrado que los depósitos de NiW presentan una actividad catalítica en la reacción de evolución de hidrógeno superior a la del níquel (tanto en *bulk* como depositado). La composición superficial, la morfología (área efectiva) y el tamaño cristalino afectan a la capacidad del NiW para catalizar la reacción de evolución de hidrógeno [213,214].
- Dureza: la dureza de los recubrimientos de NiW varía en función de su estructura cristalina, la cual depende del contenido en W de la aleación, y que se puede modificar mediante los parámetros químicos, físicos y eléctricos del proceso de electrodeposición. Los depósitos con un contenido en W del 35-45% en peso presentan una estructura amorfa y altos valores de dureza (650-750 HV), aunque inferiores a los del cromo duro [137]. Muchos trabajos han demostrado que la aplicación de un tratamiento térmico (190-600°C, 1-24 h) provoca cambios en el tamaño de cristal y en la relación estructural amorfo-cristalina de estas aleaciones, pudiendo alcanzar durezas de hasta 1200-1400 HV [152,200,215]. El fenómeno de endurecimiento de los depósitos micro- y nanocristalinos de NiW está gobernado por el mecanismo Hall-Petch, que relaciona el límite elástico de un material y, por tanto, su dureza, con el tamaño medio de cristal, según la siguiente ecuación:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (1-12)$$

donde  $\sigma_y$  es el límite elástico,  $\sigma_0$  es el esfuerzo de fricción necesario para mover una dislocación no bloqueada a lo largo de un plano de deslizamiento que depende de la temperatura, deformación, nivel de aleación o impurezas,  $k$  es una constante que depende del material y  $d$  es el tamaño medio de cristal.

De acuerdo con esta relación, la dureza aumenta a medida que disminuye el tamaño de cristal, aunque se ha demostrado que existe un tamaño límite ( $\sim 8$  nm) para los materiales nanocristalinos, incluido los depósitos de NiW, a partir del cual se observa el comportamiento opuesto (relación Hall-Petch inversa). Aún no se conoce el mecanismo exacto asociado a este fenómeno de Hall-Petch inverso, aunque se han

discutido diferentes factores como cambios en la textura, fluencia por difusión, juntas triples, formación y apilamiento de redes de dislocaciones, entre otros [154,174,181,216,217].

- Resistencia al desgaste y coeficiente de fricción: los recubrimientos de NiW se caracterizan por presentar un buen comportamiento frente al desgaste y la fricción, siendo estas propiedades proporcionales a la dureza y variando con el tamaño de cristal de la misma forma que hace ésta [181,218]. Se han desarrollado depósitos nanocristalinos de NiW con una velocidad de desgaste significativamente inferior a la del cromo (por un factor de 7.5 en profundidad de huella) y muy inferior a la del níquel químico (por un factor de 52 en profundidad de huella), pudiéndose mejorar considerablemente estas propiedades aplicando un tratamiento térmico a la aleación [219].
- Resistencia a la corrosión: la habilidad de pasivación del W y la transición a estructuras amorfas o nanocristalinas observadas con el aumento en el contenido de W en estos recubrimientos deberían constituir unos claros prerrequisitos para alcanzar una buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, aunque hay autores que confirman el superior comportamiento frente a la corrosión de los depósitos de NiW frente al Cr y Ni [149,219], también se han publicado resultados opuestos [220], de forma que los diversos trabajos publicados en este campo no esclarecen las preguntas principales relacionadas con la corrosión de esta aleación. Las conclusiones que se pueden extraer son que el comportamiento frente a la corrosión de los depósitos de NiW es muy complejo y depende del contenido en W, de la estructura cristalina, de la morfología (forma y tamaño de granos, grietas) y del medio corrosivo [149,156,158,162-165,198,217,221].

#### 1.4.4 Electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

Se han llevado a cabo varios trabajos en los que se han utilizado técnicas de pulsos de corriente en la electrodeposición de NiW con objeto de estudiar su influencia sobre las características estructurales y físicas de los mismos. Los estudios realizados han demostrado que la electrodeposición por pulsos de corriente permite mejorar la microestructura y las propiedades funcionales de los depósitos de NiW mediante la alteración selectiva de las condiciones de transporte de masa, permitiendo así la modificación de la composición de la aleación [7,146]. Así, M. Donten y Z. Stojek [222] han conseguido depósitos con un mayor contenido en W mediante pulsos de corriente y han atribuido este hecho a la corrosión

selectiva del Ni. Por su parte, M.D. Obradovic [151] et al. han aumentado el %W en la aleación mediante la aplicación de corriente pulsante, postulando que la codeposición de W está controlada por transporte de masa. En este sentido, un estudio realizado por S. Franz et al. [223] ha demostrado que, en electrolitos ricos en Ni, la velocidad de codeposición del W está controlada por el transporte de masa de los iones de W y los tiempos de pulso cortos hacen que la velocidad del transporte de masa en el estado no estacionario de las especies reactantes supere la velocidad de transporte en el estado estacionario característica de las condiciones de corriente continua, por lo que se consigue un mayor %W en el depósito al aplicar pulsos de corriente. En el caso de los electrolitos ricos en W, la velocidad de la codeposición de W está limitada por el transporte de masa del Ni, de forma que cuando el tiempo de pulso alcanza el tiempo de transición del Ni, la eficiencia de corriente de la deposición de la aleación decrece de manera importante.

A.J. Detor y C.A. Schul [155,157] han demostrado que la aplicación de pulsos anódicos provoca la disolución selectiva del W debido al mayor potencial de oxidación de este metal respecto al Ni, lo que permite controlar de manera precisa la composición durante la electrodeposición de NiW, y así determinar el tamaño de cristal en los depósitos nanocristalinos de esta aleación. Así, los autores afirman que es posible controlar la composición, el tamaño de cristal y las propiedades de los depósitos de NiW modificando únicamente una variable, la densidad de corriente del pulso anódico, a partir de un mismo electrolito en las mismas condiciones, lo que posibilitaría la producción, de manera sencilla, de depósitos “a medida”, incluso depósitos con gradiente de funcionalidad que podrían ser de utilidad en una gran variedad de aplicaciones. Por otra parte, el trabajo realizado ha permitido comprobar que el tiempo de pulso tiene un efecto sobre la fracción de volumen libre en los límites de grano de las capas de NiW, por lo que influye en las tensiones residuales presentes en los depósitos. N. Sunwang y P. Wangyao [178] han llegado a conclusiones similares en relación a la confección de la estructura y propiedades de los depósitos de NiW mediante el control de los parámetros de pulso.

Por otra parte, L. Namburi [185] investigó en su tesis doctoral sobre el control, mediante pulsos de corriente, de la composición de depósitos de NiW en el interior de cavidades de MEMS. Namburi llegó a la conclusión de que las secuencias de pulso con altos tiempos de pausa constituyen un factor clave para contrarrestar los problemas asociados a incrementos locales de pH y a la difusión de productos secundarios inherentes a la electrodeposición de NiW en cavidades profundas.

Los estudios realizados durante los últimos años sobre la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente están orientados a la mejora de las características anticorrosivas de estos recubrimientos a partir de la modificación de la composición, el tamaño de cristal y la morfología de los mismos [158,165,213,217,224,225].

### 1.4.5 Métodos quimiométricos aplicados al estudio de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

Únicamente se han encontrado dos referencias bibliográficas en las que se emplean métodos quimiométricos aplicados al estudio de la electrodeposición de NiW, las cuales corresponden a W. Sassi et al. [201,225] y en las que se utiliza un diseño tipo Doehlert para estudiar el efecto del pH, la concentración de piridina, la concentración de amonio y el tiempo de deposición sobre la resistencia a la corrosión de los depósitos obtenidos.

Por otro lado, existen algunos trabajos en los que se utiliza el diseño de experimentos en la optimización de los parámetros implicados en la electrodeposición de otras aleaciones binarias y ternarias. Así, algunos autores han utilizado el diseño factorial y el análisis de superficie de respuesta para determinar los parámetros de operación ( $j$ ,  $T$ , pH,  $v_{\text{rotación}}$ ) que permiten conseguir recubrimientos de NiWCo y NiWB con una buena resistencia frente a la corrosión [54,226], superficies de NiMo con la máxima actividad de evolución de hidrógeno [227] o depósitos de CoW nanocristalinos [228].

Otros trabajos publicados han utilizado métodos estadísticos basados en el diseño de experimentos para definir los parámetros de pulso que permiten conseguir aleaciones de CoNi, FeCo y FeNi con una composición determinada [56,229,230] u optimizar las propiedades de recubrimientos de NiCuMo [231] o NiFe [232].

## 1.5 Referencias bibliográficas

- 1 M. Schlesinger, M. Paunovic, "Modern Electroplating", Fifth Edition, JOHN WILEY & SONS, EE.UU., 2010
- 2 N. Kanani, "Electroplating. Basic principles, processes and practice", Elsevier, Oxford (Reino Unido), 2004
- 3 A. Brenner, Electrodeposition of alloys: Principles and Practice, vol. I & II, Academic Press, New York (Estados Unidos), 1963
- 4 E. Julve, Anales de Química 105 (2009) 227
- 5 J.W. Dini, "Electrodeposition. The materials science of coatings and substrates", Noyes Publications, New Jersey (EE.UU.), 1993
- 6 M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, Electrochimica Acta 53 (2008) 3313
- 7 W.E.G. Hansal, S. Roy, "Pulse Plating", Leuze Verlag, Bad Saulgau (Alemania) 2012
- 8 J.C. Puipe et al., "Theory and Practice of Pulse Plating", AESF, Orlando (Florida, EE.UU.), 1986
- 9 T. Watanabe, "Nano-Plating, Microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure", Elsevier Science, Londres (Reino Unido), 2004
- 10 K.I. Popov, M.D. Maksimovic, D.C. Totovski, Surface Technology 17 (1982) 125
- 11 N.V. Mandich, Metal Finishing 98 (2000) 375
- 12 Peter T. Tang, Electrochimica Acta 47 (2001) 61
- 13 K.M. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, Electrochimica Acta 54 (2008) 677
- 14 S. Roy, D. Landolt, Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 299
- 15 J. C. Puipe, N. Ibl, Journal of Applied Electrochemistry 10 (1980) 775
- 16 N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, Surface Technology 6 (1978) 287
- 17 H. Natter, R. Hempelmann, Electrochimica Acta 49 (2003) 51
- 18 H. Natter, R. Hempelman, Zeitschrift für Physikalische Chemie 222 (2008) 319
- 19 N. Tantavichet, M.D. Pritzker, Electrochimica Acta 50 (2005) 1849
- 20 Chi-Chang Hu, Chi-Ming Wu, Surface and Coatings Technology 176 (2003) 75

- 
- 21 K.I. Popov, T.M. Kostic, N.D. Nikolic, E.R. Stojilkovic, M.G. Pavlovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 464 (1999) 245
- 22 C.F. Chen, K.C. Lin, *Journal of Applied Physics* 41 (2002) 2881
- 23 A. Ibáñez, E. Fatás, *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 7
- 24 D.T. Read, Y.W. Cheng, R. Geiss, *Microelectronic Engineering* 75 (2004) 63
- 25 N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 123
- 26 M. Saitou, W. Oshikawa, M. Mori, A. Makabe, *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) 780
- 27 A.M. El-Sherik, U. Erb, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 5743
- 28 P.T. Tang, T. Watanabe, J.E.T. Andersen, G. Bech-Nielsen, *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 347
- 29 R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, *Materials Science and Engineering* 373 (2004) 370
- 30 E. Toth-Kadar, I. Bakonyi, L. Pogany, A. Cziraki, *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) 57
- 31 Ch. J. Raub, A. Knödler, *Gold Bulletin* 10 (1977) 38
- 32 D.L. Rehrig, H. Leidheiser, M.R. Notis, *Plating and Surface Finishing* 64 (1977) 40
- 33 P.A. Gay, P. Berçot, J. Pagetti, *Plating and Surface Finishing* 87 (2000) 80
- 34 S. Mohan, V. Ravindran, B. Subramanian, G. Saravanan, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87 (2009) 85
- 35 B. Tury, G.Z. Radnóczy, G. Radnóczy, M.L. Varsányi, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 331
- 36 N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, K. Hosokawa, *Plating and Surface Finishing* 67 (1980) 52
- 37 K.H. Esbensen, D. Guyot, F. Westad, L.P. Houmøller "Multivariate data analysis: in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design", CAMO, Oslo (Noruega) 2002
- 38 F.B.A. Ferreira, F.L.G. Silva, A.S. Luna, D.C.B. Lago, L.F. Senna, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 473
- 39 R. Bro, *Analytica Chimica Acta* 500 (2003) 185

- 
- 40 J.N. Miller, J.C. Miller, "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry", Fifth edition, Pearson Education Limited, Essex (Reino Unido), 2005
- 41 E. Yacuzzi, F. Martín, H.M. Quiñones, M.J. Popovsky, "El diseño experimental y los métodos de Taguchi: conceptos y aplicaciones en la industrial farmacéutica", CEMA Working Papers 258 (2004) 1 Universidad del CEMA (Buenos Aires, Argentina)
- 42 P.W. Araujo, R.G. Brereton, Trends in Analytical Chemistry 15 (1996) 26
- 43 P.W. Araujo, R.G. Brereton, Trends in Analytical Chemistry 15 (1996) 63
- 44 D.C. Montgomery, D.C. "Design and analysis of experiments", 6th edition, John Wiley, New York (EE.UU.) 2005
- 45 H. Martens, M. Martens, "Multivariate Analysis of Quality. An introduction", John Wiley & sons, Chichester (Reino Unido) 2001
- 46 T. Naes, T. Isaksson, T. Fearn, T. Davies: "A user-friendly guide to multivariate calibration and classification", NIR Publications, Chichester (Reino Unido) 2002
- 47 N.R. Costa, J. Lourenço, Z.L. Pereira, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 107 (2011) 234
- 48 E. Harrington, Industrial Quality Control 21 (1965) 494
- 49 P. Miró i Martínez, "Técnicas Estadísticas para el control y la mejora de la calidad en el sector Textil: aplicación en la manta y la napa termofusionada", Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia (2005)
- 50 Y. Wu, A. Wu, "Diseño robusto utilizando los métodos Taguchi", Díaz de Santos, S.A. (Madrid) 1997
- 51 S. Maghsodloo, G. Ozdemir, V. Jordan, C.H. Huang, Journal of Manufacturing Systems 23 (2004) 73
- 52 P.D. Medina, E.A. Cruz, J.H. Restrepo, Scientia et Technica 34 (2007) 337
- 53 L.F. Senna, Aderval S. Luna, Chapter 7: "Experimental Design and Response Surface Analysis as Available Tools for Statistical Modeling and Optimization of Electrodeposition Processes" in "Electroplating", D. Sebayang, S.B. Haji Hasan, InTech, 2012
- 54 R.A.C. Santana, S. Prasad, A.R.N. Campos, F.O. Araújo, G.P. da Silva, P. De Lima-Neto, Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006) 105



- 
- 55 M. Wery, J.C. Catonné, V. Ligier, J. Pagetti, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, No. 6 (1999) 733
- 56 A. Bai, C.C. Hu, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1335
- 57 C.C. Hu, A. Bai, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 565
- 58 C. Müller, M. Sarret, T. Andreu, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) 600
- 59 S.R. Brankovic, S.E. Bae, D. Litvinov, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5934
- 60 S. Dubent, M. de Petris-Wery, M. Saurat, H.F. Ayedi, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 146
- 61 F.B.A. Ferreira, F.L.G. Silva, A.S. Luna, D.C.B. Lago, L.F. Senna, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 473
- 62 A.Y.Q. Musa, J.M.A. Slaiman, A.H. Kadhum, M.S. Takriff, *European Journal of Scientific Research* 22 (2008) 517
- 63 M. Poroch-Seritan, S. Gutt, G. Gutt, I. Cretescu, C. Cojocar, T. Severin, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 136
- 64 L. Chalumeau, M. Wery, H.F. Ayedi, M.M. Chabouni, C. Leclere, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 1177
- 65 E. Bertorelle, "Trattato di Galvanotecnica Vol. I", U. Hoepli, Milán (Italia) 1974
- 66 H.R. Carveth y B.E. Curry, *The Journal of Physical Chemistry* 9 (1905) 353
- 67 G. Dubpernell, *Plating* 47 (1960) 35
- 68 C. G. Fink, U.S. Patent 1581188 (1926)
- 69 C. G. Fink, U.S. Patent 1802463 (1931)
- 70 M.J. Udy, *Metal Progress* 21 (1932) 23
- 71 G. Dubpernell, *Plating & Surface Finishing* 71 (1984) 84
- 72 F. A. Lowenheim, "Electroplating", McGraw-Hill Book Co., New York (EE.UU.), 1978
- 73 G.A. Lausmann, *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 814
- 74 J.F.K. McCullough, B.W. Gilchrist, U.S. Patent 1781789 (1930)
- 75 J.F.K. McCullough, B.W. Gilchrist, U.S. Patent 1797357 (1931)

- 
- 76 N.V. Mandich, D.L. Snyder, "Electrodeposition of chromium", Chapter 7 "Modern Electroplating", M. Schlesinger, M. Paunovic, Fifth Edition, JOHN WILEY & SONS, EE.UU., 2010
- 77 J. C. Saiddington, G. R. Hoey, *Journal of Electrochemical Society* 117 (1970) 1011
- 78 J.A. Ortega Maiquez, "Corrosión industrial", Marcombo, Barcelona, 1990
- 79 E. Svenson, "DuraChrome Hard Chromium Plating", Plating Resources, Inc., 2006
- 80 R. Weiner, A. Walmsley, "Chromium Plating", Finishing Publications, Teddington (Reino Unido), 1980
- 81 E.M. Baker, A.M. Rente, *Transactions of Electrochemical. Society* 71 (1928) 337
- 82 C.A Snavely, *Transactions of Electrochemical. Society* 92 (1947) 537
- 83 N.M. Martyak, J.E. Mc Caski, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 6069
- 84 R. Dow, J.E. Stareck, *Plating* 40 (1953) 987
- 85 M.R. Saghi Beyragh, S. Khameneh Asl, S. Norouzi, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 2605
- 86 S.L. Lee, D. Windover, K. Mello, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data* (1999) 707
- 87 M.H. Sohi, A.A. Casi, S.M.M. Hadavi, *Journal of Materials Processing Technology* 138 (2003) 219
- 88 S. Surviliene, V.Jasulaitiene, A. Lisowska-Oleksiak, V.A. Safonov, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 9
- 89 D.M. Drazic, J.P. Popic, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia* 23 (2004) 93
- 90 C. A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, *Corrosion Science* 48 (2006) 460
- 91 P. Lima-Neto, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4928
- 92 P. Leisner, G. Bech-Nielsen, P. Moller, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 1232
- 93 J.H. Chang, F.Y. Hsu, M.J. Liao, C.A. Huang, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6829
- 94 C. B. Nielsen, P. Leisner, A. Horsewell, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 141
- 95 R.Y. Tsai, S.T. Wu, *Journal of Electrochemical Society* 138 (1991) 2622
- 96 Y. Choi, N.I. Baik, S.I. Hong, *Thin Solid Films* 397 (2001) 24

- 
- 97 M. Bayramoglu, B. Onat, N. Geren, *Journal of Materials Processing Technology* 203 (2008) 277
- 98 Y. Choi, M. Kim, S.C. Kwon, *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003) 81
- 99 P. Leisner, I. Belov, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87 (2009) 90
- 100 B.M. Petrovic, T.M. Kostic, *Journal of the Serbian Chemical Society* 65 (2000) 65
- 101 J.S. Kim, R.H. Song, S.I. Pyun, H.C. Kim, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 2704
- 102 W.E.G. Hansal, *Viennanno 2007, Int. Conf. on Micro & Nanotechnology* (2007)
- 103 V. Polydoros, Patent WO 2009146473 A1 (2009)
- 104 S. Mohan, R.M. Krishnan, N.G. Renganathan, S. Raman, B. G. Kesari, H. Latha, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 81 (2003) 172
- 105 Y. Choi, M. Kim, S.C. Kwon, *Surface and Coatings Technology* 169 –170 (2003) 81
- 106 R. Audubert, French Patent 932039 (1948)
- 107 J. Reby, G. Vasseur, B. Sutter, *Interfinish* 88 (1988) 369
- 108 V.L. Nesnidal, AES International Pulse Plating Symposium, American Electroplaters Society, Boston (1979)
- 109 B. Sutter, *Oberfläche Surface* 25 (1984) 16
- 110 C. Colombini, *Galvanotechnik* 79 (1988) 2869
- 111 O. Jorgensen, A. Horsewell, B.F. Sorensen, P. Leisner, *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 399
- 112 F. Sánchez Lasheras, J.A. Vilán Vilán, P.J. García Nieto, J.J. del Coz Díaz, *Mathematical and Computer Modelling* 52 (2010) 1169
- 113 P. Leisner, D. Ulrich and P. Moller, *Plating and Surface Finishing* 79 (1992) 62
- 114 H. Addach, P. Berçot, M. Rezrazi, M. De Petris-Wery, H.F. Ayedi, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 85 (2007) 187
- 115 L. Hallez, M. De Petris-Wery, M. Assoul, M. Feki, H. F. Ayedi, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 843
- 116 M.D. Cohen, M. Costa, "Chromium" in "Environmental toxicants: human exposures and their health effects, M. Lippmann", Wiley-Interscience, New York (Estados Unidos), 2000

- 
- 117 C. Pellerin, M.S. Booker, *Environmental Health Perspectives* 108 (2000) A402
- 118 U.S. Environmental Protection Agency, "Toxicological Review of Hexavalent Chromium, National Center for Environmental Assessment", Office of Research and Development, Washington DC (1998)
- 119 J.P. Navarro-Aviñó, I. Aguilar, J.R. López-Moya, *Ecosistemas* 16 (2007) 10
- 120 Hexavalent Chromium, U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration OSHA, 3373-10 (2009)
- 121 F. Altmayer, *Products Finishing Magazine* (2006)
- 122 Z. Zeng, A. Liang, J. Zhan, *Recent Patents on Materials Science* 2 (2009) 50
- 123 J.R. Willey, *Metal Finishing* 104 (2006) 37
- 124 G.E. Shahin, US Patent 5294326 (1994)
- 125 G.O. Mallory, J.B. Hajdu, "Electroless Plating. Fundamentals and Applications", AESF, New York (Estados Unidos), 1990
- 126 B. D. Sartwell, K. Legg, B. Bodger, *AESF/EPA Conference for Environmental Excellence* 231 (1999) 1
- 127 D.M. Mattox, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Materials Science and Process Technology Series", Noyes, Estados Unidos, 1998
- 128 K. Brondum, G. Larson, *Products Finishing* (2005) 49
- 129 K. Legg (1999), Replacing Chrome on Internal Diameters, Gorham Conference on Advanced Coating
- 130 National Defense Center for Environmental Excellence (NDCEE), "Regulatory analysis of the chromium electroplating industry and technical alternatives to hexavalent chromium electroplating" (1995)
- 131 R. Rodríguez Trías, "Presente y futuro de la implantación iónica", Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies, Asociación de la Industria Navarra (AIN), (1999)
- 132 [www.osha.gov](http://www.osha.gov)
- 133 B.A. Graves, *Products Finishing* February (2005) 56
- 134 E.W. Brooman, *Galvanotechnik* 103 (2005) 2843

- 
- 135 C. Kerr, D. Barker, F. Walsh, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 78 (2000) 171
- 136 O. Younes, E. Gileadi, *Journal of Electrochemical Society* 149 (2002) C100
- 137 N. Eliaz, T.M. Shridar, E. Gileadi, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893
- 138 I. Mizushima, P.T. Tang, .N. Hansen, M.A.J. Somers, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 888
- 139 M. Donten, *Journal of Solid State Electrochemistry* 3 (1999) 87
- 140 C.G. Fink, F.L. Jones, *Transactions of The Electrochemical Society* 59 (1931) 461
- 141 L.N. Goltz, V.N. Kharmalov, *Zhur Priklad Khim* 9 (1936) 640
- 142 W.E. Clark, M.L. Holt, *Journal of Electrochemical Society* 94 (1948) 244
- 143 O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Langmuir* 17 (2001) 8270
- 144 L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Applied Surface Science* 200 (2002) 1
- 145 N. Eliaz, E. Gileadi, "Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals," Chapter 4, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42, C.G. Vayenas, R.E. White and M.E. Gamboa-Aldeco, Springer, New York (Estados Unidos), 2008
- 146 O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2551
- 147 T. M. Sridhar, N. Eliaz, E. Gileadi, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) C58
- 148 M.D. Obradovic, R.M. Stevanovic, A.R. Despic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552 (2003) 185
- 149 M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic, J. Stoch, *Journal of Serbian Chemical Society* 66 (2001) 901
- 150 M. Obradovic, J. Stevanovic, R. Stevanovic, A. Despic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491 (2000) 188
- 151 M.D. Obradovic, G.Z. Bosnjakov, R.M. Stevanovic, M.D. Maksimovic, A.R. Despic, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4201
- 152 T. Yamasaki, P. Schlomacher, K. Ehrlich y Y. Ogino, *Nanostructured Materials* 10 (1998) 375
- 153 T. Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuki, O. Uemura, T. Yamasaki, *Journal of Non-Crystalline Solids* 312–314 (2002) 319
- 154 T. Yamasaki, *Scripta materialia* 44 (2001) 1497

- 
- 155 A.J. Detor, C.A. Schuh, *Acta Materialia* 55 (2007) 371
- 156 S. Ruan, C. A. Schuh, *Scripta Materialia* 59 (2008) 1218
- 157 T.D. Ziebell, A. Schuh, Master of Science in Materials Science and Engineering at the Massachusetts Institute of Technology (2011)
- 158 A. Chianpairot, G. Lothongkum, C. A. Schuh, Y. Boonyongmaneerat, *Corrosion Science* 53 (2011) 1066
- 159 N. Atanassov, M. Bratoeva, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 76 (1998) 39
- 160 N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva, *Plating and Surface Finishing* February (1997) 67
- 161 E. Slavcheva, W. Mokwa y U. Schnakenberg, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5573
- 162 A. Królikowski, E. Pońska, A. Ostrowski, M. Donten, Z. Stojek, *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 263
- 163 H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhazraei, S.R. Younesi, *Materials and Design* 30 (2009) 1356
- 164 L Anicai, *Corrosion Reviews* 25 (2011) 607
- 165 M.P. Quiroga, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, G. Benítez, A. Rubert, L.M. Gassa, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 307
- 166 K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman y S.K. Seshadri, *Materials Science and Engineering A* 460–461 (2007) 39
- 167 R.M. Krishnan, C. J. Kennedy, S. Jayakrishnan, *Metal Finishing* July (1995) 33
- 168 I. Mizushima, P.T. Tang, H.N. Hansen, M.A.J. Somers, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6128
- 169 I. Mizushima, P.T. Tang, M.A.J. Somers, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3341
- 170 Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S.C. Kwon, *Plating and Surface Finishing* February (2003) 46
- 171 C.H. Huang, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 1373
- 172 J. Auerswald, H.J. Fecht, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) D199
- 173 Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S-C Kwon, *Surface & Coatings Technology* 162 (2003) 269
- 174 Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S-C Kwon, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 259
- 175 D.B. Lee, J.H. Ko, S.C. Kwon, *Materials Science and Engineering A* 380 (2004) 73

- 176 D.B. Lee, J.H. Ko, S.C. Kwon, *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 292
- 177 P. Choi, T. Al-Kassab, F. Gartner, H. Kreye, R. Kirchheim, *Materials Science and Engineering A* 353 (2003) 74
- 178 N. Sunwang, P. Wangyao, Y. Boonyongmaneerat, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 1096
- 179 K.H. Hou, Y.F. Chang, S.M. Chang, C.H. Chang, *Thin Solid Films* 518 (2010) 7535
- 180 K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Materials Letters* 61 (2007) 715
- 181 K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Materials Science and Engineering A* 418 (2006) 303
- 182 C.N. Panagopoulos., G.D. Plainakis, D.A. Lagaris, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 477
- 183 N.D. Sulitanu, *Materials Science and Engineering B* 95 (2002) 230
- 184 A. Giga, Y. Kimoto, Y. Takigawa, K. Higashi, *Scripta Materialia* 55 (2006) 143
- 185 L. Namburi, Thesis, B.Tech., Osmania University, 1999-2001
- 186 H. Cesiulis, E. J. Podlaha-Murphy, *Materials Science (Medziagotyra)* 9 (2003) 329
- 187 U. Erb, A.M. El-Sherik, C.K.S. Cheung, M.J. Aus, US Patent 5433797 (1995)
- 188 A.J. Detor, C.A. Schuh (MIT), US Patent 7425225 B2 (2008)
- 189 W.J. Wieczerniak, S. Martin (Enthone-OMI), US Patent 5525206 (1996)
- 190 W.J. Wieczerniak (Enthone-OMI), US Patent 5853556 (1998)
- 191 D. Rodríguez (Enthone-OMI), US Patent 6045682 (2000)
- 192 C. Schuh, A.C. Lund (Xtalic Corporation), US Patent 7521128 B1 (2009)
- 193 G. Sklar, J. Cahalen, N. Dadvand, A.C. Lund (Xtalic Corporation), WO Patent 2010/053540 A1 (2010)
- 194 A.C. Lund, N. Dadvand, J. Cahalen, D.J. Montville (Xtalic Corporation), US Patent 2012/0043213 A1 (2012)
- 195 C.H. Huang, W.Y. She, H.M. Wu, *Plating & Surface Finishing*, December (1999) 79
- 196 L.M. Chang, Z.T. Wang, S.Y. Shi, W. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1501

- 
- 197 A.S.M.A. Haseeb, U. Albers, K. Bade, *Wear* 264 (2008) 106
- 198 S. Kabi, K. Raeissi, A. Saatchi, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 1279
- 199 C.H Huang, *Plating & Surface Finishing*, April (1997) 62
- 200 Y.C. Wang, D.P. Zhao, S.K. Li, J.X. Liu, F.C. Wang, *Materials Science and Engineering A* 547 (2012) 104
- 201 W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki, *Applied Surface Science* 263 (2012) 373
- 202 K. Ishida, US Patent 6354358 (2002)
- 203 I. García-Urrutia, L.A. Jones, J.A. Díez, C. Müller, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 89 (2011) 132
- 204 G. L. Davis, C. H. R. Gentry, *Metallurgia* 53 (1956) 3
- 205 A.T. Vasko, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol. 5, A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, Estados Unidos (1986) 69
- 206 C.L. Aravinda, V.S. Muralidharan, S.M. Mayanna, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 601
- 207 E.J. Podlaha, D. Landolt, *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) 885 Sunwang
- 208 E.J. Podlaha, D. Landolt, *Journal of Electrochemical Society* 144 (1997) 1672
- 209 P.B. Hubbard, MS Thesis, Department of Chemical Engineering, Louisiana State University (2000)
- 210 N. Zaki, *Products Finishing*, September (2000)
- 211 S.O. Moussa, M.A.M. Ibrahim, S.S. Abd El Rehim, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 333
- 212 M. Mulukutla, "Pulse electrodeposition of CoW and its composite coatings for hard chrome replacements", Master of Science, Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University, 2008-2011
- 213 M.P. Quiroga Arganaraz, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, L.M. Gassa, G. Benítez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5898
- 214 G.S. Tasic, U. Lacnjevac, M.M. Tasic, M.M. Kaninski, V.M. Nikolic, D.L. Zugic, V.D. Jovic, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4291



- 
- 215 H. Somekawa, T.G. Nieh, K. Higashi, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1361
- 216 K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh, *Acta Materialia* 51 (2003) 5743
- 217 K.A. Kumar, G.P. Kalaignan, V.S. Muralidharan, *Applied Surface Science* 259 (2012) 231
- 218 C.A. Schuh, T.G. Nieh, H. Iwasaki, *Acta Materialia* 51 (2003) 431
- 219 A.R. Jones, J. Hamann, A.C. Lund, C.A. Shuch, *Plating and Surface Finishing* 97 (2010) 52
- 220 M. Donten, Z. Stojek, A. Krolikowski, E. Plonska, 211<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society (2007) Chicago, Abs 549
- 221 S. Yao, S. Zhao, H. Guo, M. Kowaka, *Corrosion* 52 (1996) 183
- 222 M. Donten, Z. Stojek, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 665
- 223 S. Franz, A. Marlot, P.L. Cavallotti, D. Landolt, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 86 (2008) 92
- 224 M. Zemanová, M. Krivosudská, M. Chovancová, V. Jorík, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 1077
- 225 W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4235
- 226 R.A.C. Santana, A.R.N. Campos, E.A. Medeiros, A.L.M. Oliveira, L.M.F. Silva, S. Prasad, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 9137
- 227 C.C. Hu, C.Y. Weng, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 499
- 228 D. Osmola, E. Renaud, U. Erb, L. Wong, G. Palumbo, K.T. Aust, *MRS Proceedings* 286 (1993) Symposium J-Nanophase and Nanocomposite Materials
- 229 P. Tsay, C.C. Hu, *Journal of Electrochemical Society* 149 (2002) C492
- 230 M.C. Wurz, D. Dinulovic, K. Bade, V. Saile, H.H. Gatzert, *ECS Meet. Abstr.* (2008) MA 2008-02 2583
- 231 E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, E. Chassaing, *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) 233
- 232 D. Flynn, M.P.Y. Desmulliez, *IEEE Transactions on Magnetics* 46 (2010) 979

## 2. Objetivos .....



## 2 OBJETIVOS

Teniendo en cuenta lo expuesto en los apartados correspondientes a la motivación e introducción de esta memoria, los objetivos que se han planteado en esta Tesis han sido los siguientes:

- Profundizar en el estudio de la electrodeposición de metales mediante pulsos de corriente, analizando la influencia de los parámetros de pulso sobre las características de los recubrimientos metálicos y comparando los resultados con los obtenidos mediante corriente continua.
- Analizar la utilidad y la viabilidad de las herramientas quimiométricas en el estudio de un proceso de electrodeposición mediante pulsos de corriente, así como en el establecimiento de relaciones entre las propiedades estructurales y físicas de los recubrimientos metálicos obtenidos. Desarrollar un método sistemático para definir los parámetros de pulso en procesos de electrodeposición de diferentes metales y aplicaciones.
- Estudiar, con el apoyo de métodos quimiométricos, un proceso de electrodeposición de cromo duro mediante pulsos de corriente, analizando el efecto de los parámetros de pulso, así como de la interacción entre los mismos, sobre la estructura y propiedades de los depósitos obtenidos con objeto de superar las limitaciones inherentes al proceso convencional de electrodeposición de cromo mediante corriente continua.
- Definir un electrolito de NiW, analizando los parámetros físico-químicos del proceso, con la finalidad de ser utilizado en la electrodeposición de esta aleación mediante pulsos de corriente. Estudiar este proceso con el apoyo de métodos quimiométricos, analizando el efecto de los parámetros de pulso y de la adición de un tensioactivo (SDS), así como de la interacción entre los mismos, sobre la estructura y propiedades de los depósitos obtenidos, con objeto de determinar las condiciones de electrodeposición que den lugar a recubrimientos de NiW con características que le permitan representar una alternativa al cromo duro

En cada capítulo de la presente memoria se recogen los objetivos específicos establecidos en este trabajo.



### 3. Procedimiento experimental .....



### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Formulación y caracterización de electrolitos

##### 3.1.1 Electrolito de cromo

###### 3.1.1.1 Composición del electrolito

La composición del electrolito de cromo utilizado en la presente Tesis fue la siguiente:

- $\text{CrO}_3$ : 250 g  $\text{L}^{-1}$  (Scharlau, purísimo)
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2.5 g  $\text{L}^{-1}$  (Scharlau, purísimo)

La relación de concentraciones entre ambos reactivos era de 100:1.

###### 3.1.1.2 Caracterización del electrolito

Se caracterizó el electrolito de cromo mediante diferentes técnicas:

- Análisis volumétrico para la determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  [1].
- Estudio cualitativo en celda Hull para el control del aspecto y el poder de penetración del baño. Los ensayos en celda Hull se realizaron utilizando una celda termostatzada a 51 °C (Kocour). Se utilizaron cátodos de latón de 10x7  $\text{cm}^2$  y un ánodo de Pb-Sn con una superficie de 25  $\text{cm}^2$ . La fuente de corriente utilizada fue un rectificador de corriente modelo FA-350 (Blausonic), trabajando con una intensidad de 10 A durante 5 min.

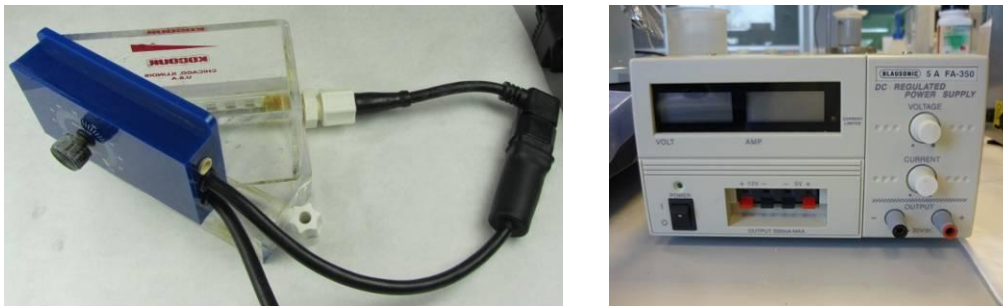


Figura 3-1: Celda Hull y rectificador utilizados en el estudio del electrolito

##### 3.1.1 Electrolito de níquel-wolframio

###### 3.1.1.1 Composición del electrolito

La composición del electrolito de níquel-wolframio utilizado en este trabajo fue la siguiente:

- $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 20 g  $\text{L}^{-1}$  (Scharlau, ACS)
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 92.9 - 105 g  $\text{L}^{-1}$  (Scharlau, ACS)



### 3. Procedimiento experimental

- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 16.5 - 72.6 g L<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich, >99%)
- $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ : 26 - 67.1 g L<sup>-1</sup> (Scharlau, ACS)
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ : 9.5 g L<sup>-1</sup> (Scharlau, USP)

El pH se ajustó mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Scharlau, ACS) y  $\text{NaOH}$  (Scharlau, ACS).

En el capítulo 7 de esta Tesis se muestra el estudio realizado para definir el electrolito de NiW, donde se examinaron otros reactivos y se optimizaron las concentraciones de los componentes del electrolito.

#### 3.1.1.2 Caracterización del electrolito

Se caracterizó el electrolito de níquel-wolframio mediante diferentes técnicas:

- El pH se controló mediante un pH-metro portátil modelo pH25 con un electrodo de pH modelo 50-1T (Crison instruments).
- Estudio en celda Hull, empleando la misma celda, rectificador y sustratos que en el electrolito de cromo. El ánodo empleado fue una malla de titanio platinizado con un área efectiva de 25 cm<sup>2</sup> y se aplicó una corriente de 1 A durante 10 min. En la Figura 3-2 se muestran los puntos de medida de espesor y composición mediante fluorescencia de rayos X en los cátodos de latón.

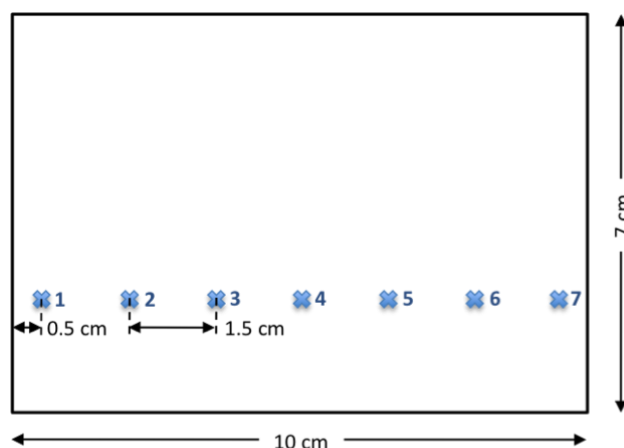


Figura 3-2: Puntos de medida de espesores en célula Hull

- La concentración de Ni y W en el electrolito se analizó mediante un espectrómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo modelo ICPE-9000 (Shimadzu), utilizando un patrón multielemento (Scharlau, poner la pureza).



Figura 3-3: Imagen del equipo ICP utilizado en la caracterización de los electrolitos

## 3.2 Obtención de los electrodepositos

### 3.2.1 Electrodeposición de cromo

#### 3.2.1.1 Sustrato

El material utilizado como sustrato en la electrodeposición de cromo a escala de laboratorio fue acero al carbono (AISI 1010) pulido ( $R_a \approx 0.0102 \mu\text{m}$ ) y galvanizado utilizado normalmente en los experimentos en celda Hull.

Tabla 3-1: Composición química del acero utilizado como sustrato en la electrodeposición de Cr

C / %	Mn / %	Si máx / %	P máx / %	S máx / %
0.08-0.13	0.30-0.60	0.10	0.04	0.05

Para los experimentos se utilizaron probetas rectangulares de  $1.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$ . En el caso de las probetas utilizadas para el estudio de corrosión contemplado en el capítulo 5 las dimensiones de las probetas fueron de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . Los recubrimientos se obtuvieron por una cara de la probeta, enmascarando las otras zonas mediante una resina no conductora Masking Electro (Turco) resistente a la temperatura y al ataque químico.

#### 3.2.1.2 Pretratamiento

Previo al proceso de electrodeposición se llevó a cabo un pretratamiento para preparar la superficie de las probetas a recubrir, consistente en dos etapas:

- Eliminación de la capa de galvanizado mediante un ataque ácido en una disolución de HCl 50% en volumen (Scharlau, ACS) durante 30 s.

### 3. Procedimiento experimental

- Activación de la superficie de acero mediante un ataque anódico para conseguir una buena adherencia del depósito al sustrato y así evitar las tensiones mecánicas del cromo duro. Para ello se aplicó al sustrato una densidad de corriente anódica de  $30 \text{ A dm}^{-2}$  durante 90 s, en un electrolito de cromo de la misma composición que el electrolito de trabajo. El ataque anódico se llevó a cabo en una celda anexa, con el fin de evitar que el electrolito de trabajo se contaminase con hierro.

Antes de introducir las probetas en el electrolito de cromo, se aclararon con abundante agua desionizada.

#### 3.2.1.3 Proceso de electrodeposición

Los electrodepositos se obtuvieron en condiciones galvanostáticas, aplicando pulsos bipolares de corriente. Las secuencias de pulsos de corriente se definieron mediante diseño de experimentos utilizando los *softwares* Statistica (Statsoft) y Design Expert (Stat-Ease). Además, se obtuvieron electrodepositos de cromo mediante corriente continua ( $30 \text{ A dm}^{-2}$ , 90 min) los cuales se utilizaron como referencia. En todos los casos la carga total aplicada fue de  $1620 \text{ C cm}^{-2}$ .

Los recubrimientos se obtuvieron en condiciones de “baño nuevo” (máximo  $125000 \text{ C L}^{-1}$  antes de la renovación del baño). Con objeto de definir las condiciones de estabilidad del electrolito, previamente se realizó un estudio en el que se comprobó que tanto las concentraciones de los diferentes componentes del baño, así como las propiedades de los recubrimientos (aspecto, espesor) no variaban tras aplicar una carga de  $125000 \text{ C L}^{-1}$ .

Una vez formulado el baño y previo a la obtención de los recubrimientos, se llevó a cabo la activación de la disolución mediante la aplicación de una densidad de corriente de  $30 \text{ A dm}^{-2}$  durante 1.5 horas, observándose un oscurecimiento en el color del electrolito debido a la formación de Cr(III) en el baño.

La obtención electrolítica de los recubrimientos de cromo a escala de laboratorio se llevó a cabo en una celda cilíndrica de tres electrodos con un volumen de electrolito de 400 mL (Figura 3-4). Los electrodepositos se obtuvieron utilizando agitación mecánica (60 rpm) y a una temperatura de  $51 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantenida constante mediante un baño termostático y una celda de doble camisa. La distancia entre los electrodos se mantuvo constante mediante una tapa de PVC diseñada para tal fin, que permitía además minimizar la evaporación del electrolito.



Figura 3-4: Celda electroquímica y potenciostato utilizados en la electrodeposición de cromo

El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(3M) de doble camisa, en la que se introdujo una disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025M. Como contraelectrodo se utilizó un ánodo insoluble de PbSn (92% Pb, 8% Sn) con un área de 14 cm<sup>2</sup>, de forma que la relación ánodo/cátodo era de 2.7/1. Se utilizó dicho ánodo porque forma una película de dióxido de plomo en su superficie, permitiendo la reoxidación del Cr(III) presente en el medio a Cr(VI), manteniendo así los niveles de Cr(III) en el baño dentro de unos márgenes aceptables. Durante el tiempo en el que no se estaba trabajando, se guardó el ánodo de PbSn sumergido en electrolito de cromo para conservar la película de PbO<sub>2</sub> formada en su superficie.

La obtención de los electrodepositos de cromo se llevó a cabo en dos etapas:

- Electrodeposición de cromo mediante corriente continua (30 A dm<sup>-2</sup>) durante 1 min, para conseguir una capa inicial de cromo y así evitar posibles ataques del sustrato al aplicar pulsos bipolares en la siguiente etapa del proceso.
- Aplicación de la secuencia de pulsos correspondiente mediante el multi-potenciostato VMP3, que permitía registrar en todo momento la corriente y el potencial del electrodo de trabajo y del contraelectrodo.

Una vez obtenidos, los depósitos se aclararon con agua desionizada y se secaron con aire.

### 3. Procedimiento experimental

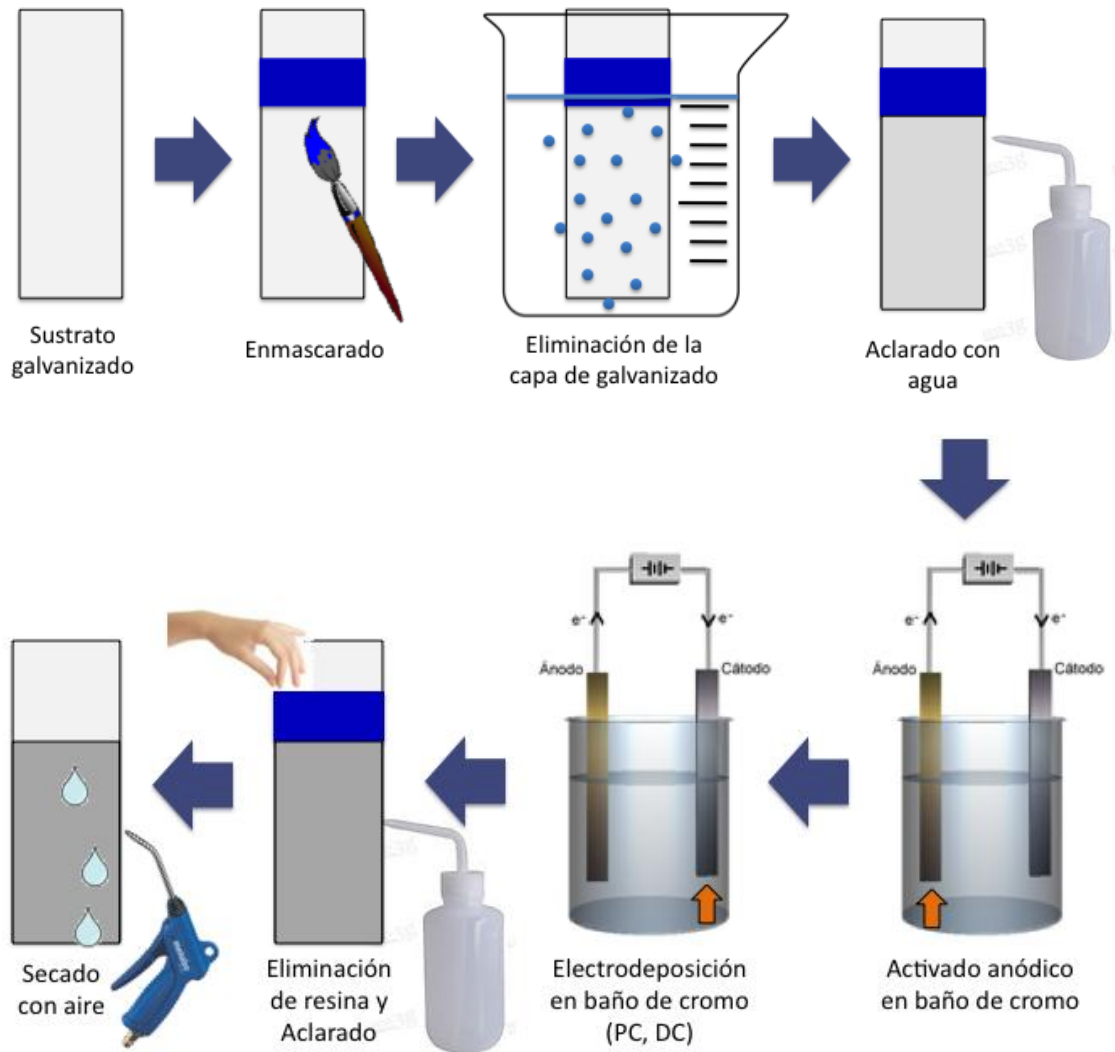


Figura 3-5: Esquema de las diferentes etapas del proceso de electrodeposición de cromo

En el caso del trabajo realizado a escala industrial (capítulo 6), los recubrimientos de cromo se aplicaron en las instalaciones de la empresa IkanKronitek en Bergara (Gipuzkoa). En la Figura 3-6 se muestra una imagen de la cuba utilizada en el estudio, con un volumen de 9500 L, así como el rectificador de pulsos empleado (Modelo R.S.A.P.T., R.C.V. S.r.l.).

Todos los baños electrolíticos de la empresa tienen la misma composición:

- $\text{CrO}_3$ : 250 g  $\text{L}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2.5 g  $\text{L}^{-1}$



Figura 3-6: Imágenes de (a) la cuba y (b) el rectificador utilizados en la obtención de los recubrimientos de cromo

La secuencia de proceso empleada constó de 6 etapas:



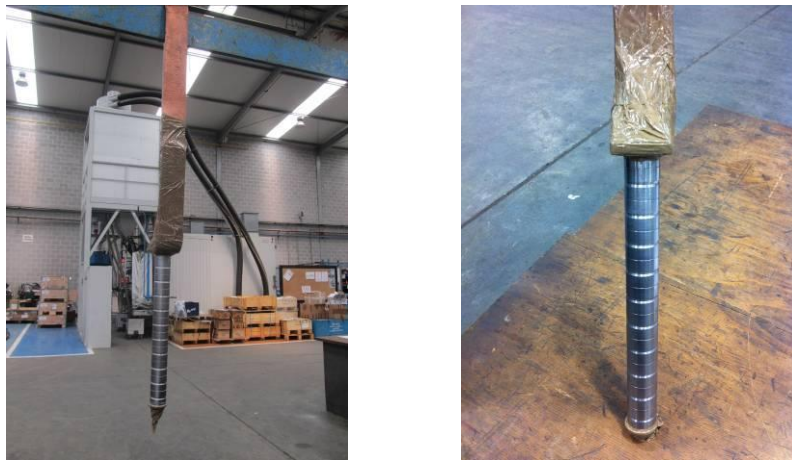
Figura 3-7: Esquema de la secuencia de proceso empleada en la electrodeposición de cromo a escala industrial

En primer lugar se realizó un desengrase a las piezas mediante el producto comercial AK Biosane T211. Una vez en la cuba de cromo, se llevó a cabo la activación de la superficie de acero mediante un ataque anódico para conseguir una buena adherencia del depósito al sustrato y así evitar las tensiones mecánicas del cromo duro. Para ello se aplicó a las piezas una densidad de corriente anódica de  $35 \text{ A dm}^{-2}$  durante 150 s. Las características del rectificador utilizado obligaron a realizar una rampa de corriente previa y otra posterior al activado. Posteriormente se llevó a cabo la electrodeposición de cromo aplicando la secuencia correspondiente. Exceptuando el activado, tras cada una de las etapas mencionadas se realizó

### 3. Procedimiento experimental

un lavado de las piezas. Finalmente, se introdujeron las piezas en taladrina (aceite utilizado en la refrigeración del rectificado de las piezas) a modo de antioxidante durante su almacenado.

Las piezas utilizadas en el estudio presentaban una superficie de  $2.8 \text{ dm}^2$ . Por cada secuencia se bañaron 21 piezas colocadas alrededor de un vástago central atornillado a un bastidor que, a su vez, se atornilló a la barra catódica de la cuba (Figura 3-8). Con objeto de obtener resultados reproducibles, se utilizaron las 10 piezas centrales en la caracterización de los recubrimientos de cromo, descartando las situadas en los bordes (6 de la parte superior y 5 de la inferior).



*Figura 3-8: Imagen de las piezas utilizadas como sustrato*

El volumen del baño y las limitaciones del rectificador obligaron a introducir una mayor área catódica en la cuba para que el error de lectura fuese el mínimo y se pudiese trabajar en unas condiciones adecuadas. Se introdujeron 7 piezas más con una superficie similar a la del utillaje que contenía los casquillos empleados en el estudio, de forma que la superficie total a cromar fue de  $22 \text{ dm}^2$ . Se utilizaron láminas de PbSn como ánodo, con una relación ánodo-cátodo de 3.2/1. En la Figura 3-9 se muestra la cuba una vez introducidas las piezas, con los casquillos posicionados en el centro de la misma, y donde se puede observar el sistema de extracción empleado, así como el poliestireno utilizado para minimizar la fuga de vapores tóxicos al ambiente.



Figura 3-9: Imágenes de las piezas en la cuba de cromado

### 3.2.2 Electrodeposición de níquel-wolframio

#### 3.2.2.1 Sustrato

El material utilizado como sustrato en la electrodeposición de níquel-wolframio fue acero al carbono (UNE-EN 10130) con una rugosidad de  $R_a \approx 1.5736 \mu\text{m}$  con la siguiente composición:

Tabla 3-2: Composición química del acero utilizado como sustrato en la electrodeposición de NiW

C / %	Mn / %	Si / %	P / %	S / %	Al / %
0.06	0.25	0.009	0.02	0.009	0.052

Los recubrimientos se obtuvieron sobre una cara de probetas rectangulares de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ , enmascarando las otras zonas mediante una cinta resistente a la temperatura y al ataque químico (Masking).

#### 3.2.2.2 Pretratamiento

La preparación de la superficie de un material a recubrir es una de las fases fundamentales de cara a garantizar la adherencia del recubrimiento, por lo que, previo al proceso de electrodeposición, se llevó a cabo un pretratamiento que constaba de dos etapas:

- **Desengrase:** se utilizó un desengrase alcalino comercial (Uniclean 251, Atotech) con objeto de eliminar las impurezas de tipo orgánico, como aceites y grasas, que suele contener el acero, así como de ablandar la posible capa de óxido presente en la superficie del mismo. La disolución se preparó disolviendo  $45 \text{ g L}^{-1}$  de producto en agua desionizada y calentando a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . La etapa de desengrase constó de dos fases:



### 3. Procedimiento experimental

- Desengrase químico: inmersión del sustrato durante 5 min.
- Desengrase catódico: inmersión del sustrato y aplicación de un voltaje de 4 V frente a un ánodo de acero inoxidable durante 1 min, con objeto de facilitar la eliminación de las moléculas orgánicas mediante las burbujas de hidrógeno formadas.
- Activación o eliminación de los óxidos de la superficie del sustrato mediante inmersión durante 30 s en una disolución de HCl 50% en volumen, a temperatura ambiente (Scharlau, ACS).

Antes de introducir las probetas en el electrolito de NiW, se aclararon con abundante agua desionizada.

#### 3.2.2.3 Proceso de electrodeposición

La obtención de los electrodepósitos de NiW se realizó en condiciones galvanostáticas, aplicando diferentes secuencias de pulsos unipolares de corriente mediante el multipotenciostato VMP3, el cual permitió registrar en el tiempo la corriente y el potencial del electrodo de trabajo y del contraelectrodo. Además, se obtuvieron electrodepósitos de NiW mediante corriente continua ( $4 \text{ A dm}^{-2}$ ; 90 min), los cuales se utilizaron como referencia. En todos los casos se mantuvo la carga aplicada en  $216 \text{ C cm}^{-2}$ .

Con objeto de cerciorar que los cambios observados en los depósitos eran debidos a la modificación de los parámetros de pulso y no a la alteración del electrolito, se estableció una carga máxima a aplicar con cada baño. Para ello, se analizó la evolución de la concentración de Ni y W en el electrolito, así como del aspecto y la composición de los depósitos con la carga aplicada, definiendo un máximo de  $14580 \text{ C L}^{-1}$  antes de la renovación del baño, asumiendo una modificación de 3.5 % en peso de Ni y W en el depósito como consecuencia del envejecimiento del mismo.

El proceso de electrodeposición de NiW se llevó a cabo en una celda cilíndrica de tres electrodos con un volumen de electrolito de 800 mL (Figura 3-10). Los electrodepósitos se obtuvieron a una temperatura de  $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantenida constante mediante una sonda de contacto conectada a un agitador magnético, el cual permitió agitar el electrolito a una velocidad de 300 rpm. El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(3M) de doble camisa, en la que se introdujo una disolución de KCl 0.1 M. Como contraelectrodo se utilizó una malla de titanio platinizado con un área efectiva de  $18 \text{ cm}^2$ , de forma que la relación ánodo/cátodo era de 2/1. La distancia entre los electrodos se mantuvo constante mediante

una tapa de PVC diseñada para tal fin, que permitía además minimizar la evaporación del electrolito.

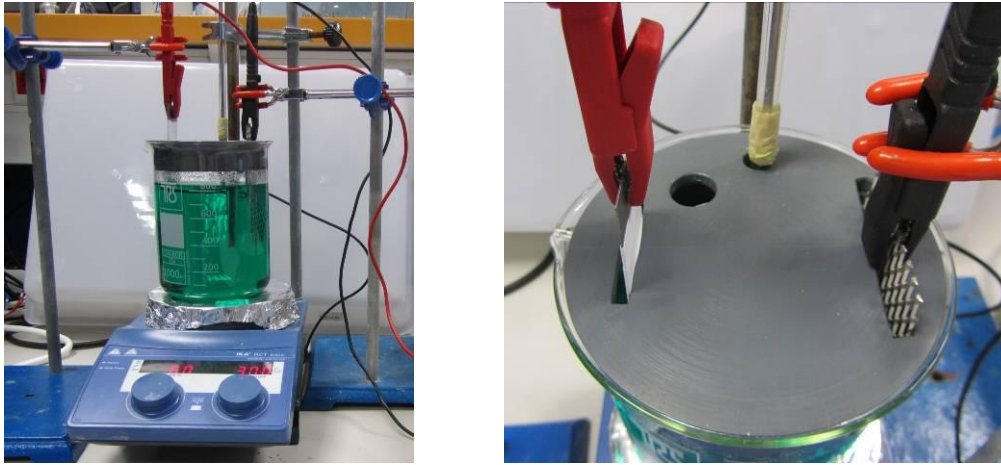
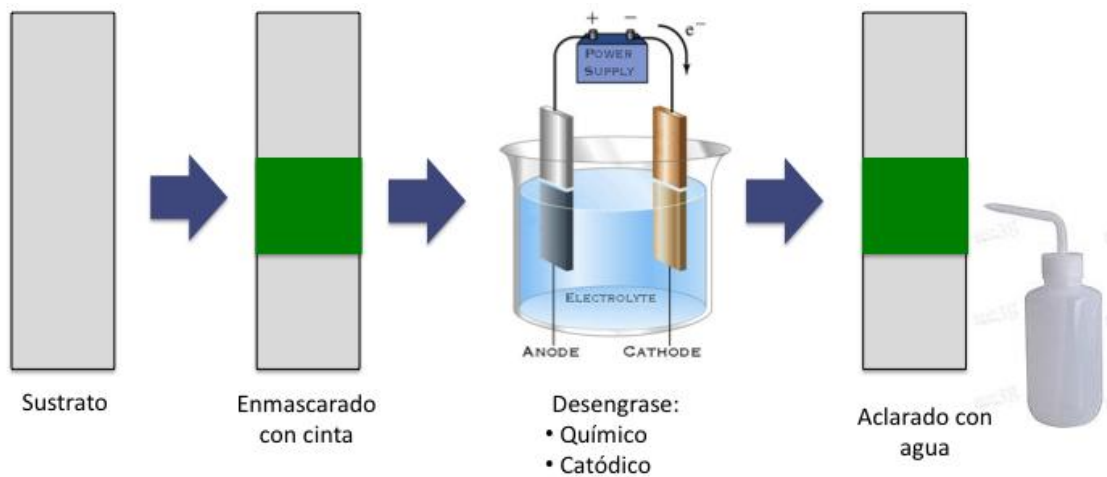


Figura 3-10: Celda en la que se ha realizado la electrodeposición de NiW

Una vez obtenidos, los depósitos se aclararon con agua desionizada y se secaron con aire.



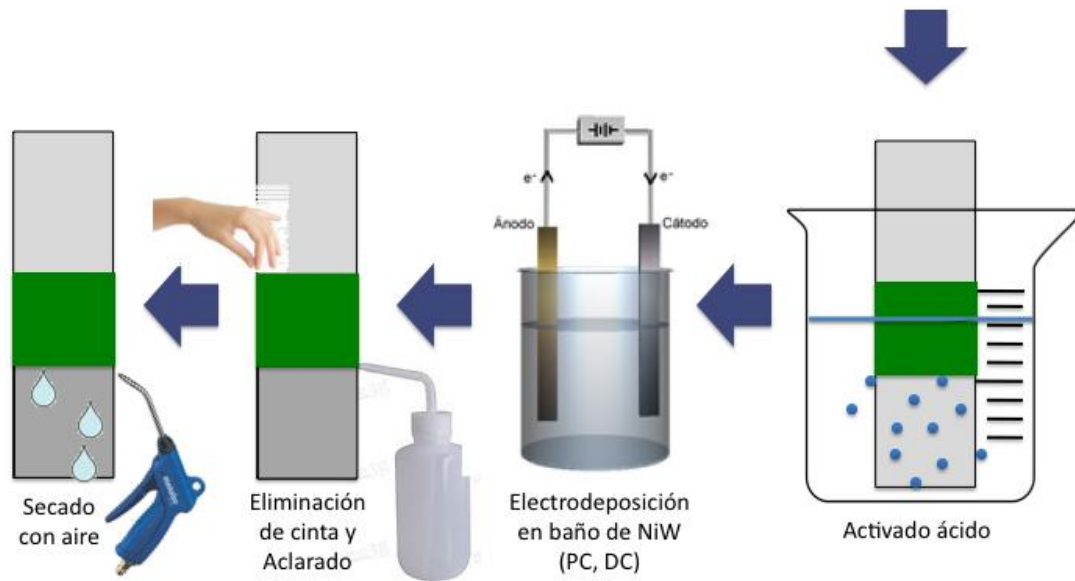


Figura 3-11: Esquema de las diferentes etapas del proceso de electrodeposición de NiW

### 3.3 Técnicas de caracterización de los depósitos obtenidos

#### 3.3.1 Aspecto y morfología

##### 3.3.1.1 Inspección visual

El aspecto de las muestras se evaluó mediante inspección visual de la superficie, teniendo en cuenta factores como el brillo, color, textura y uniformidad desde un punto de vista macroscópico.

##### 3.3.1.2 Colorimetría

El color de las superficies se midió mediante espectrofotometría, utilizando un colorímetro CM-2600d/2500d (Konica Minolta) el cual proporciona los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  correspondientes al espacio de color CIELAB. En este espacio,  $L^*$  indica la luminosidad (cero-negro, cien-blanco),  $a^*$  representa la variación entre rojizo-verdoso y  $b^*$  la variación entre amarillento-azulado. Se realizaron medidas con la componente especular incluida (SCI) y excluida (SCE), de forma que las medidas SCI explican mejor la variación del brillo detectado en las diferentes muestras evaluadas a través del parámetro  $L^*$ , mientras que las medidas SCE reflejan mejor el color observado mediante los parámetros de cromaticidad  $a^*$  y  $b^*$ .

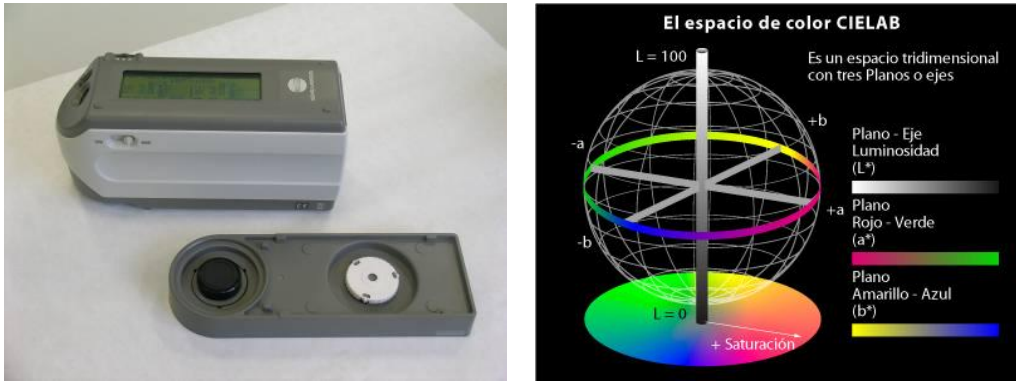


Figura 3-12: Imagen del colorímetro utilizado y una representación del espacio de color CIELAB

### 3.3.1.3 Fluorescencia de rayos X

El espesor y la composición de las capas de Cr y NiW se midió mediante fluorescencia de rayos X, empleando el equipo Fischerscope XDAL-FD (Fischer). Se efectuaron medidas en cinco puntos diferentes (en los cuatro vértices y en el centro) de cada probeta. Para el calibrado del equipo se emplearon patrones de elementos puros suministrados por el fabricante.



Figura 3-13: Equipo de fluorescencia de rayos X utilizado y puntos de medida del espesor y la composición en las muestras

Se estimaron dos parámetros relacionados con el espesor:

- No uniformidad de espesores, definida como:

$$\frac{(\text{Espesor mediovértices}) - (\text{Espesor centro})}{\text{Espesor centro}} \times 100$$

- Velocidad de deposición, definida como:

$$\frac{\text{Espesor centro}}{\text{tiempodeposición}} \times 100$$

### 3. Procedimiento experimental

#### 3.3.1.4 Perfilometría

Se midió la rugosidad mediante un perfilómetro Talysurf Intra 50 mm (Taylor Hobson), dotado de un palpador de 60 mm terminado en punta de diamante con un radio de 3  $\mu\text{m}$  y una apertura angular de 90°. Se realizaron varias medidas longitudinales y transversales con un recorrido lateral de 10 mm en cada probeta, de manera que se obtuvieron los valores promedio de  $R_a$  (promedio de las distancias del perfil de rugosidad a la línea intermedia de la longitud de medición) y  $R_z$  (promedio de los valores absolutos de las cinco crestas del perfil más altas y de las profundidades de los cinco valles del perfil más bajos).



*Figura 3-14: Perfilómetro utilizado en la caracterización de la rugosidad de las superficies*

#### 3.3.1.5 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permitió obtener información acerca de la composición y morfología superficial de las muestras. En aquellos casos en los que se precisó una mayor resolución se empleó la microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En el presente trabajo se utilizó un microscopio SEM modelo JSM-5500LV (JEOL) con una microsonda de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) modelo INCA X-sight (Oxford instruments) y un microscopio FESEM Ultra Plus (Zeiss) equipado con una microsonda EDX modelo Apollo X (Ametek EDAX).



*Figura 3-15: Imagen de los equipos SEM y FESEM utilizados en la caracterización morfológica de las capas*

### 3.3.1.6 Evaluación de la mojabilidad superficial

La mojabilidad de los depósitos se evaluó mediante medidas de los ángulos de contacto formados entre una gota de agua y las superficies de las muestras. En el caso de las probetas utilizadas para el estudio de corrosión contemplado en el capítulo 5 la disolución empleada fue NaCl 5% en peso (Scharlau, ACS). Las medidas se realizaron mediante un equipo modelo Cam 200 (KSV Instruments), dotado de una jeringa dosificadora. Se emplearon las mismas condiciones de temperatura y humedad para todas las muestras y se realizaron tres medidas en cada probeta.



*Figura 3-16: Imagen del equipo de medida del ángulo de contacto*

### 3.3.2 Análisis de la microestructura cristalina

#### 3.3.2.1 Estructura cristalina

El análisis estructural se realizó empleando un difractómetro X'Pert PRO MRD (Panalytical) equipado con tubo de Cu, espejo parabólico de haz incidente, colimador de haz paralelo ( $0.18^\circ$ ) en haz difractado, monocromador secundario plano y un detector proporcional sellado de Xe.

En los ensayos de XRD se midió el difractograma de  $2\theta = 5^\circ$  a  $2\theta = 145^\circ$ , con un tamaño de paso  $0.04^\circ$  y 1 s de tiempo por paso en modo continuo (el tiempo total de medida fue 1 hora) y se usaron rendijas de  $1^\circ$  tanto en óptica primaria como secundaria, y rendija de recepción de 0.20 mm.

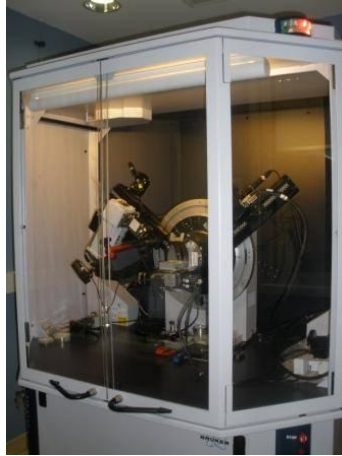


Figura 3-17: Imagen del difractor utilizado en el estudio microestructural de las capas

#### 3.3.2.2 Tamaño de cristal

Para calcular el tamaño de cristal se filtró la contribución al ensanchamiento de picos de la longitud de onda  $K\alpha_2$ . Se consideró el pico más intenso de la fase cristalina correspondiente, se ajustó el perfil y se calculó el ancho a la mitad de la altura (FWHM). Este ancho es inversamente proporcional al tamaño de cristalito. Para calcular el tamaño de cristal ( $D$ ) se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-1)$$

donde:

- $D$ , diámetro de cristal (Å)
- $K$ , depende del empaquetamiento atómico (normalmente  $K=0.9$ )
- $\lambda$ , longitud de onda de rayos-X,  $\lambda_{KCu} = 1,5418 \text{ Å}$
- $B$ , anchura FWHM (radianes)
- $\theta$ , ángulo de difracción (radianes)

El tamaño  $D$  es la dimensión del dominio coherente mínimo en el cual hay difracción de rayos X, que es del mismo orden de magnitud que el tamaño de grano o cristalito. Este método proporciona una información precisa sobre los tamaños relativos de los cristales de las diferentes muestras pero, para tener un valor absoluto fiable, es preciso tener una muestra patrón. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la fórmula de Scherrer subestima el valor real de tamaño de cristal ya que el valor de FWHM está sobreestimado debido a la contribución del ancho instrumental (debido a las características del equipo) a la anchura de

cada pico. En este trabajo este método se considera válido de cara a comparar el efecto de cada una de las secuencias aplicadas sobre el tamaño de cristal.

### 3.3.2.3 Coeficiente de textura

Teniendo en cuenta los difractogramas obtenidos, se calculó el coeficiente de textura ( $T$ ), en términos de orientación preferente, a partir de la siguiente ecuación [2,3]:

$$T(hkl) = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_n [I(hkl) / I_0(hkl)]} \quad (3-2)$$

donde:

- $I(hkl)$ , intensidad medida de las reflexiones ( $hkl$ )
- $I_0(hkl)$ , intensidad teórica de las reflexiones ( $hkl$ )
- $n$ , numero de reflexiones utilizadas en el análisis

### 3.3.3 Propiedades mecánicas y tribológicas

#### 3.3.3.1 Microdureza y módulo de Young

La microdureza y el módulo de Young se estimaron siguiendo la norma UNE-EN ISO 14577-1, la cual permite evaluar la penetración del material teniendo en cuenta la fuerza y el desplazamiento durante las deformaciones plástica y elástica. Para ello, se aplicó una carga de 50 mN durante 10 s mediante un microdurómetro Fischerscope HM2000 (Fischer), dotado de una nanoindentador de diamante de geometría piramidal con base cuadrada (indentador Vickers).



*Figura 3-18: Imagen del microdurómetro utilizado en la caracterización de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de Cr y NiW*



### 3. Procedimiento experimental

Cuando se trata de recubrimientos finos hay que tener en cuenta la posible influencia del sustrato sobre la medida de dureza, por lo que la norma mencionada indica que el indentador no debe penetrar más de un 10% en el espesor de la capa. Con el fin de evitar la influencia del sustrato sobre la medida, se realizaron los ensayos en la sección de los recubrimientos de cromo, efectuando diez medidas en cada probeta. Para poder realizar los ensayos en sección, fue necesario llevar a cabo una preparación metalográfica de las muestras que consistió en el corte de las muestras en sección, su embutición en resina epoxi y, finalmente, su pulido a espejo empleando sucesivamente papel de esmeril de grano 240, 600, 1200 y 4000, así como paño sintético con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . Para la preparación de estas probetas se utilizó una sierra de precisión Secotom-10 (Struers), una embutidora HA-30 (Impotech) y una pulidora Phoenix 4000 (Buehler).

#### 3.3.4 Comportamiento frente a la corrosión electroquímica

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos desarrollados se emplearon técnicas electroquímicas y ensayos de corrosión por inmersión.

##### 3.3.4.1 Técnicas electroquímicas

El comportamiento de las probetas frente a la corrosión se estudió mediante técnicas electroquímicas de corriente continua y corriente alterna. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda para piezas planas (Flat Cell, Princeton Applied Research) de 250 mL de capacidad (Figura 3-19) siendo la superficie atacada de 1  $\text{cm}^2$ . La disolución de trabajo utilizada fue  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M (Scharlau, ACS) en el estudio de los recubrimientos de cromo descrito en el apartado 4.2.1.2 y NaCl 5% en peso (0.09 M) (Scharlau, ACS) en el resto de casos. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl/NaCl (3 M) modelo 219995 (Princeton Applied Research) y se situó justo delante del electrodo de trabajo mediante un capilar de Luggin. En las medidas descritas en el apartado 4.2.1.2 se utilizó una camisa intermedia con una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5 M) entre el referencia y el capilar de Luggin con el fin de evitar la posible difusión de iones cloruro al medio de ensayo. El contraelectrodo utilizado fue de titanio platinizado. Las medidas se realizaron sin agitación, en medio aireado y a temperatura ambiente. Para la realización de las medidas se utilizó un potencióstato-galvanostato con una interfase electroquímica 1287 y una interfase de impedancias 1255B (Solartron Analytical). Todas las medidas electroquímicas se realizaron introduciendo la celda en una caja de Faraday con objeto de reducir al máximo la señal electroquímica que puede provocar interferencias en el sistema estudiado. La reproducibilidad de los resultados se comprobó mediante la

realización de entre 6 y 10 réplicas para cada ensayo y en este trabajo se muestran los valores más representativos para cada medida.

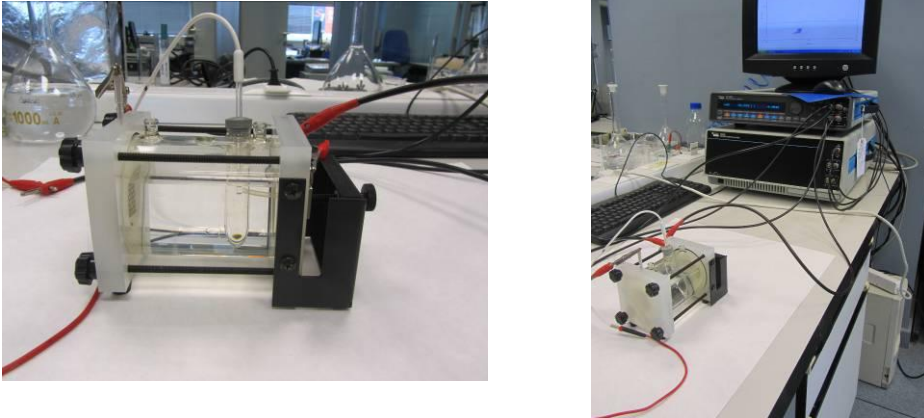


Figura 3-19: Celda electroquímica y potenciostato utilizados en el estudio de corrosión

A continuación se describen las medidas realizadas:

- Potencial de circuito abierto (*OCP*): una vez la probeta en inmersión, se midió y registró el potencial de corrosión o de circuito abierto de la pieza frente al tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. Se consideró que se había alcanzado cuando la variación del potencial en una hora era inferior a 10 mV.
- Resistencia de polarización ( $R_p$ ): este parámetro se determinó mediante barridos potenciodinámicos ( $0.167 \text{ mV s}^{-1}$ ), variando el potencial entre  $E_{\text{corr}} \pm 15 \text{ mV}$ . La  $R_p$  se obtuvo a partir de la pendiente de la gráfica  $E$  vs.  $j$ .
- Curvas potenciodinámicas: se realizó un barrido de potenciales en ambas direcciones del *OCP*, determinando la dependencia de la densidad de corriente con el potencial (pendientes de Tafel  $b_a$  y  $b_c$ ):
  - Polarización anódica: se varió el potencial entre  $-0.015$  y  $1.4 \text{ V vs. } OCP$ , a una velocidad de barrido de  $0.167 \text{ mV s}^{-1}$ .
  - Polarización catódica: se varió el potencial entre  $+0.015$  y  $-1 \text{ V vs. } OCP$ , a una velocidad de barrido de  $0.167 \text{ mV s}^{-1}$ .

No se realizaron los barridos catódicos y anódicos consecutivamente debido a que se comprobó que la polarización catódica modificaba la respuesta anódica.

La densidad de corriente de corrosión se calculó a partir de la ecuación de Stern-Geary (3-3):

### 3. Procedimiento experimental

$$j_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3R_p(b_c - b_a)} \quad (3-3)$$

- Medidas de corriente alterna: mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron estudios complementarios a los obtenidos con corriente continua. Mediante esta técnica se aplica al electrodo una perturbación sinusoidal de potencial y se compara con la respuesta sinusoidal en corriente del sistema. Las medidas se realizaron en el  $E_{corr}$  y la  $V_{ac}$  se mantuvo en 5 mV. Para obtener el diagrama de impedancias a diferentes tiempos de inmersión se varió la frecuencia de la señal desde  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz, registrando 7 puntos por década. El análisis y la modelización de los datos obtenidos mediante EIS se realizó mediante el *software* Zview (Scribner Associates).

#### 3.3.4.2 Ensayos por inmersión

Se evaluó la progresión de la corrosión con el tiempo en los recubrimientos de cromo estudiados en el capítulo 5, tras su inmersión en una disolución aireada de NaCl 5% en peso (Scharlau, ACS), a temperatura ambiente y sin agitación. Con objeto de estudiar la extensión de la corrosión en los depósitos estudiados ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ), se realizaron dos tipos de análisis:

- Medida de la concentración de Fe y Cr tras 24 h de inmersión en 50 mL de la disolución de ensayo mediante espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo con un equipo ICPE-9000 (Shimadzu). Previo al análisis se disolvieron los óxidos sólidos formados durante el ensayo mediante 3 mL de HCl concentrado y se oxidó el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  mediante la reacción de la disolución con 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una temperatura de 65 °C, durante 10 min. Tras este tratamiento de oxidación se dejó enfriar y se volvió a enrasar cada muestra a un volumen de 50 mL.
- Análisis de las imágenes del aspecto de las superficies ensayadas con el tiempo de inmersión obtenidas mediante una cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD). Las imágenes obtenidas se analizaron mediante técnicas de tratamiento de imágenes que permiten sacar la información más relevante por medio del análisis simultáneo de información textural y espectral de imágenes bidimensionales e imágenes digitales RGB [4].
- Caracterización morfológica de las superficies de cromo antes y después del ensayo de inmersión mediante el microscopio confocal Leica DCM 3D (Leica microsystems) y mediante el microscopio FESEM Ultra Plus (Zeiss) equipado con una microsonda EDX modelo Apollo X (Ametek EDAX).

Los ensayos de corrosión y el protocolo de trabajo seguido para cada caso particular se describen en los consecuentes capítulos de esta Tesis.

#### 3.3.4.3 Ensayos en cámara de niebla salina

Se evaluó la resistencia a la corrosión de las piezas cromadas a escala industrial mediante ensayo en cámara de niebla salina, según la norma UNE-EN ISO 9227, registrando el tiempo de ensayo hasta la aparición de corrosión roja.

### 3. Procedimiento experimental

#### Referencias bibliográficas

---

- 1 K.E. Langford, *Análisis de baños electrolíticos*, Aguilar (Madrid) 1963
- 2 E. García, M. Sarret, C. Müller, J. A. Ortega, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) 284
- 3 M. Li, S. Luo, Y. Qian, W. Zhang, L. Jiang, J. Shen, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) 567
- 4 J.M.Prats-Montalbán, A. Ferrer, *Journal of Chemometrics* 21 (2007) 10

4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente



## 4 ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE CROMO MEDIANTE PULSOS DE CORRIENTE

### 4.1 Introducción

A pesar de las excelentes propiedades de los recubrimientos de cromo duro señaladas en el capítulo de introducción de esta Tesis, el proceso de electrodeposición de cromo se caracteriza por el dominio de la reacción de evolución de hidrógeno que tiene lugar en el cátodo. Este fuerte desprendimiento de  $H_2$  provoca una baja eficiencia de corriente y la fisuración del depósito a partir de un determinado espesor, provocando en muchos casos la fractura o deterioro del mismo, así como una disminución de su resistencia frente a la corrosión [1-3].

La electrodeposición mediante pulsos de corriente representa un método adecuado para solucionar los problemas inherentes al proceso de cromado duro, debido a su demostrada influencia sobre la distribución metálica, morfología, estructura, eficiencia y propiedades físicas de estos recubrimientos [4,5]. Esta técnica presenta un mayor número de variables que se pueden modificar que la electrodeposición mediante corriente continua, lo que permite un mayor control sobre la estructura y, en consecuencia, sobre las propiedades de los recubrimientos obtenidos [5-8]. Sin embargo, una adecuada selección de los parámetros de operación resulta más complejo que en la electrodeposición convencional (DC), debido al mayor número de parámetros experimentales y a la presencia de interacciones entre los mismos.

La mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo sobre la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente han utilizado el método tradicional de modificación de una variable en cada experimento, el cual requiere un alto número de experimentos, no permite analizar la influencia de cada variable sobre las demás (interacciones), no permite distinguir variaciones aleatorias de efectos reales, únicamente analiza una parte pequeña del dominio experimental y no permite predecir la respuesta del sistema ante un experimento no realizado [9]. A diferencia de los métodos tradicionales, los métodos quimiométricos de diseño de experimentos no sólo permiten la variación simultánea de las variables estudiadas reduciendo así el número de experimentos, sino que además proporcionan información acerca de la interacción entre variables y pueden conducir a la optimización de un proceso en tiempos más cortos.

En este sentido, el trabajo expuesto en el presente capítulo tiene como objetivo general la aplicación de los métodos quimiométricos en el estudio y optimización de un proceso de



#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente. Para ello, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar, con el apoyo de herramientas quimiométricas, un proceso de electrodeposición de cromo duro mediante pulsos de corriente bipolares, analizando el efecto de los parámetros de pulso, así como de la interacción entre los mismos, sobre la estructura y propiedades de los depósitos obtenidos.
- Establecer una relación entre las propiedades estructurales y físicas de los recubrimientos de cromo duro mediante el empleo de técnicas de análisis multivariable, en particular, el análisis en componentes principales (PCA).
- Analizar la utilidad y la viabilidad de las herramientas quimiométricas en el estudio de un proceso de electrodeposición mediante pulsos de corriente.

##### 4.2 Primera aproximación a la aplicación de métodos quimiométricos en el estudio de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente: *screening* + optimización

Como una primera aproximación, se decidió utilizar el diseño experimental en el estudio del proceso de electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente, trabajando en dos etapas: selección o *screening* y optimización. En el primer paso se determinan los factores y las interacciones que afectan de manera significativa a la respuesta y en el segundo paso se buscan los niveles de cada factor óptimos para maximizar la respuesta [10].

###### 4.2.1 Etapa de selección o *screening*

Para llevar a cabo la primera etapa de selección o *screening* se consideró que el diseño factorial completo representaba la estrategia experimental más adecuada para analizar la influencia de los parámetros de pulso sobre los depósitos de cromo y descubrir si existen interacciones entre dichos parámetros.

Los diseños factoriales estudian una región experimental definida con el fin de detectar los cambios (efectos) producidos por los parámetros experimentales en las respuestas [10]. En el caso del diseño factorial completo, se mide la variable de respuesta para todas las combinaciones posibles de los valores (niveles) elegidos de los factores.

En este trabajo se decidió trabajar con un diseño factorial a dos niveles, el cual constituye el tipo de diseño factorial más utilizado y el cual se expresa como  $2^K$ , donde  $K$  es el número de variables a estudiar. Se seleccionó este tipo de diseño porque requiere de relativamente pocos experimentos, proporciona suficiente información para indicar tendencias y planificar los siguientes experimentos, puede ampliarse de modo apropiado y sencillo en caso de necesitar

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

una exploración más completa y porque la interpretación de los resultados se puede realizar en gran parte en base al sentido común y la aritmética general. Este tipo de diseño se realiza a dos niveles, uno superior y otro inferior, y permite estimar los efectos de los factores estudiados sobre una o varias variables de respuesta, así como determinar si existe interacción entre ellos [11].

##### 4.2.1.1 Definición de las secuencias experimentales mediante diseño factorial

Se decidió trabajar con secuencias de pulsos bipolares para la obtención de los recubrimientos de cromo (Figura 4-1).

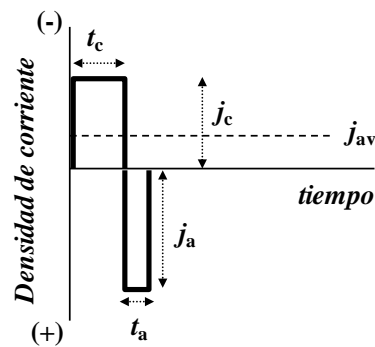


Figura 4-1: Esquema de una secuencia bipolar

Las cuatro variables de entrada seleccionadas (factores) para el diseño factorial fueron los parámetros del pulso bipolar:  $j_c$ ,  $t_c$ ,  $j_a$  y  $t_a$ . La elección exacta del dominio experimental se determinó a partir de valores descritos en bibliografía [12]. Se decidió trabajar a dos niveles para cada factor, correspondientes a los valores extremos (mínimo y máximo) del dominio experimental (Tabla 4-1):

Tabla 4-1: Factores y valores de cada nivel

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
$j_c$	-10 A dm <sup>-2</sup>	-90 A dm <sup>-2</sup>
$t_c$	0.2 s	20 s
$j_a$	4 A dm <sup>-2</sup>	90 A dm <sup>-2</sup>
$t_a$	2 ms	350 ms

A la hora de definir la secuencia de experimentos, se utilizó la técnica de aleatorización, que consiste en realizar los experimentos en un orden aleatorio, con objeto de evitar los errores

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

sistemáticos debidos a factores incontrolados que pudiesen producir una tendencia en los resultados. Además, para poder determinar si una diferencia en la respuesta se debía a la variación de un factor o a una variación aleatoria debida a errores experimentales, se realizaron tres medidas en las mismas condiciones (réplicas), sujetas a todas las fuentes de error aleatorio [9,13]. Estas réplicas se realizaron en el punto central del diseño ( $j_c = -45 \text{ A dm}^{-2}$ ;  $t_c = 10 \text{ s}$ ;  $j_a = 45 \text{ A dm}^{-2}$ ;  $t_a = 50 \text{ ms}$ ) con el fin de que el rango de variación de las variables fuese continuo y poder observar así lo que ocurre entre el punto máximo y mínimo de cada nivel.

Por tanto, teniendo en cuenta que se estudiaron 4 factores a dos niveles e, incluyendo las tres réplicas, se definieron un total de 19 ( $2^4 + 3$ ) experimentos. En la Tabla 4-2 se recogen las secuencias definidas mediante el diseño factorial, donde se muestran además los valores de  $j_{av}$ ,  $t_{dep}$  y  $|Q_c/Q_a|$  ( $|j_c t_c / j_a t_a|$ ) correspondientes a estas secuencias.

Tabla 4-2: Parámetros de las secuencias experimentales definidas mediante diseño factorial

Secuencia	$-j_c / \text{A dm}^{-2}$	$j_a / \text{A dm}^{-2}$	$t_c / \text{s}$	$t_a / \text{ms}$	$-j_{av} / \text{A dm}^{-2}$	$t_{dep} / \text{min}$	$ Q_c/Q_a $
1	90	90	0.2	2	88.22	30.61	100.00
2	90	4	20	2	89.99	30.00	225000.00
3	90	4	20	350	88.38	30.55	1285.71
4	10	90	0.2	2	9.01	299.67	11.11
5	10	4	20	2	10.00	270.04	25000.00
6	10	90	20	350	8.28	326.08	6.35
7	10	90	0.2	350	53.64	50.34	0.06
8	45	45	10	50	44.55	60.60	200.00
9	10	4	0.2	2	9.86	273.80	250.00
10	10	90	20	2	9.99	270.27	1111.11
11	90	90	20	350	86.90	31.07	57.14
12	90	4	0.2	2	89.07	30.31	2250.00
13	10	4	0.2	350	1.09	2475.0	1.43
14	10	4	20	350	9.76	276.66	142.86
15	45	45	10	50	44.55	60.60	200.00
16	90	4	0.2	350	30.18	89.46	12.86
17	90	90	0.2	350	24.55	110.00	0.57
18	45	45	10	50	44.55	60.60	200.00
19	90	90	20	2	89.98	30.01	10000.00

A la hora de realizar el diseño, se intentó aplicar una condición de restricción, de forma que la relación de cargas  $|Q_c/Q_a|$  nunca fuese menor que 5, con el fin de asegurar la obtención de electrodepósitos. Sin embargo, el diseño factorial no permite la introducción de restricciones por lo que se incluyeron secuencias que no cumplían dicha condición. Así, en la Tabla 4-2 se han marcado en verde las tres secuencias en las que la relación  $|Q_c/Q_a|$  es menor que 5. Incluso hay dos secuencias (7,17) en las que la carga anódica es mayor que la catódica, lo que no tiene sentido a la hora de obtener un electrodepósito. Estas secuencias se definieron como “imposibles”.

##### 4.2.1.2 Caracterización de los recubrimientos de cromo

Una vez obtenidos los recubrimientos se llevó a cabo la caracterización de los mismos. Tal y como cabía esperar, la aplicación de valores extremos para cada variable de pulso dio lugar a recubrimientos con aspecto, estructura y propiedades muy diferentes. A continuación se describen los resultados obtenidos en cada uno de los parámetros estudiados:

##### *Aspecto, color y espesor (Tabla 4-3)*

La evaluación visual del aspecto de los recubrimientos obtenidos mostró que éste variaba en función de las condiciones de electrodeposición. En el caso de los recubrimientos obtenidos con corriente continua, el aspecto de la superficie cromada era brillante y homogéneo. Se observó una variación del acabado al aplicar las diferentes secuencias de pulsos de corriente, pasando de un aspecto brillante similar al de corriente continua a un aspecto menos brillante, mate o, incluso, a una superficie oscura y sin brillo. En particular, los recubrimientos de cromo con un aspecto más similar al de los depósitos DC se obtuvieron aplicando las secuencias de pulsos con una relación de  $|Q_c/Q_a|$  elevada, lo que puede ser debido a la influencia de mayores cargas catódicas sobre la rugosidad y morfología de los depósitos.

Estas observaciones, que coinciden con los resultados obtenidos por otros autores [4,14], se cuantificaron mediante la medida del brillo especular de los electrodepósitos de cromo, determinando la diferencia  $\Delta L^*$  entre la luminosidad medida con el brillo especular incluido y la medida con el brillo especular excluido. Se observó una variación importante en el color y brillo de los recubrimientos de cromo en función de la secuencia de pulsos aplicada, no igualándose en ningún caso el aspecto obtenido mediante corriente continua. En general, se comprobó que las secuencias que exhiben un mejor aspecto presentan un valor de  $\Delta L^*$  más alto (20.52 – 50.74), mientras que los depósitos más mates y con aspecto muy diferente al obtenido mediante DC (59.17) dan lugar a valores de  $\Delta L^*$  muy próximos a cero e incluso negativos.



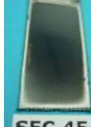

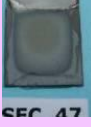
#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente








En lo que respecta al espesor, los resultados mostraron que a pesar de haberse aplicado una carga constante en todos los casos, existían diferencias importantes entre los diferentes recubrimientos de cromo obtenidos, oscilando su valor desde las  $15.5 \pm 5.4 \mu\text{m}$  a las  $26.3 \pm 5.3 \mu\text{m}$ . En el caso de las secuencias 4, 6 y 16 (marcadas en rosa en la tabla) se pudo comprobar que, aunque presentaban una relación  $|Q_c/Q_a|$  positiva y superior a 5, no se obtuvo depósito de cromo. Esto podría ser debido a una caída de la eficiencia de corriente cuando se disminuye demasiado la relación  $|Q_c/Q_a|$ , ya que tiene lugar la redisolución anódica del cromo a Cr(II), el cual es oxidado posteriormente a Cr(III) en la disolución [15,16]. Las secuencias mencionadas presentan una relación  $|Q_c/Q_a|$  muy baja, lo que provocaría la oxidación de Cr(0) a Cr(II) con una elevada eficiencia, evitando así la deposición de cromo en esas condiciones.






Por otra parte, los depósitos de cromo no mostraron una distribución uniforme, obteniéndose espesores más altos en los puntos cercanos al borde que en el centro de las probetas, debido al marcado “efecto punta” que tiene lugar en los electrolitos de cromo [17]. Sin embargo, la aplicación de algunas secuencias de pulsos de corriente mejoró considerablemente la uniformidad del depósito. Así, las secuencias 3, 5 y 19 dieron lugar a recubrimientos con un grado de no uniformidad de espesores cercano al 23 %, lo que representa la mitad del valor obtenido para el depósito DC (47.7%), mientras que la secuencia 11 permitió reducir este valor hasta el 7.4%.

Las secuencias que dieron lugar a una mayor velocidad de deposición presentaban una densidad de corriente media ( $j_{av}$ ) más alta, obteniéndose velocidades muy superiores a las obtenidas mediante corriente continua ( $0.17 \mu\text{m min}^{-1}$ ), llegando a alcanzar valores de  $0.56$ - $0.72 \mu\text{m min}^{-1}$ .

Tabla 4-3: Aspecto, color y espesor de los depósitos de cromo obtenidos

Secuencia	Aspecto	Color							Espesor $\mu\text{m}$	Grado de no uniformidad de espesores %	Veloc. dep. $\mu\text{m min}^{-1}$
		$L^*$			$a^*$		$b^*$				
		SCI	SCE	$\Delta L^*$ (SCI-SCE)	SCI	SCE	SCI	SCE			
DC		84.01	24.84	59.17	-0.77	-1.05	-1.29	-3.09	$20.5 \pm 4.2$	47.7	0.17
1		83.08	81.66	1.42	-1.08	-1.08	-1.51	-1.52	$18.1 \pm 4.1$	41.5	0.44
2		83.47	32.73	50.74	-0.75	-0.35	-1.15	1.24	$26.3 \pm 5.3$	51.7	0.62
3		51.14	61.09	-9.95	-1.76	-1.75	-2.80	-2.81	$21.1 \pm 2.6$	24.4	0.58
4		48.71	46.36	2.35	1.96	1.37	13.38	14.01	0	-	0

5		83.8	63.28	20.52	-1.07	-2.24	-1.25	-5.09	15.7 ± 1.8	23.7	0.05
6		75.04	72.94	2.10	0.17	0.12	0.34	0.14	0	-	0
8		53.05	53.03	0.03	-1.98	-1.96	-3.57	-3.59	20.1 ± 4.0	41.7	0.25
9		82.84	71.77	11.07	-1.14	-2.24	-1.48	-4.34	16.1 ± 2.4	33.5	0.05
10		82.88	65.13	17.75	-1.11	-2.46	-1.08	-5.40	15.5 ± 5.4	33.4	0.05
11		61.40	61.36	0.04	-1.81	-1.8	-2.83	-2.84	23.6 ± 5.1	7.4	0.72
12		53.54	53.49	0.05	-1.57	-1.56	-3.26	-3.26	22.2 ± 4.2	42.0	0.56

14		70.96	70.79	0.17	-1.67	-1.66	-2.10	-2.14	19.0 ± 2.3	44.1	0.04
15		53.84	53.8	0.04	-1.98	-1.95	-3.48	-3.49	20.6 ± 3.7	40.1	0.26
16		41.91	41.32	0.59	5.95	5.99	11.71	11.76	0	-	0
18		52.56	52.52	0.04	-1.96	-1.93	-3.42	-3.44	23.0 ± 5.1	48.2	0.27
19		82.33	69.97	12.36	-0.84	-1.43	-1.24	-1.39	18.6 ± 2.0	22.9	0.52

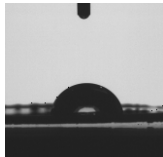
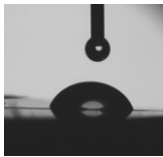
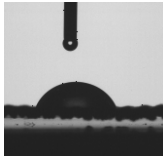
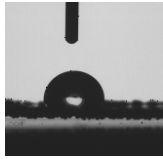
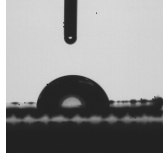
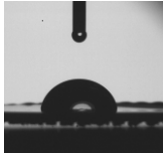
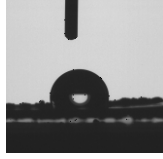
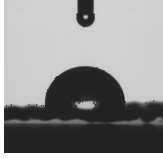

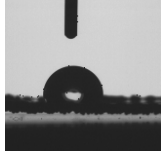
---



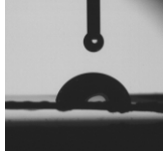

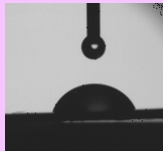
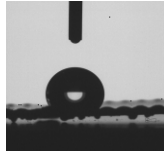
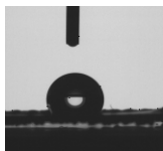
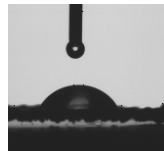
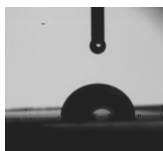
*Mojabilidad*

El ataque químico en los recubrimientos de cromo suele originarse en las grietas presentes en su estructura. Por ello, se evaluó la mojabilidad de los recubrimientos de cromo, ya que ésta puede influir en la penetración de las sustancias corrosivas en las grietas y, en consecuencia, en el comportamiento frente a la corrosión de los depósitos. Los resultados obtenidos en las medidas de ángulo de contacto de una gota de agua con las superficies obtenidas se resumen en la Tabla 4-4. En general, se comprobó que los depósitos obtenidos a partir de secuencias con tiempos de pulso anódico altos (sec. 3, 8, 11, 14, 15, 18) presentan ángulos de contacto superiores a los  $110^\circ$ , mucho mayores que los obtenidos mediante corriente continua ( $81^\circ$ ). En el caso de la secuencia 15 se obtuvieron depósitos que daban lugar a un ángulo de contacto de  $132^\circ$ , valor próximo a  $150^\circ$ , a partir del cual una superficie se considera superhidrofóbica. A pesar de no dar lugar a capa, se observaron diferencias en el ángulo de contacto obtenido mediante las secuencias 4, 6 y 16, lo que se puede atribuir al ataque del sustrato provocado por dichas secuencias.

Tabla 4-4: Medidas del ángulo de contacto  $\theta$  de las superficies obtenidas

Secuencia	Ángulo $\theta / ^\circ$	Imagen gota	Secuencia	Ángulo $\theta / ^\circ$	Imagen gota
DC	81		10	68	
1	66		11	113	
2	84		12	78	
3	121		14	119	
4	141		15	132	

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

5	73		16	58	
6	73		18	130	
8	120		19	66	
9	77				

#### Rugosidad y morfología (Tabla 4-5)

La morfología y la rugosidad de los recubrimientos pueden tener una influencia muy importante sobre las propiedades físicas de los mismos, por lo que se analizaron estas características superficiales de las capas obtenidas.

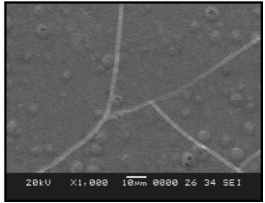
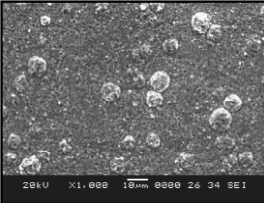
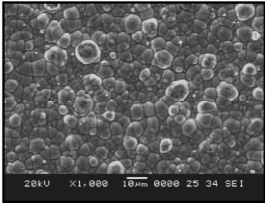
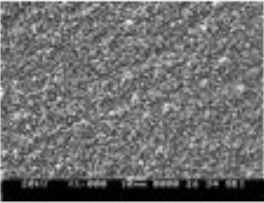
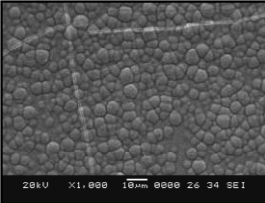
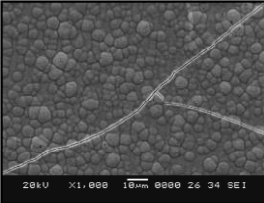
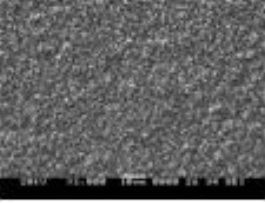

Los valores de rugosidad estimados mostraron una importante influencia de los parámetros de pulso sobre los valores de  $R_a$  y  $R_z$  de las superficies de cromo. En general, se obtuvo un menor valor de la rugosidad para valores altos de  $|Q_c/Q_a|$ , con una  $R_a \sim 0.04 \mu\text{m}$ , aunque ésta era en todos los casos superior a la obtenida mediante corriente continua ( $R_a = 0.03 \mu\text{m}$ ). Las secuencias con un bajo valor de  $|Q_c/Q_a|$  dieron lugar a superficies mucho más rugosas, llegando a una  $R_a = 0.42 \mu\text{m}$  en el depósito obtenido mediante la secuencia 6. Se observaron diferencias en los valores de rugosidad de las muestras exentas de capa (4, 6 y 16) respecto al sustrato, lo que se puede atribuir al ataque del mismo durante los pulsos anódicos aplicados.

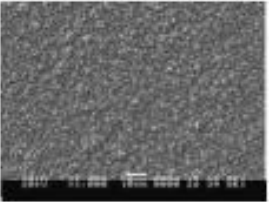
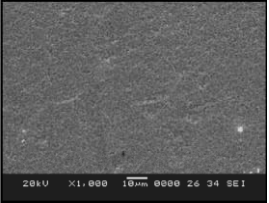
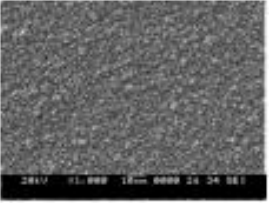
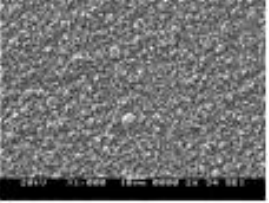
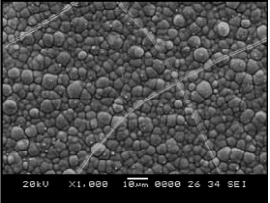
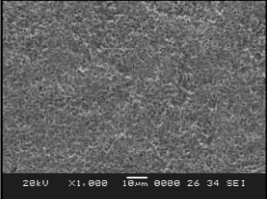
Por otra parte, el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló un efecto significativo de las variables sobre la morfología de los electrodepositos de cromo, tanto en el tamaño y forma de nódulos como en la presencia de grietas en la superficie. La micrografía obtenida en el caso de la experiencia DC muestra una morfología característica de los recubrimientos de cromo, con una rugosidad baja, observándose una red de grietas profundas en toda la superficie provocada por la elevada cantidad de hidrógeno originada durante la electrodeposición que da lugar a la formación de un estado intermedio inestable de hidruros de cromo ( $\beta$ -cromo). Este hidruro de cromo con estructura hexagonal tiende a descomponerse

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

en cromo metal con una estructura cúbica centrada en las caras ( $\alpha$ -cromo) y  $H_2$ , produciéndose una contracción de volumen y la consecuente aparición de tensiones internas que inducen la formación de grietas en el depósito [1-4].

Tabla 4-5: Rugosidad y morfología obtenidas en los recubrimientos caracterizados

Secuencia	Rugosidad		Morfología	Secuencia	Rugosidad		Morfología
	$R_a / \mu\text{m}$	$R_z / \mu\text{m}$			$R_a / \mu\text{m}$	$R_z / \mu\text{m}$	
DC	$0.03 \pm 0.00$	$0.16 \pm 0.00$		10	$0.04 \pm 0.04$	$0.30 \pm 0.02$	
1	$0.34 \pm 0.05$	$2.37 \pm 0.32$		11	$0.19 \pm 0.01$	$1.24 \pm 0.07$	
2	$0.04 \pm 0.00$	$0.32 \pm 0.03$		12	$0.04 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.09$	
3	$0.16 \pm 0.01$	$1.07 \pm 0.07$		14	$0.17 \pm 0.03$	$1.14 \pm 0.25$	

<b>4</b>	$0.22 \pm 0.03$	$2.34 \pm 0.18$		<b>15</b>	$0.14 \pm 0.01$	$0.96 \pm 0.09$	
<b>5</b>	$0.05 \pm 0.03$	$0.30 \pm 0.13$		<b>16</b>	$1.33 \pm 0.31$	$6.89 \pm 1.43$	-
<b>6</b>	$0.42 \pm 0.10$	$2.44 \pm 0.65$	-	<b>18</b>	$0.15 \pm 0.02$	$0.97 \pm 0.10$	
<b>8</b>	$0.13 \pm 0.04$	$0.87 \pm 0.04$		<b>19</b>	$0.12 \pm 0.01$	$0.79 \pm 0.08$	
<b>9</b>	$0.03 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$					

El análisis de los recubrimientos de cromo obtenidos mediante pulsos de corriente mostró que su morfología podía modificarse, tanto en el tamaño y forma de los nódulos como en la presencia de grietas en la superficie. Así, el empleo de relaciones  $|Q_c/Q_a|$  intermedias (sec. 8, 9, 11, 14, 15, 18) dio lugar a recubrimientos nodulares, homogéneos, compactos y libres de grietas, tal y como se puede observar en la Tabla 4-5. Esta observación está de acuerdo con Leisner y col. [15] quienes afirman que se puede evitar la formación de grietas en recubrimientos de cromo mediante una relación  $|Q_c/Q_a|$  suficientemente baja, ya que la carga anódica aplicada provoca la oxidación del hidrógeno incorporado en la estructura, minimizando el contenido del mismo, de forma que el  $\beta$ -cromo no llega a formarse. La electrodeposición directa del  $\alpha$ -cromo hace que no se produzca el cambio de fase  $\beta$ -cromo  $\rightarrow$   $\alpha$ -cromo, evitándose así la formación de grietas en el recubrimiento. Por otro lado, la aplicación de elevadas densidades de corriente catódicas, junto con una elevada relación  $|Q_c/Q_a|$  (sec. 2, 12, 19) dio lugar a un aumento del tamaño nodular, así como a la presencia de numerosas grietas en la superficie. Esto puede ser debido a que una carga anódica insuficiente haga que el efecto conseguido al oxidar el hidrógeno sólo se consiga parcialmente, lo que da lugar a la consecuente formación de grietas en el recubrimiento [15].

##### *Microestructura cristalina*

Con objeto de estudiar el efecto de la estructura cristalina de los recubrimientos sobre sus propiedades físicas, se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X, analizando las orientaciones preferentes y el tamaño de los cristales de las superficies obtenidas. En la Tabla 4-6 se muestran los difractogramas obtenidos, los factores de textura calculados, así como los valores estimados del tamaño de cristal (Scherrer) para los diferentes recubrimientos de cromo estudiados.

El difractograma correspondiente al recubrimiento de cromo obtenido mediante corriente continua está de acuerdo con los resultados reportados por diferentes autores [4,18], en los que cabe destacar la fuerte texturación del depósito en la dirección (222) y el pequeño tamaño cristalino observados. De acuerdo a estos trabajos, esta orientación preferente se debe a la restricción del crecimiento cristalino en determinadas direcciones como resultado de la presencia de átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie, que actúan como especies inhibitoras. El elevado contenido de hidrógeno evita la coalescencia de granos, explicando el bajo tamaño de cristal estimado.

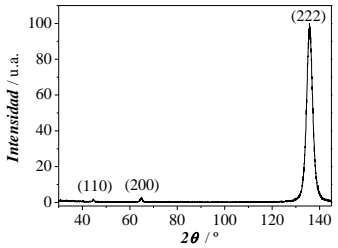
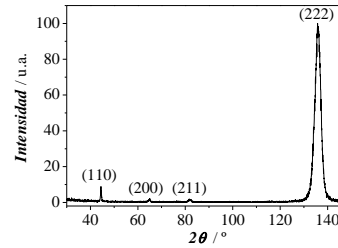
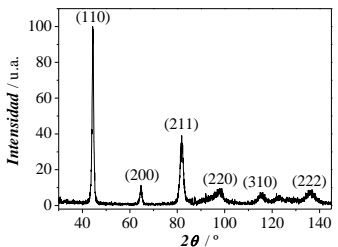
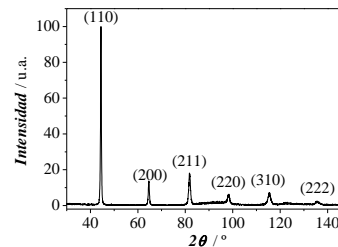
Los resultados obtenidos mostraron que la aplicación de pulsos bipolares provoca cambios en la estructura cristalina de los recubrimientos de cromo, así como en su tamaño de cristal. Las

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

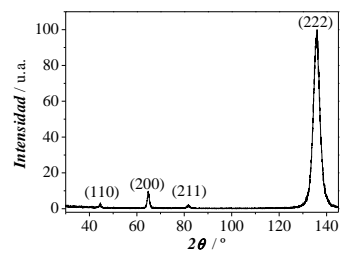
secuencias con una relación  $|Q_c/Q_a|$  elevada dieron lugar a recubrimientos con una fuerte textura en la dirección (222) con un factor  $T(222) = 1.98 - 5.70$ , al igual que los obtenidos mediante corriente continua ( $T(222) = 2.96$ ). Sin embargo, las secuencias con una relación  $|Q_c/Q_a|$  menor dieron lugar a recubrimientos menos orientados, lo que se puede explicar por la oxidación de parte de los adátomos de hidrógeno durante el tiempo anódico, lo que disminuiría la inhibición del crecimiento provocada por los mismos [4]. Además, la orientación preferente que presentan estos depósitos es la (110), con un valor del factor  $T(110) = 1.13 - 1.78$ , muy diferente a la obtenida para el depósito DC ( $T(110) = 0.00$ ). Asimismo, se observó un aumento del tamaño de cristal de los recubrimientos al disminuir la relación  $|Q_c/Q_a|$ , llegando a triplicar el valor obtenido mediante corriente continua ( $D = 8.9$  nm), lo que está de acuerdo con la menor inhibición del crecimiento cristalino provocada por este tipo de secuencias de pulso, tal y como se ha comentado anteriormente.

En todos los casos, los picos observados en los difractogramas corresponden a la fase cúbica del cromo ( $\alpha$ -cromo), excepto en la experiencia 60, en la cual también se observan picos característicos de la fase hexagonal ( $\beta$ -cromo).

Tabla 4-6: Difractogramas obtenidos, factores de textura y tamaños de cristal estimados para los recubrimientos obtenidos

Sec.	Difractograma	Textura		Tamaño de cristal $D$ / nm	Sec.	Difractograma	Textura		Tamaño de cristal $D$ / nm
		$T(110)$	$T(222)$				$T(110)$	$T(222)$	
DC		0.00	2.96	8.9	10		0.02	3.93	22.2
1		1.13	1.60	11.4	11		1.67	0.48	22.1

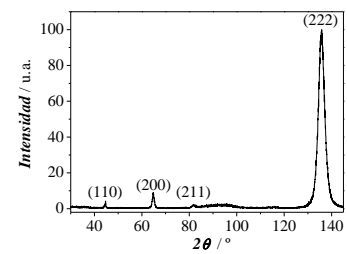


**2**

0.01

3.83

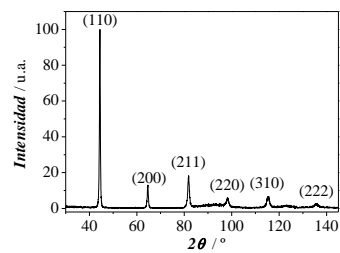
9.9

**12**

0.01

5.70

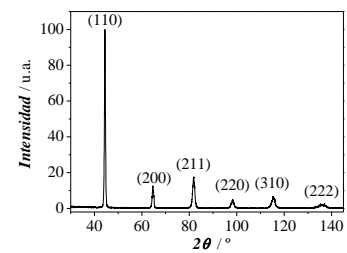
10.6

**3**

1.71

0.76

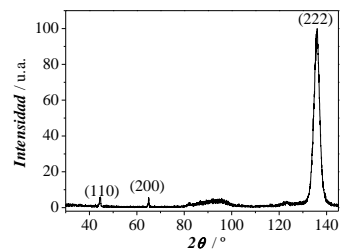
22.0

**14**

1.78

0.70

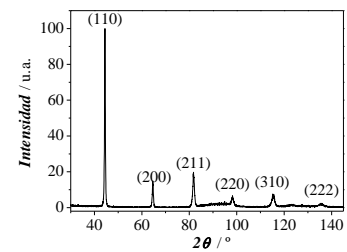
19.6

**5**

0.01

3.86

30.0

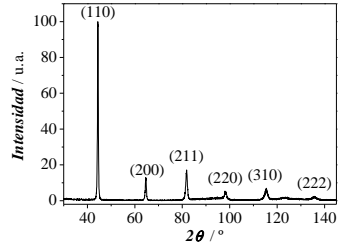
**15**

1.61

0.64

23.7

8

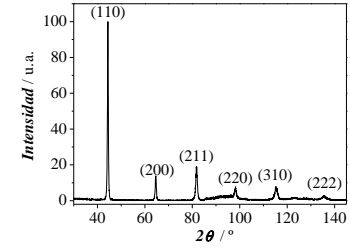


1.74

0.72

24.5

18

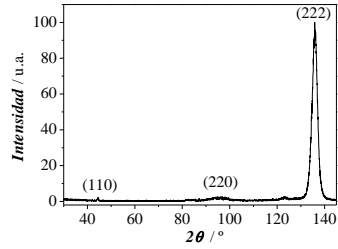


1.58

0.77

21.4

9

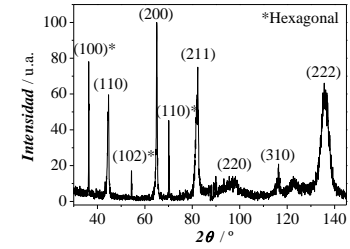


0.0

1.98

14.5

19



0.17

2.89

31.2

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

##### *Propiedades mecánicas: dureza y módulo de Young*

Las propiedades mecánicas son una de las características más importantes en la mayoría de las aplicaciones de los recubrimientos de cromo, por lo que se llevaron a cabo medidas de la dureza y el módulo de Young de los depósitos estudiados. Los resultados de las medidas mostraron una variación en dichas propiedades mecánicas en función de la secuencia aplicada. En la Tabla 4-7 se muestran los resultados obtenidos.

*Tabla 4-7: Dureza y Módulo de Young de los recubrimientos de cromo en sección*

<b>Secuencia</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>E / GPa</b>	<b>Secuencia</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>E / GPa</b>
<b>DC</b>	1024 ± 21	205 ± 7	<b>10</b>	880 ± 29	223 ± 4
<b>1</b>	1113 ± 78	163 ± 16	<b>11</b>	842 ± 42	201 ± 48
<b>2</b>	1131 ± 22	211 ± 8	<b>12</b>	1086 ± 21	214 ± 6
<b>3</b>	922 ± 26	221 ± 3	<b>14</b>	729 ± 19	196 ± 7
<b>5</b>	922 ± 42	229 ± 4	<b>15</b>	832 ± 20	210 ± 29
<b>8</b>	818 ± 42	199 ± 33	<b>18</b>	814 ± 40	189 ± 40
<b>9</b>	819 ± 35	227 ± 5	<b>19</b>	1110 ± 23	207 ± 13

La dureza del recubrimiento de cromo obtenido mediante corriente continua era alta, superando los 1000 HV. La aplicación de secuencias de pulsos provocó cambios importantes en los valores de dureza de los depósitos, variando desde los 729 a los 1131 HV, debido a su influencia sobre la estructura cristalina y morfología de los mismos. Los recubrimientos obtenidos mediante pulsos de corriente tienden a presentar valores de dureza menores a los conseguidos mediante corriente continua, aunque se aprecia que, en general, la aplicación de altas densidades de corriente catódicas, junto con una elevada relación  $|Q_c/Q_a|$  permite obtener recubrimientos con una dureza comparable, e incluso superior, a la obtenida mediante DC. En el caso del módulo elástico, a pesar de observarse diferencias, no se apreció una tendencia clara.

##### *Resistencia frente a la corrosión (Tabla 4-8)*

La evaluación de la resistencia frente a la corrosión de las capas de cromo obtenidas se llevó a cabo mediante el empleo de técnicas electroquímicas. Como medio de ensayo se seleccionó el

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, con objeto de evitar el rápido ataque de las superficies de cromo observado en medio de cloruros.

La resistencia frente a la corrosión de las capas se caracterizó a partir de la medida del módulo de impedancia electroquímica ( $|Z|$ ) a una frecuencia de 1 mHz, de forma que aquellos recubrimientos que presentan un valor más alto de dicha variable presentarían, en principio, un mejor comportamiento frente a la corrosión.

Tabla 4-8: Parámetros de corrosión caracterizados en los depósitos de cromo

Secuencia	$ Z $ / kohm cm <sup>2</sup>	Secuencia	$ Z $ / kohm cm <sup>2</sup>
DC	26.5	10	8860.0
1	14.1	11	24.8
2	17.5	12	14.6
3	19.2	14	2574.7
5	766.3	15	900.9
8	1263.9	18	855.3
9	353.6	19	13.5

Los resultados obtenidos indicaron que algunas de las secuencias de pulso aplicadas (5, 8, 9, 10, 14, 15, 18) dieron lugar a una mejora importante de la resistencia a la corrosión de los depósitos, obteniéndose valores del módulo Z de un orden o dos de magnitud superiores a los alcanzados por el recubrimiento DC (26.5 kohm cm<sup>2</sup>).

##### *Relaciones estructura-propiedades*

Una vez recopilados todos los datos se intentó establecer cualitativamente una serie de relaciones entre la estructura y morfología de los recubrimientos de cromo, y las propiedades evaluadas en los mismos. El análisis de los datos permitió observar una relación entre la rugosidad de los depósitos de cromo y su aspecto y mojabilidad, de forma que se aprecia una tendencia a aumentar el ángulo de contacto a medida que aumenta la rugosidad superficial, excepto en el recubrimiento obtenido mediante la secuencia 1, lo cual puede ser debido a la morfología que presenta. Por otra parte, los recubrimientos que presentan un aspecto más brillante son los que muestran una menor rugosidad (valores altos de  $|Q_c/Q_a|$ ), comparable a la obtenida mediante corriente continua. Los depósitos con morfología nodular y compacta

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

(sec. 8, 11, 14, 15 y 18) presentan un aspecto mate y gris. Además, se observó una relación entre la orientación cristalina preferente de los recubrimientos y el aspecto de los mismos, de forma que los recubrimientos con textura en la dirección (222) presentan un aspecto más brillante, similar al obtenido mediante corriente continua. Por otra parte, se detectó una relación entre la morfología de los electrodepositos de cromo y su dureza. Asimismo, los recubrimientos que no presentan grietas en su estructura ofrecen un menor valor de dureza.

Finalmente, se pudo establecer una relación entre la morfología de los recubrimientos de cromo y su comportamiento frente a la corrosión. Así, se comprobó que, en la mayoría de los casos, el módulo de  $Z$  presenta un valor superior (hasta dos órdenes de magnitud, en algunos casos) en aquellos depósitos que no presentan grietas en su superficie. Estas observaciones están de acuerdo con estudios realizados por diferentes autores [17,19], en los que se ha demostrado que la presencia de poros, defectos o grietas en los recubrimientos de cromo favorece la penetración de los iones corrosivos a través de los mismos, pudiendo incluso llegar a atacar al sustrato. El comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo y su relación con la morfología y mojabilidad se ha estudiado en mayor profundidad en el capítulo 5 de la presente Tesis.

##### 4.2.1.3 Análisis de los resultados mediante diseño factorial

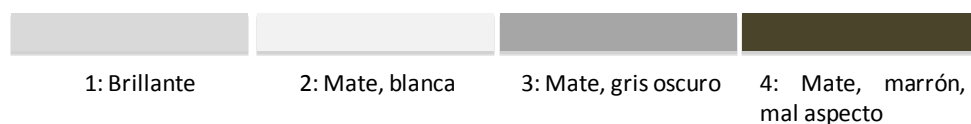
Tras realizar el análisis cualitativo de la influencia de las secuencias de pulsos de corriente sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo, se estudió la influencia de los parámetros de pulso mediante diseño factorial, determinando los efectos significativos sobre las variables de respuesta y las posibles interacciones entre dichos parámetros.

##### *Desarrollo del diseño factorial*

En primer lugar se definieron las funciones respuesta que se iban a utilizar en el diseño factorial. En este sentido, fue necesario tener en cuenta la exigencia de seleccionar variables cuantitativas que pudieran ser introducidas en el diseño. Para ello, en algunos casos hubo que codificar variables cualitativas, dotando de un valor numérico a dichas variables.

A continuación se muestran las variables de respuesta empleadas:

- Aspecto: en función del brillo y el color se definió una escala del 1 al 4 para describir el aspecto:



#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

- Espesor promedio de la capa de cromo.
- No uniformidad de espesores.
- Velocidad de deposición.
- Luminosidad: se definieron dos parámetros:
  - $L^*(SCI)$ : luminosidad cuando la medida tiene en cuenta el brillo especular.
  - $\Delta L^*(SCI-SCE)$ : diferencia de la luminosidad cuando la medida se realiza con el brillo especular incluido respecto a si se hace con el brillo especular excluido.
- Rugosidad  $R_a$ .
- Rugosidad  $R_z$ .
- Ángulo de contacto.
- Presencia de grietas: se adquirió el siguiente criterio:
  - 0: ausencia de grietas
  - 1: presencia de grietas
- Tamaño de cristal.
- Coeficiente de textura ( $T$ ) para las orientaciones cristalográficas (110) y (222).
- Microdureza.
- Módulo de Young  $E$ .
- Módulo de impedancias  $Z$ .

Tal y como se ha comentado en el apartado 4.2.1.1, se definieron tres secuencias (7, 13 y 17) como “imposibles”, ya que presentaban una relación  $|Q_c/Q_a|$  menor que 5. Por otra parte, en el apartado 4.2.2.1 se ha explicado el problema presentado con las secuencias 4, 6 y 16, las cuales no dieron lugar a ningún depósito de cromo. El hecho de no poder evaluar las funciones de respuesta de estas secuencias representa un problema a la hora de desarrollar el diseño factorial, ya que no se dispone de todos los datos necesarios para poder realizar un análisis completo de los efectos y las interacciones entre variables. Ante esta situación y teniendo en cuenta que la asignación de valores a las respuestas puede provocar cambios en las tendencias producidas para cada variable, alterando los resultados del diseño, se tomó la decisión de realizar dos modelos:

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

- **Modelo A:** no se introdujeron las secuencias que daban problemas en el diseño factorial. Esta decisión provocó una pérdida de grados de libertad en el diseño, lo que no permite determinar todos los coeficientes del modelo, pudiendo dar lugar a efectos confundidos. En la Tabla 4-9 se muestran los datos utilizados en el desarrollo del modelo, donde se indica la separación entre las variables de entrada y las variables de respuesta.
- **Modelo B:** con el fin de marcar que las secuencias mencionadas daban lugar a un mal resultado, se consideró el siguiente criterio a la hora de introducir los resultados obtenidos con las mismas:
  - Espesor y velocidad de deposición: 0 (ya que dichas secuencias no daban lugar a capa).
  - Grado de no uniformidad: 100 (el peor valor posible).
  - Color, rugosidad y ángulo de contacto: en el caso de las secuencias 4, 6 y 16 se utilizó el valor real medido en las superficies obtenidas, mientras que en las secuencias 7, 13 y 17 se empleó el peor valor observado entre todos los resultados obtenidos.
  - Dureza, módulo de Young y módulo de Z: considerando el sistema formado por el sustrato y el recubrimiento como un conjunto, el valor considerado para estas variables fue el del sustrato.
  - Tamaño de cristal, textura y presencia de grietas: teniendo en cuenta que dichas secuencias no dieron lugar a ningún depósito de cromo, se adjudicó un valor nulo a estos parámetros.

En la Tabla 4-10 se han incluido los valores utilizados en el desarrollo de este modelo.

Tabla 4-9: Datos utilizados en el Modelo A

Sec.	$j_c$ A dm <sup>-2</sup>	$j_a$ A dm <sup>-2</sup>	$t_c$ s	$t_a$ ms	Aspecto	Espesor μm	Grado de no uniformidad espesores %	Velocidad deposición μm min <sup>-1</sup>	Color		Rugosidad		Dureza HV	E GPa	θ °	Tamaño cristal D nm	Z kohm cm <sup>2</sup>
									L*		Ra μm	Rz μm					
									SCI	ΔL* (SCI- SCE)							
DC					1	20.5	47.7	0.17	84.01	59.17	0.03	0.16	1024	205	81	22.2	26.5
1	90	90	0.2	2	2	18.1	41.5	0.44	83.08	1.42	0.37	2.37	1187	163	66	11.4	14.1
2	90	4	20	2	1	26.3	51.8	0.62	83.47	50.74	0.04	0.32	1131	211	84	9.9	17.5
3	90	4	20	350	2	21.1	24.4	0.58	51.14	-9.95	0.16	1.07	922	221	121	22.0	19.2
5	10	4	20	2	1	15.7	23.7	0.05	83.80	20.52	0.05	0.30	922	229	73	30.0	766.3
8	45	45	10	50	3	20.1	41.7	0.25	53.06	0.03	0.13	0.87	818	199	120	24.5	1264.0
9	10	4	0.2	2	1	16.1	33.5	0.05	82.84	11.07	0.03	0.23	819	227	77	14.5	353.6
10	10	90	20	2	1	15.5	33.4	0.05	82.88	17.75	0.04	0.30	880	223	68	22.2	8860.0
11	90	90	20	350	2	23.6	7.4	0.72	61.40	0.04	0.19	1.24	842	201	113	22.1	24.8
12	90	4	0.2	2	1	22.2	42.0	0.56	53.54	0.05	0.04	0.30	1086	214	78	10.6	14.6
14	10	4	20	350	3	19.0	44.1	0.04	70.96	0.17	0.17	1.14	729	196	119	19.6	2574.7
15	45	45	10	50	3	20.6	40.1	0.26	53.84	0.04	0.14	0.96	832	210	132	23.7	900.9
18	45	45	10	50	3	23	48.2	0.27	52.56	0.04	0.15	0.97	814	189	130	21.4	855.3
19	90	90	20	2	2	18.6	22.9	0.52	82.33	12.36	0.12	0.79	1110	207	66	31.2	13.5



Tabla 4-10: Datos utilizados en el Modelo B

Sec.	$-j_c$ A dm <sup>-2</sup>	$j_a$ A dm <sup>-2</sup>	$t_c$ s	$t_a$ ms	Aspecto	Espesor $\mu\text{m}$	Grado de no uniform. espesores %	Vel. dep. $\mu\text{m min}^{-1}$	Color		Rugosidad		Dureza HV	$E$ GPa	$\theta$ $^\circ$	Tamaño cristal $D$ nm	$Z$ kohm cm <sup>2</sup>	Textura		Grietas
									$L^*(SCI)$	$\Delta L^*$ (SCI- SCE)	$R_a$ $\mu\text{m}$	$R_z$ $\mu\text{m}$						$T(110)$	$T(222)$	
DC					1	20.4	47.7	0.17	84.01	59.17	0.03	0.16	1024	205	81	22.2	26.5	0.03	2.96	1
1	90	90	0.2	2	2	18.1	41.5	0.44	83.08	1.42	0.37	2.37	1187	163	66	11.4	14.1	1.13	1.61	1
2	90	4	20	2	1	26.3	51.8	0.62	83.47	50.74	0.04	0.32	1131	211	84	9.9	17.5	0.01	3.83	1
3	90	4	20	350	2	21.1	24.4	0.58	51.14	-9.95	0.16	1.07	922	221	121	22.0	19.2	1.71	0.76	1
4	10	90	0.2	2	4	0	100.0	0.00	48.71	2.35	0.22	2.35	162	189	141	0	1.0	0.00	0.00	0
5	10	4	20	2	1	15.7	23.7	0.05	83.80	20.52	0.05	0.30	922	229	73	30.0	766.3	0.01	3.86	1
6	10	90	20	350	4	0	100.0	0.00	75.04	2.10	0.42	2.44	162	189	73	0	1.0	0.00	0.00	0
7	10	90	0.2	350	4	0	100.0	0.00	41.91	-9.95	1.33	6.89	162	189	58	0	1.0	0.00	0.00	0
8	45	45	10	50	3	20.1	41.7	0.25	53.06	0.03	0.13	0.87	818	199	120	24.5	1264.0	1.75	0.72	0
9	10	4	0.2	2	1	16.1	33.5	0.05	82.84	11.07	0.03	0.23	819	227	77	14.5	353.6	0.00	1.98	0
10	10	90	20	2	1	15.5	33.4	0.05	82.88	17.75	0.04	0.30	880	223	68	22.2	8860.0	0.02	3.93	0
11	90	90	20	350	2	23.6	7.4	0.72	61.40	0.04	0.19	1.24	842	201	113	22.1	24.8	1.66	0.47	0
12	90	4	0.2	2	1	22.2	42.0	0.56	53.54	0.05	0.04	0.30	1086	214	78	10.6	14.6	0.02	5.70	1
13	10	4	0.2	350	4	0	100.0	0.00	41.91	-9.95	1.33	6.89	162	189	58	0	1.0	0.00	0.00	0
14	10	4	20	350	3	19.0	44.1	0.04	70.96	0.17	0.17	1.14	729	196	119	19.6	2574.7	1.78	0.70	0
15	45	45	10	50	3	20.6	40.1	0.26	53.84	0.04	0.14	0.96	832	210	132	23.7	900.9	1.61	0.64	0
16	90	4	0.2	350	4	0	100.0	0.00	41.91	0.58	1.33	6.89	162	189	58	0	1.0	0.00	0.00	0
17	90	90	0.2	350	4	0	100.0	0.00	41.91	-9.95	1.33	6.89	162	189	58	0	1.0	0.00	0.00	0
18	45	45	10	50	3	23	48.2	0.27	52.56	0.04	0.15	0.97	814	189	130	21.4	855.3	1.58	0.77	0
19	90	90	20	2	2	18.6	22.9	0.52	82.33	12.36	0.12	0.79	1110	207	66	31.2	13.5	0.17	2.89	1

*Análisis de resultados*

El objetivo marcado en este primer barrido o *screening* era el de encontrar los efectos significativos, es decir, qué factores e interacciones influían en las respuestas. Así, las respuestas obtenidas al modificar los niveles de los factores se pueden reflejar en un modelo de regresión multivariable, cuya forma general sería la siguiente [10]:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3 X_3 + \dots + b_{N-1}X_{N-1} + b_NX_N + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + \dots b_{(N-1)N}X_{(N-1)}X_N \quad (4-1)$$

Este modelo tiene en cuenta el valor medio  $b_0$ , los efectos de cada factor ( $b_1, b_N$ ), así como la interacción entre ellos ( $b_{12}, b_{(N-1)N}$ ). Se ajustaron los datos experimentales a esta ecuación mediante el método de mínimos cuadrados, de forma que se obtuvieron los coeficientes de regresión  $b_i$ . Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) para determinar el efecto estadístico de cada factor sobre cada variable de respuesta, la significancia de cada efecto, así como para identificar variables importantes, que son aquellas que tienen un efecto importante sobre la respuesta o que participan en una interacción importante. La significancia de los efectos se estimó mediante el test  $F$ , comparando la contribución de cada factor al modelo con el error de las réplicas, es decir, comparando la estimación de la varianza entre niveles de cada factor con la varianza estimada de los errores aleatorios. El nivel de significancia  $P$  considerado fue de 0.05 (95% de confianza), marcando así el límite a partir del cual los efectos de las variables eran significativos.

Se representaron mediante diagramas de Pareto los efectos (relacionados con los coeficientes  $b_i$ ) estimados como vectores, marcando el nivel de significancia en cada caso, tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 4-2.

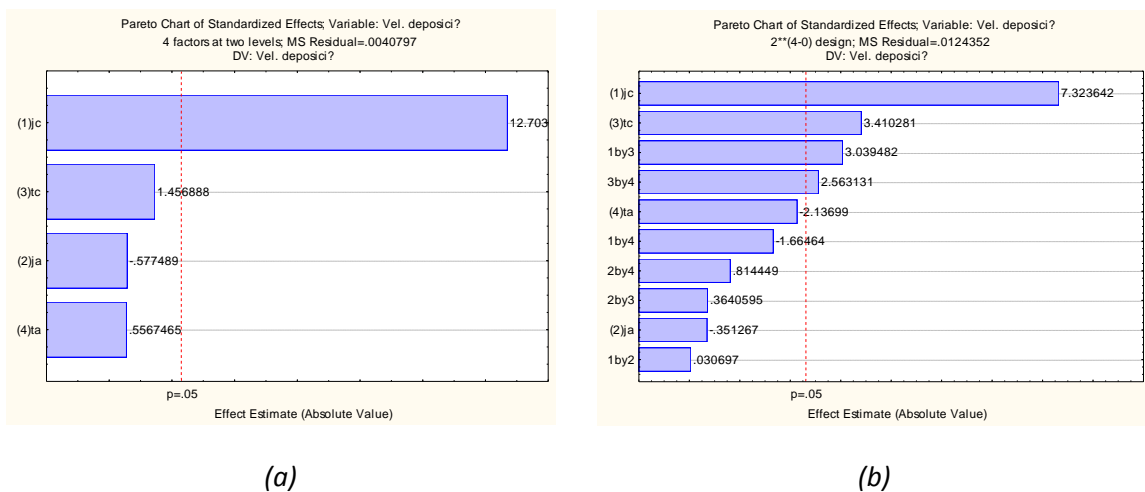


Figura 4-2: Diagramas de Pareto obtenidos (a) en el modelo A y (b) en el modelo B para el estudio de los efectos sobre la velocidad de deposición

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

A continuación se resumen los efectos significativos e interacciones estimados mediante los dos modelos (Tabla 4-11 y Tabla 4-12). En estas tablas el símbolo menos indica una disminución en el valor de la respuesta y un signo positivo un aumento de dicho valor, teniendo que analizar en cada caso si un aumento o disminución de este valor supone una mejora o no de cada respuesta.

Tabla 4-11: Resumen de los efectos estimados mediante el modelo A

	Asp	Esp	No unif	Vel dep	L_SCI	$\Delta L$	$R_a$	$R_z$	$\theta$	D	T(110)	T(222)	Grts	Z	Dur	E
$j_c$		+		+									+		-	
$j_a$																
$t_c$						+										
$t_a$	+					-	-		+		+		-	-		

Tabla 4-12: Resumen de los efectos estimados mediante el modelo B

	Asp	Esp	No unif	Vel dep	L_SCI	$\Delta L$	$R_a$	$R_z$	$\theta$	D	T(110)	T(222)	Grts	Z	Dur	E
$j_c$				+									+			-
$j_a$							+	+				-				
$t_c$	-	+	-	+	+		-	-								-
$t_a$	+		+				+	+		+		-	-		-	+
$j_c*t_c$				+								-				

De acuerdo con los diagramas de Pareto obtenidos, las variables significativas difieren de un modelo a otro, aunque su efecto para algunas respuestas se repite en ambos modelos. Así, en el modelo A las variables más significativas son  $t_a$  y  $j_c$ , mientras que en el modelo B las variables más significativas son  $t_a$  y  $t_c$ . El hecho de que en este caso el tiempo anódico sea la variable más significativa y que, en la mayoría de los casos, influya de manera negativa en la respuesta, puede ser debido a la asignación de valores muy negativos a las respuestas de las secuencias que no daban lugar a capa (alto valor de  $t_a$ ), lo que puede haber influido en la estimación de los efectos. En ambos modelos  $j_a$  es una variable poco significativa. Por otro lado, en el modelo A, debido a la pérdida de grados de libertad, no fue posible determinar las interacciones entre variables. En el caso del modelo B se observaron algunas interacciones, las cuales indican que el efecto de un factor varía en función del nivel de otro factor. En la Figura 4-3 se muestra la

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

gráfica de las interacciones correspondiente a las variables  $j_c$  y  $j_a$  (a) y  $j_c$  y  $t_c$  (b) para la velocidad de deposición. En el primer caso (a) las dos rectas son paralelas, lo que indicaría una ausencia de interacción, mientras que en el segundo caso (b) se observa una interacción, de forma que altos valores de ambas variables tienen un efecto significativo y positivo sobre la velocidad de deposición. En general, se comprobó que muchos de los efectos determinados con los modelos coincidían con lo observado experimentalmente.

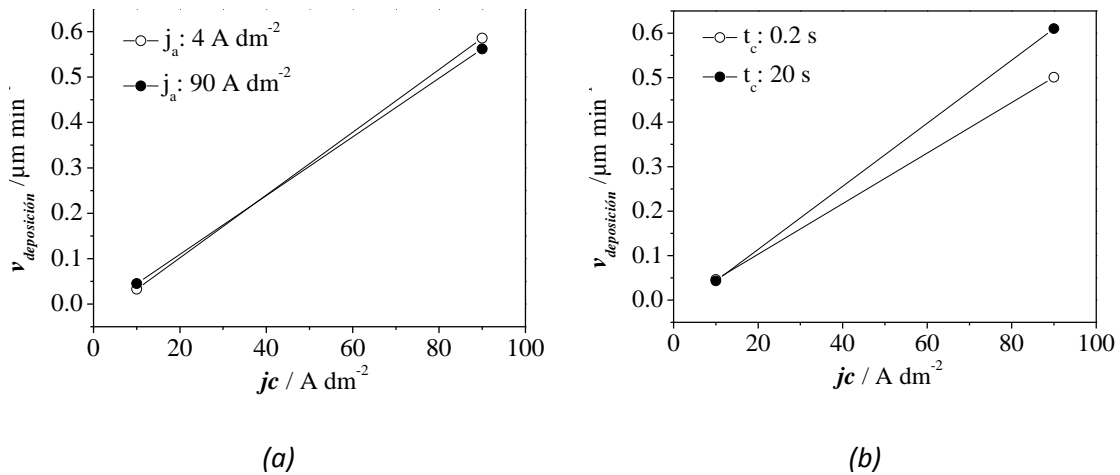


Figura 4-3: Ejemplos de la (a) ausencia y (b) presencia de interacciones entre variables para la velocidad de deposición

##### 4.2.1.4 Análisis en Componentes Principales

El establecimiento de relaciones entre las variables de respuesta permitiría poder definir una serie de criterios a la hora de caracterizar las propiedades de los recubrimientos de cromo, de forma que se reduciría el número de variables de respuesta necesario para evaluar dichas propiedades. Sin embargo, el elevado número de variables de trabajo dificulta la interpretación conjunta de las mismas, por lo que se utilizó el Análisis de Componentes Principales (PCA), una técnica capaz de reducir el número de variables cuando existe una correlación entre las mismas. Este algoritmo permite encontrar relaciones entre las variables y definir unas nuevas variables o componentes principales (PC) a partir de una combinación lineal de las variables originales que explican la mayor parte de la variación total [13,20]. Este algoritmo permite visualizar toda la información de una manera simple y es capaz de detectar patrones de muestras y cuantificar la cantidad de información útil contenida en los datos analizados.

Los componentes principales se construyeron según el orden de importancia en cuanto al porcentaje de la variación en los datos originales explicada por cada uno de ellos, de forma

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

que el *PC1* explicaría una mayor parte de la varianza total, el *PC2*, ortogonal al *PC1*, explicaría la mayor parte de la varianza restante y así sucesivamente. Este estudio se realizó mediante el *software* Unscrambler® (CAMO, Noruega). En el estudio se utilizaron todas las variables originales implicadas en cada modelo explicado en el apartado anterior y se incluyó la muestra de corriente continua. Además, se realizó un autoescalado de las variables, ya que las unidades de cada una de ellas eran diferentes, por lo que fue necesario normalizarlas. Por otra parte, se aplicaron logaritmos a las variables  $\Delta L$  y  $T(222)$ , ya que el cálculo estadístico de dichas variables mostraba un sesgo considerable (desviación de la distribución normal).

Los resultados del PCA se analizaron en términos de los *loadings* y los *scores* de los componentes. Los *scores* son las coordenadas de las muestras en el nuevo espacio e indican la relación de cada una de las muestras con las nuevas variables, mientras que los *loadings* representan los pesos de las variables originales en las nuevas variables (ecuación 4-2). La combinación de las matrices de los *scores* y los *loadings* constituye la parte estructural de los datos mientras que la matriz de error representa la fracción de varianza en los datos que no puede ser explicada.

$$X = TP^T + E \quad (4-2)$$

donde  $X$  es la matriz de datos,  $T$  es la matriz de los scores,  $P$  es la matriz de los loadings y  $E$  es la matriz de error.

Este método permitió pasar de un conjunto de datos definidos por muchas variables (16 en este caso), difícil de visualizar e interpretar, a un nuevo conjunto de variables reducido. Para ello, se realiza una transformación del espacio original de 16 dimensiones a un espacio ortogonal en el que los ejes son los componentes principales y cuyas dimensiones dependerán del número de componentes principales que se seleccione como óptimo (Figura 4-4).

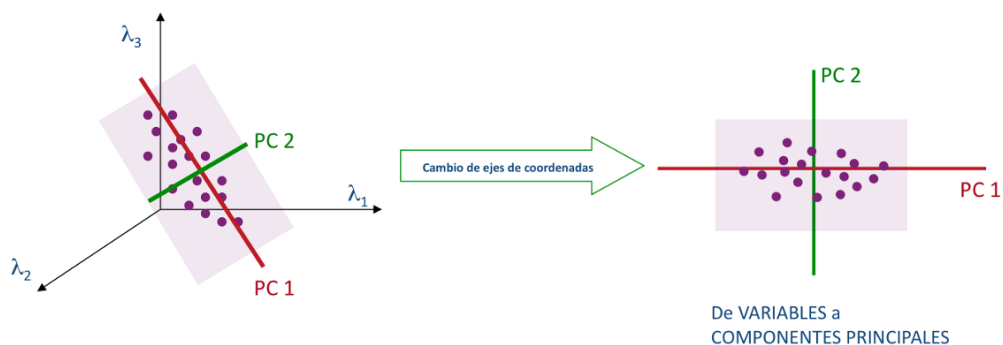


Figura 4-4: Ejemplo gráfico en el que se pasa de un espacio de 3 dimensiones (variables originales:  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$ ) a un espacio de 2 dimensiones (PC1 y PC2)

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

En la Figura 4-5 se han representado los *scores* y los *loadings* de los dos primeros componentes principales obtenidos para cada uno de los modelos definidos.

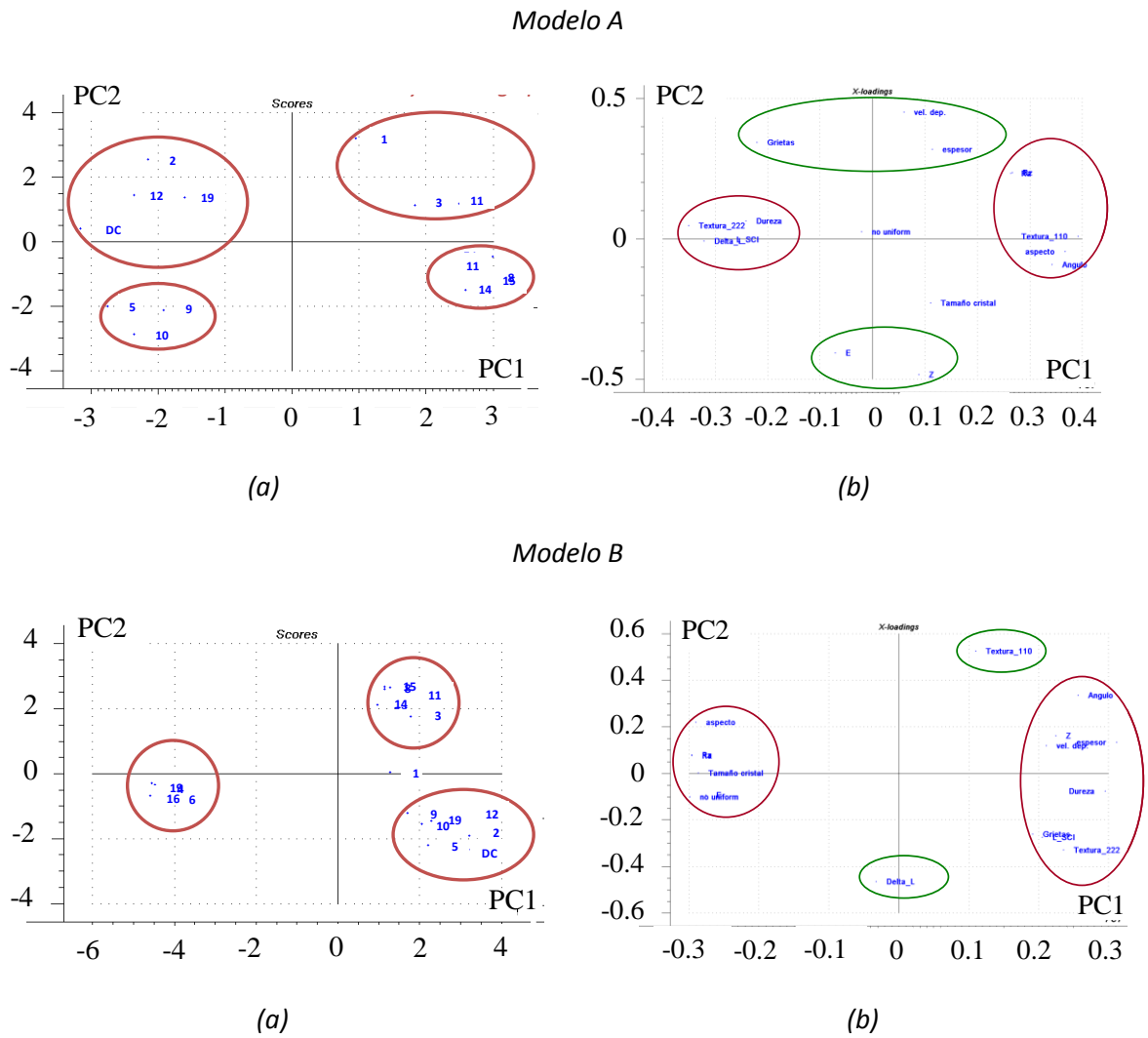


Figura 4-5: (a) Scores y (b) Loadings del PC2 frente al PC1 para ambos modelos

Los números indicados debajo de cada gráfico representan el porcentaje de la variación en los datos originales explicada por cada componente (Figura 4-6).

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

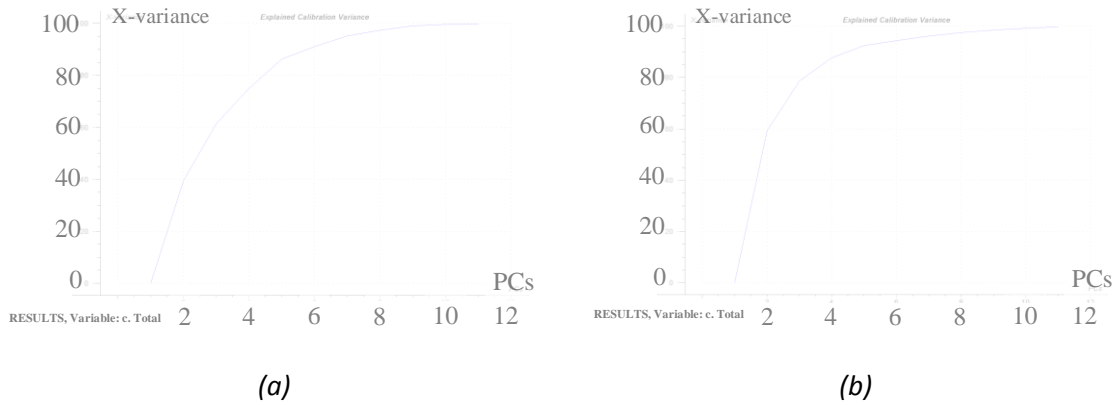


Figura 4-6: Porcentaje de varianza explicada frente al número de componentes para el (a) modelo A y (b) el modelo B

El hecho de que en ambos modelos se puedan agrupar diferentes secuencias indica una relación entre las mismas, de manera que presentan tendencias similares en las variables de respuesta. Esta afirmación puede ser entendida mejor a partir de la representación de los scores frente a una respuesta en concreto, tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 4-7, donde el color de las muestras en la representación de scores depende del valor de la variable aspecto.

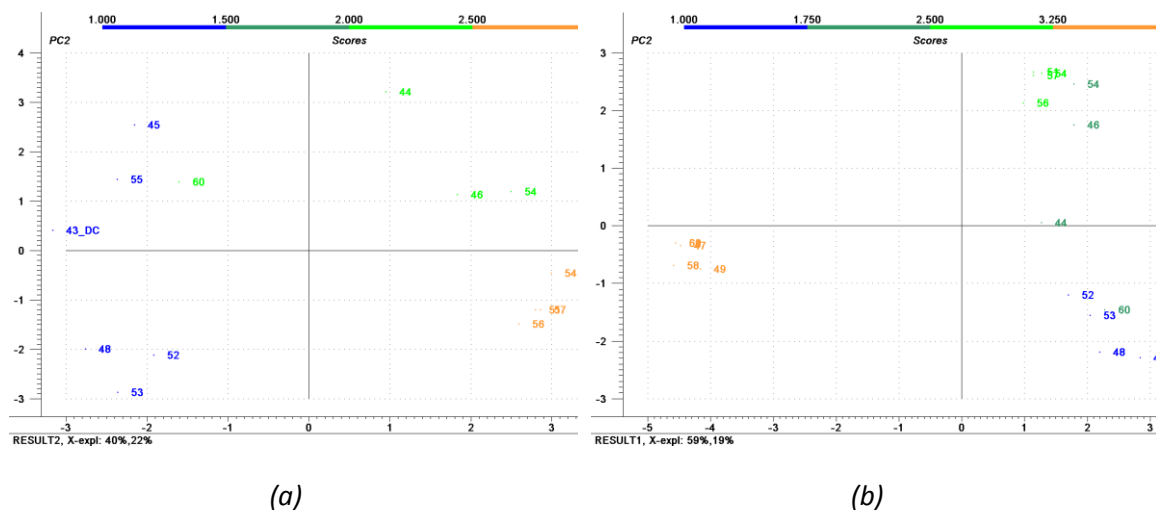


Figura 4-7: Scores de la variable aspecto para (a) el modelo A y (b) el modelo B

En ambos modelos, el PC1 muestra una relación entre la dureza, la textura (222), la rugosidad, el aspecto, la luminosidad y la mojabilidad. Además, el espesor y la velocidad de deposición muestran una relación directa. Por otra parte, se puede observar una relación entre el módulo de Z y la presencia de grietas. En el caso del modelo A esta relación parece inversa, aunque en el modelo B es necesario analizar los componentes PC3 y PC4 (Figura 4-8) para poder apreciar

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

esta relación inversa.

En ambos modelos se puede observar que la muestra DC muestra una tendencia en las respuestas similar a otras muestras obtenidas con pulsos de corriente (2, 12, 19). Por otra parte, las relaciones estimadas confirman las observaciones realizadas anteriormente.

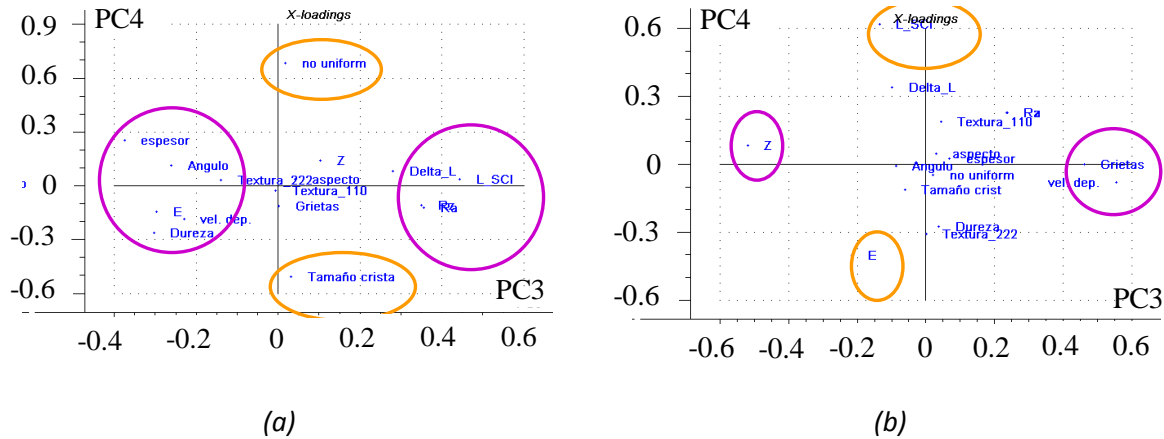


Figura 4-8: Loadings del PC4 frente al PC3 en (a) el modelo A y (b) el modelo B

Las conclusiones más destacadas de esta fase de selección o *screening* fueron las siguientes:

- Se demostró la influencia de la aplicación de la electrodeposición mediante pulsos de corriente sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo.
- Se obtuvieron (bajo determinadas condiciones) electrodepósitos de cromo uniformes, sin grietas, con una mayor hidrofobicidad y un mejor comportamiento frente a la corrosión que los obtenidos mediante corriente continua.
- Se utilizó el diseño experimental para definir los parámetros y las interacciones que afectan de manera significativa a las propiedades de los depósitos de cromo, con objeto de abordar una etapa de optimización de dichos parámetros. Asimismo, se emplearon métodos de análisis multivariable para establecer relaciones entre las diferentes propiedades de los recubrimientos.
- El hecho de que varias de las secuencias propuestas no dieran lugar a un depósito de cromo hizo imposible disponer de todos los datos correspondientes a las variables de respuesta, lo que impedía llevar a cabo un análisis adecuado de los resultados. La necesidad de disponer de respuestas para todas las secuencias experimentales definidas condujo a tomar la decisión de definir dos modelos diferentes en función del criterio utilizado a la hora de asignar un valor a dichas respuestas.



#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

- Se obtuvieron resultados diferentes en función del modelo utilizado por lo que se consideró que las decisiones tomadas a la hora de definir el diseño (parámetros fijados, valores asignados, dominio experimental) y las estrategias seguidas para solventar los problemas asociados a la ausencia de capa podrían derivar en una pérdida de información o a tendencias equivocadas en los resultados. Si así fuese, el llevar a cabo una segunda etapa de optimización podría conducir a conclusiones erróneas.
- Se comprobó que el diseño de experimentos no es un método trivial, sino que requiere de un conocimiento del proceso que se está estudiando, así como de un razonamiento analítico que permita tomar decisiones previas a la hora de definir el diseño y discriminar resultados erróneos o confundidos.

Teniendo en cuenta estas conclusiones, se tomó la decisión de volver a plantear un nuevo modelo más robusto y de calidad que permitiese alcanzar los objetivos marcados. La definición del modelo y los resultados obtenidos se recogen en el apartado 4.3 de este capítulo.

#### 4.3 Segunda aproximación a la aplicación de métodos quimiométricos en el estudio de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente: Diseño D-óptimo

Partiendo del conocimiento y experiencia adquiridos en el estudio presentado en el apartado anterior, se definió un nuevo modelo, utilizando un diseño D-óptimo en la definición de las secuencias experimentales. Se seleccionó este diseño porque requiere un menor número de experimentos que el diseño factorial y permite la introducción de restricciones entre los factores estudiados.

##### 4.3.1 Definición de las secuencias experimentales

Para la definición de las secuencias experimentales se seleccionaron las mismas variables y el mismo dominio experimental que el utilizado en la etapa de *screening* descritos en el apartado 4.2.1.1 (Tabla 4-1). Con objeto de garantizar un espesor mínimo de capa de cromo en todas las secuencias aplicadas, se introdujo una restricción:  $|Q_c/Q_a| > 50$ . El modelo se construyó intentando aprovechar al máximo los datos obtenidos anteriormente, manteniendo los requisitos de calidad del mismo.

Se aplicó un diseño D-óptimo mediante el *software* Design Expert y se definieron 29 secuencias de pulsos de corriente (Tabla 4-13). El modelo presenta cinco puntos replicados y queda bien definido para ajustar los datos a un modelo cuadrático:

4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

$$y = b_0 + b_1*A + b_2*B + b_3*C + b_4*D + b_5*A*B + b_6*A*C + b_7*A*D + b_8*B*C + b_9*B*D + b_{10}*C*D + b_{11}*A^2 + b_{12}*B^2 + b_{13}*C^2 + b_{14}*D^2 \quad (4-3)$$

Los experimentos se realizaron en un orden aleatorio y se aplicó la misma carga en todos los casos (1620 C cm<sup>-2</sup>).

Tabla 4-13: Secuencias de pulso estudiadas y scores para PC1 y PC2

Sec.	$-j_c / A \text{ dm}^{-2}$	$t_c / s$	$j_a / A \text{ dm}^{-2}$	$t_a / ms$	$ Q_c/Q_a $	Score PC1	Score PC2
1	90	0.2	4	2	2250	0.39	-2.48
2	90	0.2	4	2	2250	1.90	-0.15
3	10	20.0	4	2	25000	0.27	2.21
4	90	0.2	4	2	2250	1.43	-0.80
5	10	20.0	4	2	25000	0.50	1.70
6	10	0.2	4	2	250	-0.89	2.64
7	10	0.2	20	2	50	-0.32	0.93
8	90	20.0	4	2	2250000	2.02	-0.24
9	10	20.0	90	2	1111	0.12	2.13
10	57	9.1	53	2	4893	2.64	-0.91
11	90	20.0	90	2	10000	0.57	-0.70
12	90	0.2	90	2	100	0.03	-1.85
13	70	8.5	90	17	389	-3.47	-1.83
14	40	20.0	90	21	423	-3.55	0.00
15	90	20.0	41	24	1829	-2.68	-1.76
16	58	9.4	4	25	5452	2.57	-0.41
17	10	11.3	90	25	50	-6.94	0.09
18	20	13.4	36	28	266	-2.67	0.27
19	90	13.5	68	34	525	-4.18	-0.34
20	10	20.0	4	45	1111	0.75	1.13
21	5	20.0	45	44	50	-2.92	0.73
22	90	20.0	90	48	417	-3.36	-0.64
23	90	20.0	4	50	9000	-0.03	-0.62
24	90	20.0	4	50	9000	1.19	-1.38
25	53	20.0	45	2	11778	1.94	0.08
26	5	20.0	45	2	1111	-0.86	2.69
27	100	20.0	45	2	22222	2.31	-0.30
28	100	20.0	45	2	22222	1.85	-0.03
29	57	9.1	53	2	4893	2.55	-0.34

## 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

### 4.3.2 Análisis de resultados en Componentes Principales

El modelo PCA se construyó con 30 muestras, 29 definidas mediante el diseño D-óptimo y la muestra obtenida mediante corriente continua (DC). Se caracterizaron las siguientes variables: aspecto, dureza, presencia de grietas, textura ( $T(110)$ ,  $T(222)$ ), módulo de impedancia y luminosidad ( $L(\text{SCI})$ ,  $\Delta L$ ). Para  $T(110)$ ,  $L(\text{SCI})$ ,  $\Delta L$  y  $Z$  se emplearon valores logarítmicos, ya que el cálculo estadístico de dichas variables mostraba un sesgo considerable. La codificación de las variables se realizó del mismo modo que el explicado en el apartado 4.2.1.3. Se utilizó una matriz de datos de 30x8 para el PCA. El  $PC1$  y el  $PC2$  de este modelo explican el 59 y el 23% de la variación total de los datos respectivamente y los *scores* correspondientes a estos dos componentes pueden utilizarse como variables de respuesta del diseño de experimentos (Tabla 4-13).

Tabla 4-14: Resultados de la caracterización de los recubrimientos de cromo obtenidos

Secuencia	Espesor / $\mu\text{m}$	$R_a$ / $\mu\text{m}$	Aspecto	Dureza / HV	Grietas	$T(110)$	$T(222)$	$ Z $ / kohm $\text{cm}^2$	$\Delta L^*$ (SCI-SCE)
1	22.2	0.04	1	1085	1	0.01	5.70	1.8	0.05
2	19.7	0.04	1	1025	1	0.01	5.60	6.2	16.40
3	15.7	0.05	1	922	0	0.01	3.86	128.7	20.52
4	20.9	0.04	1	1055	1	0.01	5.65	6.2	8.22
5	12.9	0.04	1	932	0	0.00	2.96	28.2	29.79
6	16.1	0.03	1	819	0	0.00	1.98	243.5	11.07
7	16.9	0.07	2	935	0	0.01	5.78	30.0	0.11
8	26.3	0.04	1	1131	1	0.01	3.83	8.6	50.74
9	15.5	0.04	1	880	0	0.02	3.93	100.5	17.75
10	18.0	0.05	1	1273	1	0.01	5.53	4.1	38.92
11	18.6	0.12	2	1109	1	0.17	2.89	9.6	12.36
12	18.1	0.37	2	1187	1	1.13	1.61	2.8	1.42
13	15.4	0.15	3	948	0	2.09	0.56	4.1	0.03
14	19.7	0.21	3	967	0	2.02	0.49	171.6	0.07
15	17.6	0.19	3	1063	0	1.80	0.90	3.6	0.06
16	16.3	0.04	1	1097	1	0.01	5.76	2.7	56.56
17	6.1	0.07	4	587	0	1.72	0.91	2456.7	0.01
18	12.2	0.23	3	1000	0	0.60	0.27	75.3	0.23
19	16.8	0.14	3	654	0	1.23	0.55	14.9	0.02

<b>20</b>	12.7	0.04	1	1044	0	0.01	3.81	22.5	22.89
<b>21</b>	8.5	0.04	4	707	0	1.01	2.18	24.5	3.00
<b>22</b>	19.7	0.17	3	931	0	1.26	0.49	25.9	0.05
<b>23</b>	14.3	0.09	2	922	1	0.46	3.24	5.6	3.98
<b>24</b>	16.2	0.08	1	1193	1	0.31	3.55	4.0	5.73
<b>25</b>	20.0	0.02	1	1066	1	0.01	3.88	7.8	65.07
<b>26</b>	12.2	0.04	2	834	0	0.01	2.96	411.7	3.60
<b>27</b>	19.3	0.05	1	1096	1	0.01	5.66	4.8	45.16
<b>28</b>	17.3	0.05	1	1057	1	0.01	3.70	6.2	51.72
<b>29</b>	16.8	0.05	1	1159	1	0.01	5.82	5.7	37.65
<b>DC</b>	20.4	0.03	1	1024	1	0.00	2.96	4.5	59.17

---

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

En la Tabla 4-14 se muestran los resultados de la caracterización de los recubrimientos obtenidos al aplicar las secuencias definidas. A la hora de realizar el análisis en componentes principales se utilizaron como variables de respuesta la textura, la presencia de grietas, el aspecto, la dureza y la resistencia frente a la corrosión. En la Figura 4-9 se muestran los diagramas de *scores* y *loadings* obtenidos mediante la aproximación multivariable. Tal y como se ha comentado en los modelos analizados anteriormente, las secuencias que se encuentran en una posición cercana en el diagrama de *scores* (incluyendo la secuencia DC) dan lugar a tendencias similares en las variables de respuesta evaluadas. Es importante señalar que las secuencias se agrupan en el diagrama de *scores* principalmente debido a los factores que pesan más en el diagrama de los *loadings*. De acuerdo con los resultados obtenidos en el PCA, los factores de textura  $T(110)$  y  $T(222)$  son inversos, de forma que la estructura cristalina de los depósitos de cromo viene definida fundamentalmente por uno u otro. Por otra parte, el diagrama de *loadings* indica una relación entre el aspecto de las superficies de cromo, los valores de luminosidad y los factores de textura, de forma que el valor de aspecto era más alto, es decir, más mate y oscuro en depósitos con un alto factor  $T(110)$ . Asimismo, la presencia de grietas en la estructura del cromo presenta una relación con el aspecto, los factores de textura y, principalmente, con el módulo de  $Z$ . Además, de acuerdo con el diagrama de *loadings*, la dureza presenta una relación directa con el factor  $T(222)$  y la presencia de grietas y una relación inversa con el módulo  $Z$ .

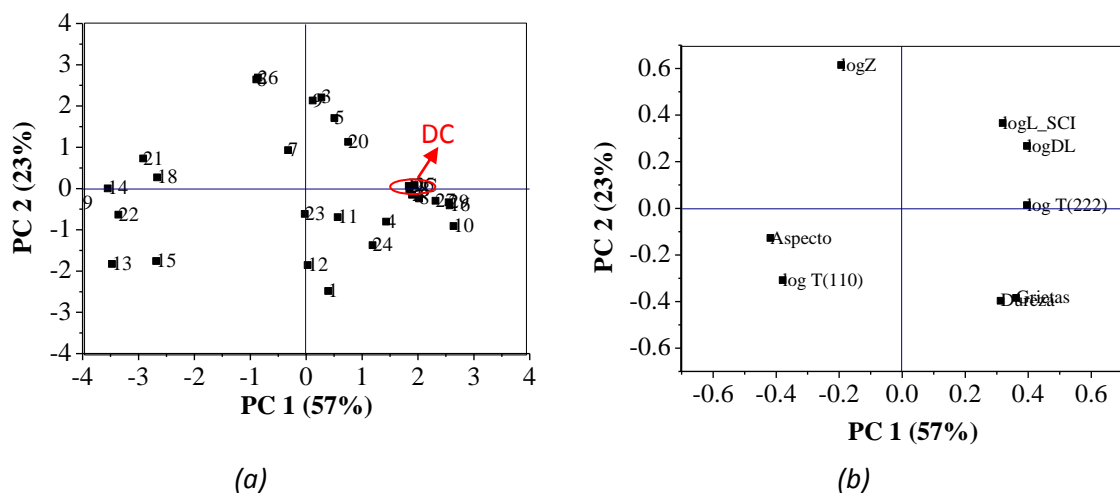


Figura 4-9: (a) Scores y (b) loadings obtenidos en el modelo propuesto

De acuerdo con los resultados obtenidos, las muestras con valores de *score 1* similares o superiores al valor para la muestra DC tendrían propiedades parecidas a los recubrimientos obtenidos mediante corriente continua en términos de aspecto, mientras que las muestras con

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

valores de *score 2* mayores que el valor de la muestra DC (un valor positivo para *PC2*) presentarían un comportamiento frente a la corrosión superior que los depósitos obtenidos mediante corriente continua.

Con objeto de establecer una relación entre los parámetros de pulso y las propiedades de los recubrimientos de cromo, se propusieron diferentes modelos y se evaluaron mediante el test *F*, el análisis de varianza, la falta de ajuste y la relación entre el coeficiente de determinación hallado y puesto ( $R^2$ ). Este estudio permitió determinar que los modelos de mayor fiabilidad eran un modelo cuadrático para el *PC1* y un modelo lineal para el *PC2*. De acuerdo con el modelo para el *PC1*, los parámetros de pulso significativos, es decir, los parámetros con influencia sobre el *PC1* son  $j_a$  y  $t_a$  y algunas interacciones entre las mismas ( $j_c t_a$ ,  $j_a t_a$ ,  $j_c^2$ ,  $t_a^2$ ). En el caso del *PC2* todos los parámetros de pulso ( $j_c$ ,  $t_c$ ,  $j_a$ ,  $t_a$ ) son significativos. A continuación se muestran las expresiones matemáticas obtenidas para cada modelo definido, las cuales correlacionan los componentes principales con los parámetros de pulso:

$$PC1 = -1.16421 + 0.13973j_c + 8.14430 \times 10^{-3}j_a - 0.10436t_a + 1.55363 \times 10^{-4}j_c j_a - 6.96940j_c t_a - 1.79426 \times 10^{-3}j_a t_a - 1.17696j_c^2 - 3.56118 \times 10^{-4}j_a^2 + 2.96523t_a^2 \quad (4-4)$$

$$PC2 = +1.61394 - 0.027907j_c + 0.044214t_c - 0.010528j_a - 0.021492t_a \quad (4-5)$$

Con objeto de validar los modelos del diseño experimental, se aplicaron dichos modelos a cinco muestras independientes. Para ello, se mantuvieron las muestras 10, 23 y 28 (Tabla 4-13) fuera del modelo y se evaluaron tres nuevas muestras en las siguientes condiciones:

- $j_c$ : -45 A dm<sup>-2</sup>
- $t_c$ : 10 s
- $j_a$ : 45 A dm<sup>-2</sup>
- $t_a$ : 50 ms

Se predijeron los valores de *scores* para estas muestras aplicando las ecuaciones (4-4) y (4-5) y se compararon con los valores obtenidos mediante el modelo PCA. En la Figura 4-10 se muestran los diagramas de *scores* para todas las muestras, incluyendo las 27 secuencias utilizadas en el diseño experimental, cinco muestras utilizadas en la validación y la muestra DC. Tal y como se observa en la figura, en la mayoría de los casos, los modelos obtenidos pueden utilizarse para predecir si una secuencia de pulsos determinada dará lugar a recubrimientos similares a la muestra DC. Aunque los valores predichos para *PC1* y *PC2* no son exactos, los resultados obtenidos permiten concluir que los modelos ofrecen una información cualitativa razonable.

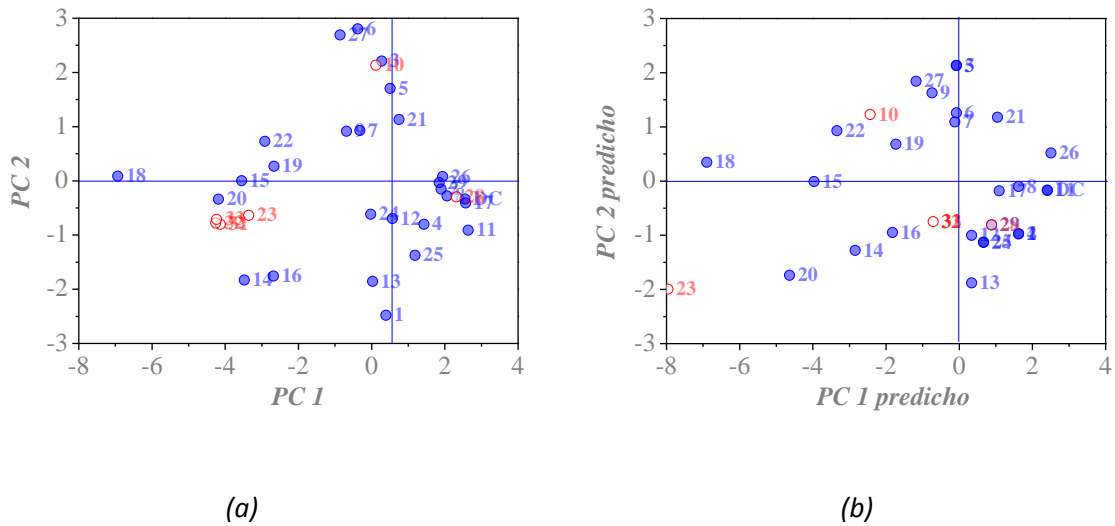


Figura 4-10: Valores de los scores (a) obtenidos a partir del modelo PCA y (b) predichos con las ecuaciones (4-4) y (4-5). Los valores de scores se obtuvieron a partir de 33 muestras cromadas aplicando un modelo PCA a las propiedades de los recubrimientos: Las muestras 10, 23, 28, 31-33 se utilizaron en la validación

Teniendo en cuenta las interacciones entre variables en el  $PC1$ , se obtuvieron superficies de respuesta con objeto de facilitar el estudio de las relaciones entre los componentes principales y los parámetros de pulso (Figura 4-11). Los colores de dichas superficies representan el valor de  $PC1$  que se obtendría con los parámetros de pulso definidos en los ejes. Los modelos definidos, las superficies de respuesta y los diagramas de *scores* permitirían determinar los valores de los parámetros de pulso requeridos para obtener depósitos de cromo con unas características específicas. Así, se podrían definir los valores de los componentes principales  $PC1$  y  $PC2$  requeridos para obtener recubrimientos de cromo con determinadas propiedades a partir de las representaciones de los *scores* y estos valores de  $PC1$  y  $PC2$  conducirían a la determinación de los parámetros de pulso que sería necesario aplicar para conseguir dichos resultados.



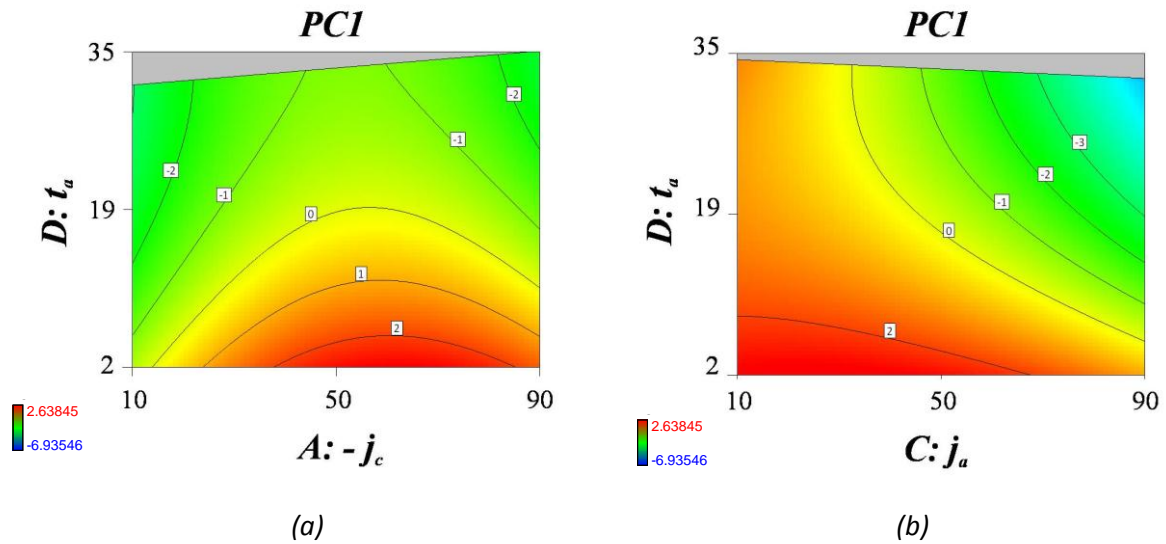


Figura 4-11: Superficies de respuesta para PC1, donde (a)  $t_c=13.67$ ,  $j_a=41.86$  y (b)  $j_c=54.5$ ,  $t_c=13.67$ . La zona gris corresponde a combinaciones imposibles de los parámetros, definidas por la restricción introducida en la optimización ( $|j_c t_c / j_a t_a| > 50$ ), por lo que dicha zona no se incluyó en el espacio definido

De acuerdo con los diagramas de *scores* y las superficies de respuesta obtenidas para PC1, la obtención de depósitos de cromo exentos de grietas, con una fuerte textura en la dirección  $T(110)$ , requeriría la utilización de valores bajos para  $j_c$  y valores altos para  $j_a$  y  $t_a$ . Asimismo, según el modelo definido para PC2, debería aplicarse un valor alto para  $t_c$ . Este fenómeno puede explicarse a través de la oxidación del hidrógeno incorporado estructuralmente provocada por los pulsos anódicos, lo que evita la formación del  $\beta$ -cromo y, en consecuencia, el desarrollo de las grietas. La carga anódica debe ser lo suficientemente alta como para oxidar el hidrógeno, aunque puede tener lugar una redisolución del  $\text{Cr}(0)$  a  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(III)}$  cuando la carga anódica es demasiado elevada, impidiendo el aumento de espesor de la capa [15]. Por otro lado, la relación observada entre la textura y la presencia de grietas con la dureza está de acuerdo con los resultados de otras investigaciones [4,21], donde se justifica la relación entre la dureza con  $T(222)$  y la presencia de grietas a través de la influencia de la anisotropía cristalina y las tensiones residuales sobre las propiedades elástico-plásticas de los materiales con textura. De acuerdo con algunos estudios [14], los óxidos, hidróxidos e hidruros formados por la reacción de evolución de hidrógeno que se produce durante la electrodeposición dan lugar a durezas altas debido al impedimento de los movimientos de dislocaciones y a la disminución de los sistemas de deslizamiento en la estructura. En este sentido, la aplicación de secuencias de pulso con una carga anódica alta puede conducir a un

alivio de las tensiones, una menor adsorción de hidrógeno y una menor formación de hidruros de cromo, lo que facilita los movimientos de dislocación y aumenta los sistemas de deslizamiento disminuyendo, en consecuencia, la dureza. Los cambios observados en el aspecto de los recubrimientos de cromo pueden explicarse por las modificaciones en la rugosidad y en la morfología superficial provocadas por la aplicación de secuencias de pulsos que dan lugar a depósitos exentos de grietas. En la misma línea que lo observado en el caso de la textura y la presencia de grietas y de acuerdo con los diagramas de *scores* y los modelos definidos para *PC1* y *PC2*, los depósitos de cromo con una alta resistencia a la corrosión (módulo de *Z*) requerirían altos valores para  $j_a$ ,  $t_a$  y  $t_c$  y valores bajos para  $j_c$ . Estudios previos [14,22] han reportado una relación inversa entre la resistencia a la corrosión y la presencia de grietas, lo que puede explicarse por la difusión de las sustancias corrosivas a través de las grietas hacia el sustrato que hace que las superficies con grietas sean más susceptibles a la corrosión. Además, las diferencias observadas en la morfología y mojabilidad de las capas obtenidas puede tener un efecto importante en la penetrabilidad de las disoluciones corrosivas en la grietas de su estructura, tal y como se recoge en el capítulo 5 de esta Tesis.

##### 4.3.2.1 Evaluación de la calidad del modelo. Deseabilidad.

Las herramientas quimiométricas aplicadas y los modelos propuestos se han orientado al estudio de la influencia de las variables de pulso y a la búsqueda de las condiciones que dan lugar a recubrimientos con las propiedades deseadas. Una de las mayores dificultades radica en que existen muchos parámetros que se suelen utilizar para caracterizar los recubrimientos y, por tanto, un gran número de respuestas a modelar y a optimizar. En los últimos años una de las formas más habituales de abordar este problema es el empleo de la Función de Deseabilidad (*D*) aplicada al conjunto de respuestas que se quieren optimizar.

En este caso se aplicó la Función de Deseabilidad (*D*) utilizando el software *Design Expert* al aspecto, la dureza y la resistencia a la corrosión, ya que representan las propiedades más relevantes en la mayoría de las aplicaciones industriales de los recubrimientos de cromo duro.

No obstante, los recubrimientos se pueden caracterizar por muchísimas más propiedades que las tres utilizadas en el procedimiento basado en las variables originales. Dicho procedimiento resulta complicado de aplicar cuando se intenta ampliar a más variables. En este sentido, se propuso como alternativa la reducción de variables a través del análisis en componentes principales y la posterior optimización, a través de la función *D*, de la información contenida en los dos primeros componentes principales.

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

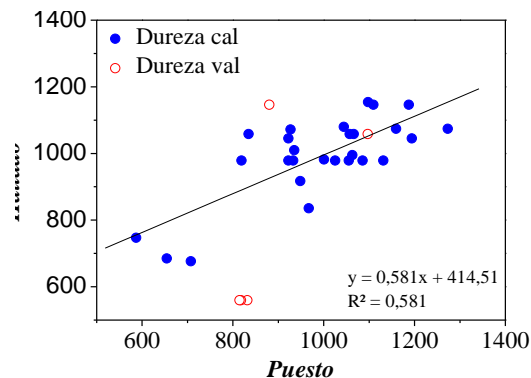
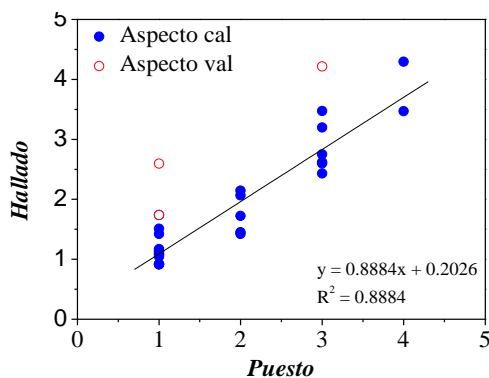
##### Variables de respuesta originales

En la Tabla 4-15 se resumen las características del modelo correspondiente al aspecto, la dureza y la resistencia a la corrosión caracterizada mediante el módulo de impedancia Z.

Tabla 4-15: Características del modelo correspondiente a las variables originales

Variable a optimizar	Modelo	Factores significativos	Adj. $R^2$ / Pred. $R^2$
Aspecto	$j_c, j_a, t_a$ cuadrático	$j_a, t_a, j_c^2$	0.8293 / 0.5382
Dureza	$j_a, t_a, j_a t_a, t_a^2$	$j_a, t_a, j_a t_a$	0.5048 / 0.3844
Z	$j_c^2$ , lineal	$j_c$	0.6504 / 0.5311

Con objeto de conocer la calidad de los modelos y determinar su ajuste con los datos experimentales, se obtuvieron las representaciones puesto-hallado. El coeficiente de determinación  $R^2$  representa el porcentaje de variación de cada variable de respuesta que se explica por su relación con una o más variables predictoras. En general, se considera que cuanto más alto es  $R^2$  mejor se ajusta el modelo a sus datos. En la Figura 4-12 se han representado los valores observados frente a los valores ajustados, mostrando el conjunto de muestras que se ha utilizado para hallar el modelo y el conjunto de muestras independientes. Una vez calculado el modelo, se realiza la predicción sobre estas muestras independientes para evaluar la capacidad predictiva del mismo. Como se puede comprobar en la figura, las representaciones obtenidas son bastante irregulares. Así, aunque se observa una tendencia, algunos valores no se predicen con una buena exactitud. Es por ello que la interpretación de los resultados debe ser meticulosa y es necesario tener en cuenta que la incertidumbre en la predicción puede ser alta.



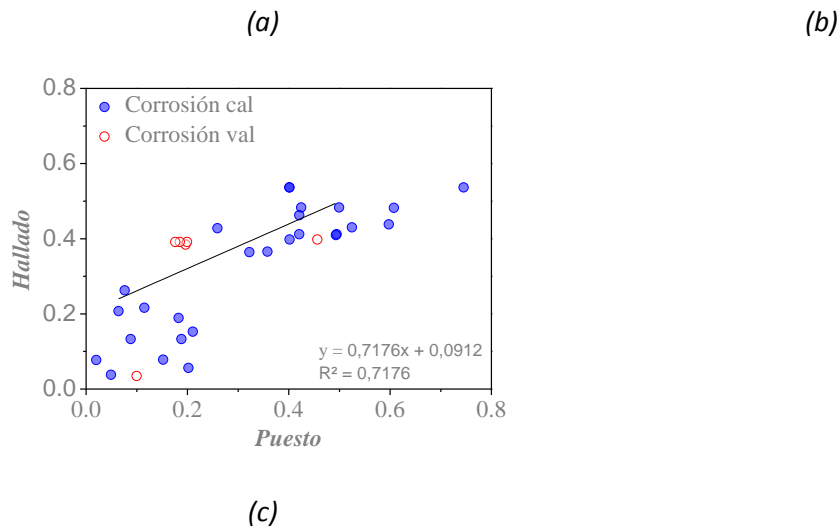


Figura 4-12: Figuras hallado vs. puesto para (a) el aspecto, (b) la dureza y (c) el módulo  $Z$ , donde se representan (●) las muestras que se han utilizado para hallar el modelo y (○) las muestras independientes

Se utilizó el método de Myers y Montgomery [23] para definir la función de deseabilidad ( $D$ ), el cual propone funciones de deseabilidad individuales ( $d_i$ ) dependiendo del tratamiento que se le de a la variable respuesta: ninguno, minimizarla, maximizarla, buscando un punto objetivo o que se encuentre en un rango. Este método define una función de deseabilidad a partir del promedio geométrico de la transformada de las funciones individuales, cada una de las cuales tiene un valor entre 0 y 1, al igual que la función global.

En este estudio se dio el mismo peso a cada función de deseabilidad individual ( $d_i$ ) y se dieron como referencia los valores mínimos y máximos de cada respuesta, estableciendo los valores a partir de los cuales el valor de  $D$  será 0 y 1. En la Figura 4-13 se representan los valores asignados para cada respuesta. En la Figura 4-14 se muestra la superficie de respuesta obtenida para la función de deseabilidad. El objetivo fue maximizar  $D$ , ya que un valor de  $D$  cercano a 1 implica que todas las respuestas están simultáneamente en un rango de deseabilidad y un valor de  $D=0$  significa que al menos una de las respuestas está fuera de los límites especificados ( $d_i=0$  para algún  $i$ ).

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

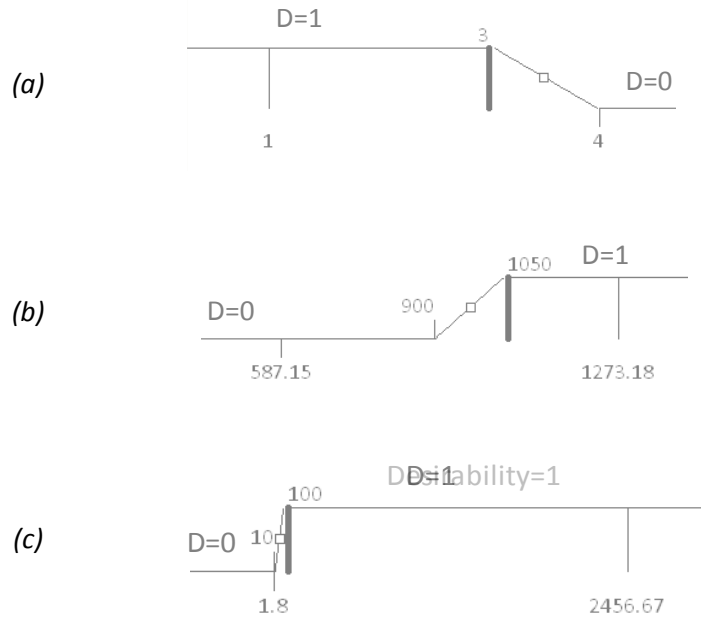


Figura 4-13: Valores mínimos y máximos establecidos para (a) el aspecto, (b) la dureza y (c) el módulo Z

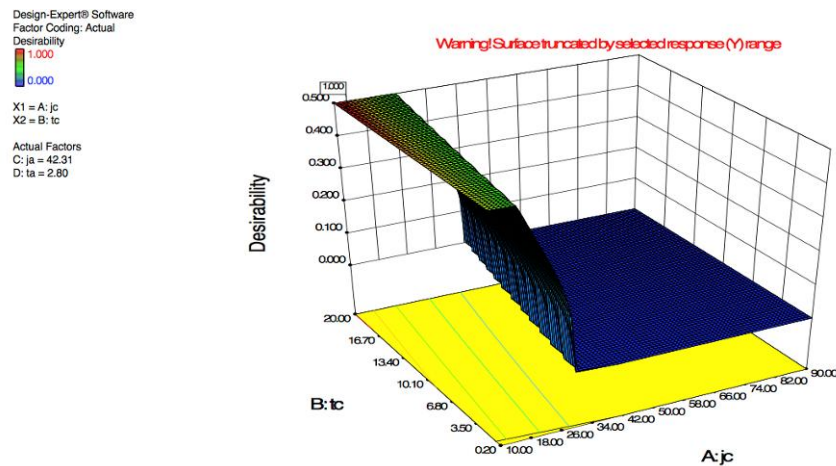


Figura 4-14: Superficie de respuesta para la función de deseabilidad del aspecto, dureza y Z

Se definieron una serie de secuencias experimentales que, de acuerdo con el modelo, daban lugar a valores de  $D$  iguales a 1 o muy próximos a 1 (Tabla 4-16). En la tabla se muestran los valores esperados para el aspecto, la dureza y el módulo Z en caso de utilizar las secuencias de pulso propuestas.

4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

Tabla 4-16: Secuencias experimentales propuestas para obtener un valor de  $D \approx 1$  en el caso del modelo correspondiente a las respuestas originales

Sec.	$-j_c / A \text{ dm}^{-2}$	$t_c / s$	$j_a / A \text{ dm}^{-2}$	$t_a / s$	Aspecto	Dureza / HV	Z / kohm $\text{cm}^2$
1	10.19	18.18	42.31	0.0028	1.94818	1055	103.6
2	10.17	13.45	61.42	0.0092	2.75896	1055	106.9
3	10.95	13.00	74.22	0.0026	2.41895	1111	128.5
4	10.83	19.98	88.08	0.0046	2.77771	1113	473.0
5	10.00	20.00	52.00	0.0020	2.06609	1072	163.2
6	10.60	14.57	58.46	0.0086	2.82463	1059	128.3
7	10.31	19.39	46.55	0.0089	2.43405	1057	116.6
8	10.00	20.00	90.00	0.0020	2.59386	1146	822.6
9	11.02	11.40	71.55	0.0026	2.37583	1106	104.5
10	11.47	17.57	64.68	0.0038	2.35404	1089	132.6
11	10.15	11.85	70.40	0.0073	2.77582	1071	119.8
12	11.87	11.16	80.30	0.0077	2.89933	1070	102.5
13	12.50	9.43	89.92	0.0075	2.99609	1075	100.4
14	12.73	17.67	85.31	0.0080	2.9595	1068	170.7
15	11.30	17.14	65.94	0.0044	2.43402	1087	134.7
16	10.49	13.38	64.23	0.0061	2.57053	1075	109.8
17	10.00	3.05	89.27	0.0021	2.59157	1144	101.7
18	14.31	17.85	81.03	0.0086	2.8845	1060	110.7
19	10.21	5.37	89.92	0.0024	2.62332	1141	118.5
20	14.63	19.19	78.61	0.0049	2.52877	1099	113.2
21	13.47	19.21	79.88	0.0036	2.48033	1112	149.7
22	10.28	4.02	89.94	0.0021	2.58956	1145	105.4
23	10.16	15.32	53.45	0.0042	2.25041	1072	107.3
24	10.13	14.64	64.57	0.0057	2.55572	1078	132.9
25	10.46	19.52	57.42	0.0029	2.20427	1080	161.9
26	10.36	4.29	89.49	0.0046	2.82107	1113	102.5
27	13.44	19.91	67.17	0.0037	2.31483	1093	114.7
28	10.06	19.21	79.45	0.0078	2.96223	1069	356.3
29	11.79	15.84	63.85	0.0084	2.6864	1060	100.7
30	10.00	3.22	89.87	0.0071	3.05951	1082	100.0
31	10.01	19.79	33.80	0.0020	1.73477	1037	100.0
32	10.01	20.00	33.48	0.0181	2.58466	1050	88.1
33	10.57	1.96	89.99	0.0020	2.56951	1146	86.2
34	22.93	20.00	90.00	0.0122	3.00001	1004	44.9

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

Se seleccionaron dos de las secuencias (4, 5) para comprobar la validez del modelo propuesto. En la Tabla 4-17 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos de cromo obtenidos a partir de dichas secuencias, donde se puede comprobar que, a pesar de no haberse alcanzado los valores exactos predichos, las respuestas siguen la tendencia que se había marcado. Así, las dos secuencias seleccionadas dieron lugar a recubrimientos de cromo con un buen aspecto, una dureza alta y una resistencia frente a la corrosión superior a la obtenida mediante corriente continua. El hecho de que se observen diferencias con los valores predichos por la función de deseabilidad ratifica las desviaciones observadas en el puesto-hallado del modelo propuesto, pero se puede concluir que la metodología propuesta permitió definir los parámetros de pulso necesarios para conseguir unos recubrimientos con unas características determinadas. Por lo tanto, se puede concluir que el procedimiento propuesto es válido para este tipo de aplicación y que los resultados obtenidos son satisfactorios.

*Tabla 4-17: Respuestas obtenidas a partir de las secuencias de pulso propuestas mediante la función de deseabilidad para el modelo de las respuestas originales*

<b>Secuencia</b>	<b>Aspecto</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>Z / kohm cm<sup>2</sup></b>
<b>4</b>	2	1188 ± 63	198.8
<b>5</b>	1	1278 ± 41	137.7

#### *Componentes Principales*

Con objeto de analizar la utilidad del análisis en componentes principales para la optimización conjunta de un alto número de variables de respuesta, se utilizó la Función *D* para optimizar todas las propiedades caracterizadas en los recubrimientos de cromo (aspecto, dureza, presencia de grietas,  $T(110)$ ,  $T(222)$ ,  $Z$ ,  $L(SCI)$ ,  $\Delta L$ ) a partir de la información contenida en los dos primeros componentes principales.

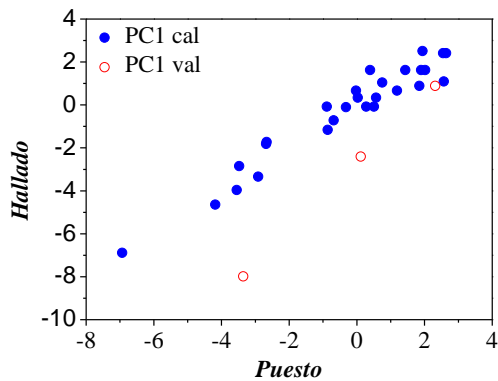
En este procedimiento los componentes principales obtenidos representan unos nuevos parámetros que sirven para caracterizar el recubrimiento y que recogen la mayor parte de la información definida por el conjunto original de variables. De esta manera, al optimizar los valores de  $PC1$  y  $PC2$  se optimizan las variables originales y por tanto las secuencias propuestas deben cumplir con las características deseadas en cuanto a los parámetros utilizados para calcular el modelo PCA.

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

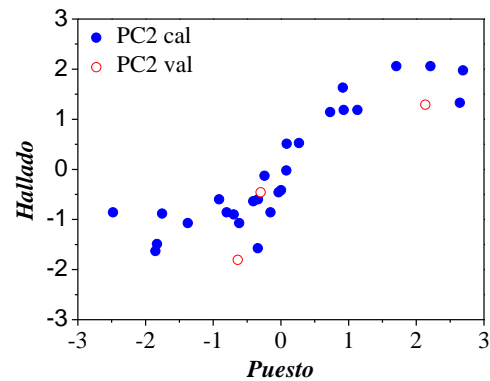
En la Tabla 4-18 se resumen las características del modelo correspondiente a los componentes principales y en la Figura 4-15 se muestran las representaciones puesto-hallado, observándose un mejor ajuste cuando se modelan *PC1* y *PC2* respecto a las respuestas originales. La interpretación de los dos modelos es similar, observándose una concordancia en los parámetros significativos en ambos casos (teniendo en cuenta que las variables descritas por el *PC1* son principalmente Aspecto y Dureza y las descritas por el *PC2* son *Z* y Dureza).

Tabla 4-18: Características del modelo correspondiente a los componentes principales

Variable a optimizar	Modelo	Factores significativos	Adj. $R^2$ / Pred. $R^2$
<b>PC 1 (Aspecto y Dureza)</b>	$j_c, j_a, t_a$ cuadrático	$j_a, t_a, j_c j_a, j_a t_a, j_c^2, t_a^2$	0.8983 / 0.7994
<b>PC 2 (log <i>Z</i> y Dureza)</b>	$j_c^2$ , lineal	$j_c, j_a, t_a$	0.7353 / 0.6602



(a)



(b)

Figura 4-15: Figuras hallado vs. puesto para (a) *PC1* y (b) *PC2*, donde se representan (●) las muestras que se han utilizado para hallar el modelo y (○) las muestras independientes

En la Figura 4-16 se muestra la superficie de respuesta obtenida para la función de deseabilidad obtenida siguiendo el mismo método que en el caso anterior. Se dio el mismo peso a cada función de deseabilidad individual y para definir los objetivos a alcanzar se proyectó el PCA en los puntos propuestos por el modelo de las respuestas originales, para ver en qué zona del espacio *PC1-PC2* se situarían dichas muestras (Figura 4-10). Con estas proyecciones se fijaron los valores que debía cumplir cada componente principal:

- $PC1 > 0.6$



#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

- $PC2 > 1.0$

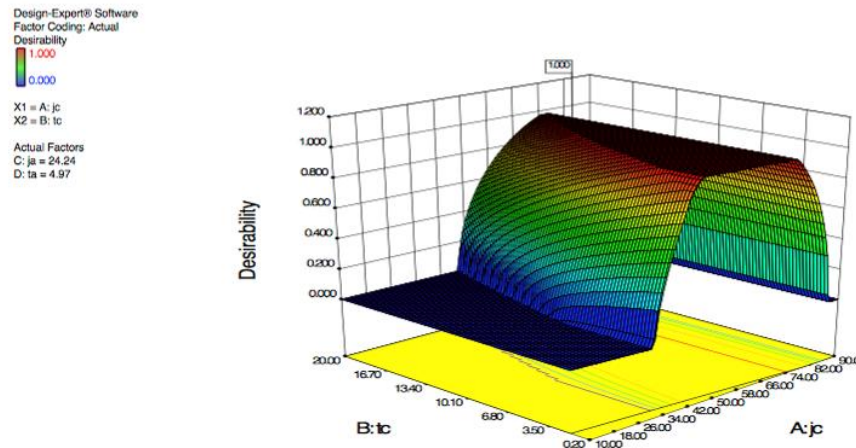


Figura 4-16: Superficie de respuesta para la función de deseabilidad de los componentes principales

Se definieron una serie de secuencias experimentales que, de acuerdo con el modelo, daban lugar a valores de  $D$  iguales a 1 o muy próximos a 1. En la Tabla 4-19 se muestran los valores esperados para los componentes principales en caso de utilizar las secuencias de pulso propuestas.

Tabla 4-19: Secuencias experimentales propuestas para obtener un valor de  $D \approx 1$  en el caso del modelo correspondiente a los componentes principales

Secuencia	$-j_c / A \text{ dm}^{-2}$	$t_c / s$	$j_a / A \text{ dm}^{-2}$	$t_a / s$	PC1	PC2
1	20.51	15.68	42.37	0.0020	0.673633	1.01612
2	20.06	7.97	6.91	0.0052	0.628738	1.00983
3	22.51	19.78	49.1	0.0025	0.612533	1.0041
4	19.28	15.34	31.93	0.0022	0.714953	1.15264
5	22.52	15.36	23.01	0.0060	0.615223	1.00642
6	17.45	19.48	6.62	0.0024	0.686907	1.62006
7	29.44	19.89	4.36	0.0022	1.70297	1.11162
8	24.72	19.96	8.14	0.0035	1.20261	1.25721
9	18.59	18.14	23.99	0.0033	0.600166	1.3406
10	25.63	19.61	4.22	0.0081	0.827785	1.14862
11	27	19.99	6.09	0.0124	0.60362	1.00156
12	17.12	2.52	4.45	0.0026	0.62375	1.02682

4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

13	19.08	7.76	16.27	0.0021	0.869764	1.02601
14	11.75	20	4	0.0465	1.1862	1.09019
15	16.47	5.75	17.28	0.0020	0.618148	1.0743
16	29.39	19.78	4.73	0.0043	1.45683	1.06402
17	17.45	10.89	11.54	0.0025	0.676677	1.2576
18	16.41	0.72	4.33	0.0021	0.605124	1.00634
19	21.63	12.9	9.73	0.0023	1.08169	1.14745
20	14.07	19.44	4.13	0.0411	0.609877	1.05211
21	19.74	10.79	11.35	0.0030	0.824239	1.13108
22	23.7	16.3	6.75	0.0049	0.96605	1.15272
23	20.59	16.56	43.32	0.0021	0.647888	1.03477
24	20.16	14.84	32.73	0.0022	0.792306	1.08481
25	27.26	19.63	10.28	0.0025	1.52782	1.13516
26	20.64	12.79	15.74	0.0053	0.616459	1.07813
27	18.43	5.53	4.36	0.0038	0.620124	1.04888
28	13.79	20	4.41	0.0448	1.0563	1.01226
29	24.29	18.79	29.63	0.0051	0.765293	1.00894
30	16.42	1.65	8.55	0.0022	0.608886	1.00075
31	21.91	15.91	35.87	0.0021	0.918917	1.01486
32	18.76	8.3	9.48	0.0040	0.629087	1.08518
33	22.82	12.82	8.2	0.0036	1.0325	1.07721
34	24.64	15.28	4.02	0.0098	0.628359	1.00149
35	22.9	14.34	4.34	0.0049	0.908328	1.14036
36	26.38	19.86	14.1	0.0068	0.934537	1.06147
37	22.22	15.58	27.95	0.0046	0.697841	1.01105
38	18.5	9.53	24.5	0.0022	0.738995	1.04352
39	27.17	19.39	7.57	0.0102	0.746	1.00131
40	21.62	17.77	5.36	0.0033	0.960403	1.34753
41	27.32	19.98	4.37	0.0124	0.646815	1.00193
42	19.09	10.94	39.66	0.0020	0.599998	0.934876
43	24.97	20	59.89	0.0020	0.60023	0.812945
44	29.03	20	4	0.0177	0.539136	0.829095
45	20.99	15.78	4	0.0350	0.500832	0.693344

Al comparar estas secuencias con las propuestas por el modelo de las variables originales, se observaron diferencias en los valores de los parámetros de pulso. Esto puede asociarse al hecho de que no se optimizan los mismos parámetros en ambos modelos y a que en este caso

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

únicamente se contempló la información contenida en los dos primeros componentes principales. Sin embargo, los resultados nos son contradictorios y presentan las mismas tendencias, tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 4-17, donde se comparan las superficies de respuesta obtenidas para ambos modelos. En esta figura se observa que los valores de los parámetros de pulso predichos para conseguir una  $D=1$  siguen la misma tendencia en los dos modelos. Así, de acuerdo con los resultados mostrados en este ejemplo habría que seleccionar un valor alto de  $t_c$  y un valor bajo de  $j_c$  para conseguir optimizar los parámetros de respuesta. Es importante mencionar que en el caso de las superficies obtenidas para el modelo basado en PCA, únicamente se observan dos valores posibles para la función de deseabilidad, lo que se debe a que únicamente se marcaron como valores de  $D$  0 y 1.

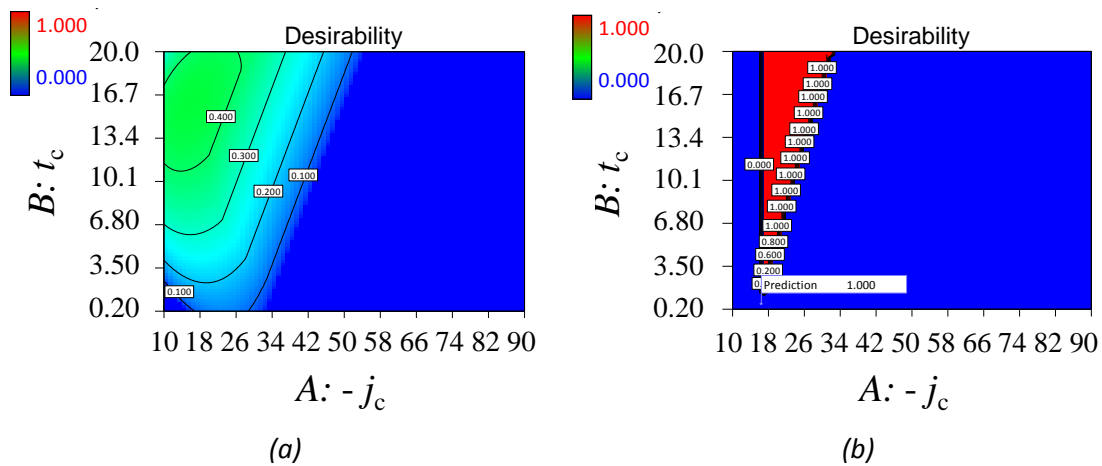


Figura 4-17: Superficies de respuesta para (a) las variables originales y (b) para los componentes principales, donde  $j_0=4.3$  y  $t_0=2.09$

Además, la representación de los scores de los puntos propuestos en el espacio de  $PC1$  y  $PC2$  situaron los resultados del modelo basado en componentes principales en la misma zona que los del modelo de las variables originales, por lo que podría decirse que los puntos propuestos por un modelo y el otro darían lugar a recubrimientos con características similares (Figura 4-18).

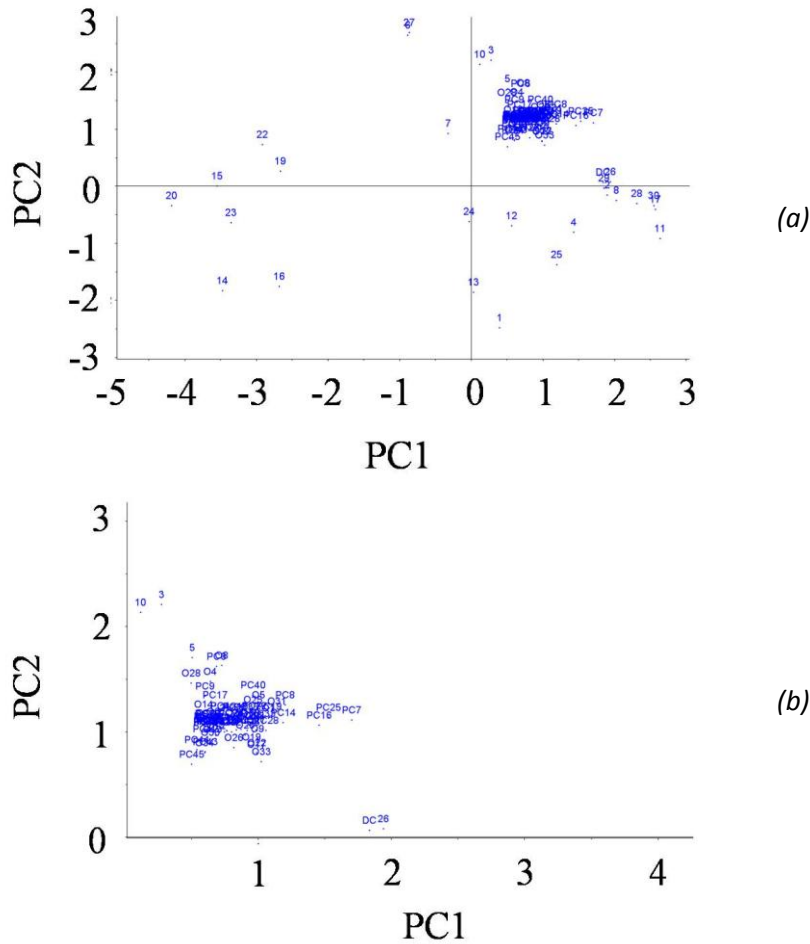


Figura 4-18: Representación PC2 vs. PC1 (a) incluyendo las muestras originales del diseño (1-30 + DC), las propuestas cuando se utiliza el modelo con las respuestas originales (O1-O34) y las propuestas cuando se utiliza el modelo con PCs (PC1-PC40) y (b) ampliación de la zona de muestras propuestas

Para comprobar la validez del modelo propuesto, se seleccionaron dos de las secuencias (1, 28). En la Tabla 4-20 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos de cromo obtenidos a partir de dichas secuencias. Los valores de PC1 y PC2 se obtuvieron proyectando el modelo PCA sobre los valores de aspecto, dureza y Z experimentales. Al igual que en el modelo correspondiente a las respuestas originales, no se alcanzaron los valores exactos predichos, lo que puede relacionarse con las suposiciones y predicciones realizadas y la incertidumbre asociada a las mismas. Sin embargo, las dos secuencias seleccionadas dieron lugar a recubrimientos de cromo con un buen aspecto, una dureza alta y una resistencia frente a la corrosión superior a la obtenida mediante corriente continua. Por lo tanto, los resultados obtenidos permitieron validar el modelo propuesto y

#### 4. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente

afirmar que esta forma de abordar una situación en la que el número de variables de respuesta es alto representa una alternativa adecuada.

*Tabla 4-20: Respuestas obtenidas a partir de las secuencias de pulso propuestas mediante la función de deseabilidad para el modelo de PC1 y PC2*

<b>Secuencia</b>	<b>Aspecto</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>Z / kohm cm<sup>2</sup></b>
<b>1</b>	1	1315 ± 40	90.0
<b>28</b>	1	1252 ± 76	227.4

#### 4.3.3 Conclusiones

Las conclusiones más importantes extraídas de esta segunda aproximación a la aplicación de métodos quimiométricos en el estudio de la electrodeposición de cromo mediante pulsos de corriente son las siguientes:

- Los parámetros de pulso tienen un efecto importante sobre la estructura y las propiedades físicas de los recubrimientos de cromo.
- La aplicación de técnicas quimiométricas ha permitido identificar interacciones significativas entre las variables de entrada (parámetros de pulso), así como establecer relaciones entre las características estructurales y físicas de los depósitos de cromo obtenidos.
- Se han propuesto modelos basados en el análisis de componentes principales y se han validado experimentalmente. Los resultados obtenidos son satisfactorios y se cumplen las tendencias predichas.
- Los modelos propuestos y las superficies de respuesta permitirían determinar las condiciones de electrodeposición más adecuadas para la obtención de recubrimientos de cromo con unas propiedades determinadas, es decir, conducirían a la definición de los parámetros de pulso necesarios para conseguir materiales “a medida”.
- La metodología desarrollada podría ser aplicada en el estudio y optimización de otros procesos de deposición por pulsos de diferentes metales y aleaciones. Asimismo, permitiría lograr una mayor comprensión del efecto de los parámetros de pulso sobre las propiedades de los recubrimientos metálicos y facilitaría enormemente la determinación de las condiciones eléctricas óptimas en un nuevo proceso de electrodeposición.

### Referencias bibliográficas

- 1 M. Schlesinger, M. Paunovic, "Modern Electroplating", Fifth Edition, JOHN WILEY & SONS, EE.UU., 2010
- 2 N.M. Martyak, J.E. Mc Caski, Journal of Materials Science 32 (1997) 6069
- 3 G.A. Lausmann, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 814
- 4 C. B. Nielsen, P. Leisner, A. Horsewell, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 141
- 5 W.E.G. Hansal, S. Roy, "Pulse Plating", Bad Saulgau (Alemania), Leuze Verlag, 2012
- 6 J.C. Puipe et al., "Theory and Practice of Pulse Plating", AESF, Orlando (Florida, EE.UU.), 1986
- 7 N.V. Mandich, Metal Finishing 98 (2000) 375
- 8 T. Watanabe, "Nano-Plating, Microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure", Elsevier Science, Londres (Reino Unido), 2004
- 9 K.H. Esbensen, D. Guyot, F. Westad, L.P. Houmøller "Multivariate data analysis: in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design", CAMO, Oslo (Noruega) 2002
- 10 P.W. Araujo, R.G. Brereton, Trends in Analytical Chemistry 15 (1996) 26
- 11 G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, "Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos", Ed. Reverté, Barcelona, 1989
- 12 P. Leisner, I. Belov, Transactions of the Institute of Metal Finishing 87 (2009) 90
- 13 J.C. Miller, J.N. Miller, "Estadística para Química Analítica", Addison-Wesley Iberoamericana (EE.UU.) 1993
- 14 M.R. Saghi Beyragh, S. Khameneh Asl, S. Norouzi, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 2605
- 15 P. Leisner, G. Bech-Nielsen, P. Moller, Journal of Applied Electrochemistry 23 (1993) 1232
- 16 D.T. Chin, H. Zhang, Electrochimica Acta 11 (1986) 299
- 17 R. Weiner, A. Walmsley, "Chromium Plating", Finishing Publications, Teddington (Reino Unido), 1980
- 18 R.Y. Tsai, S.T. Wu, Journal of Electrochemical Society 138 (1991) 2622

19 Y. Choi, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 1581

20 H. Martens, M. Martens, "Multivariate Analysis of Quality. An introduction", John Wiley & Sons (Reino Unido) 2001

21 S.L. Lee, D. Windover, K. Mello, "Grain orientation in electrolytic high contraction and low contraction chromium deposition", JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA (1999) 707

22 S. Mohan, R.M. Krishnan, N.G. Renganathan, S. Raman, B.G. Kesari, H. Latha, *Transactions of The Institute of Metal Finishing* 81 (2003) 172

23 R.H. Myers, D.C. Montgomery, "Response Surface Methodology: Product and Process Optimization Using Designed Experiments", 2nd edition, John Wiley & Sons (EE.UU.) 2002

5. Comportamiento frente a la corrosión de .....  
los recubrimientos de cromo





## 5 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CROMO

### 5.1 Introducción

El cromo es un metal que tiene una gran afinidad por el oxígeno, por lo que tiende a formar una fina capa de óxido en la superficie del mismo que actúa como capa pasivante y lo protege frente al ataque de muchas sustancias. Así, los agentes oxidantes y reductores no tienen apenas efecto sobre el cromo, aunque es susceptible al ataque del ácido clorhídrico, sulfúrico y nítrico. Ello hace que, a pesar de no ser un metal noble, el cromo se utilice para mejorar las características anticorrosivas de los aceros inoxidables [1].

La alta resistencia frente a la corrosión que presenta este metal no se observa en los recubrimientos de cromo obtenidos por electrodeposición, lo que puede atribuirse a su microestructura y morfología, especialmente a las grietas y poros que atraviesan su estructura. Así, los depósitos de cromo decorativo ( $<0.8 \mu\text{m}$ ) evitan la corrosión superficial, manteniendo el acabado estético, pero las múltiples subcapas (normalmente cobre y níquel) sobre las que se aplican son las responsables de proteger al sustrato frente a la corrosión. Por su parte, los recubrimientos de cromo duro (10-250  $\mu\text{m}$ ) son resistentes a la corrosión en ambientes oxidantes debido a la formación de una capa pasiva en la superficie de los mismos. Sin embargo, la presencia de iones cloruro en el medio puede provocar la alteración química de la capa pasiva superficial del cromo y, además, la gran movilidad de estos iones les permite penetrar fácilmente a través de las grietas presentes en el recubrimiento, siendo éstas frecuentemente puntos preferenciales de inicio de la corrosión [2]. En este sentido, de acuerdo con algunos autores [3], para ambos tipos de recubrimientos de cromo es favorable la presencia de una alta densidad de microgrietas en su estructura, la cual favorece la diseminación de la corriente activa formada entre el par cátodo (cromo) y ánodo (sustrato) en un mayor área, evitando la corrosión localizada. Por el contrario, la presencia de macrogrietas, las cuales pueden llegar a atravesar todo el espesor de la capa hasta el sustrato, provoca un aumento de la velocidad de corrosión. Actualmente, la aplicación de los recubrimientos de cromo duro está muy extendida en diferentes campos y sectores industriales, por lo que la mejora de su calidad y el aumento de su vida en servicio constituyen temas prioritarios para muchos aplicadores y usuarios finales, siendo su resistencia a la corrosión uno de las propiedades más limitantes de este tipo de acabados.

En este contexto y con objeto de superar las limitaciones de corrosión presentadas por los recubrimientos de cromo duro, se considera importante avanzar en el estudio de la misma. En el estudio realizado en el capítulo 4 se observó una relación entre la morfología de los

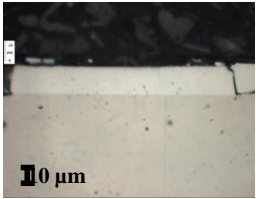
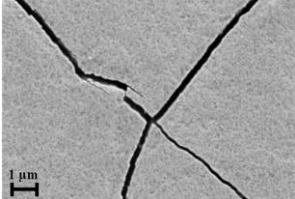
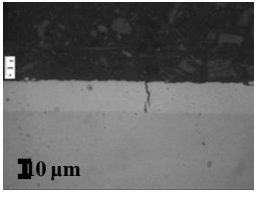
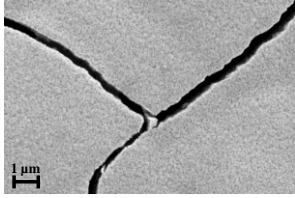
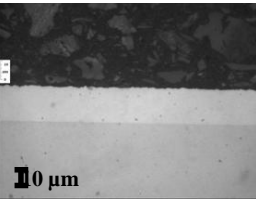
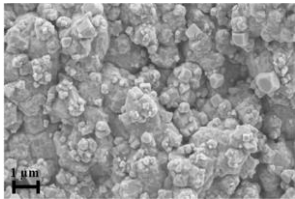
## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

recubrimientos de cromo y su comportamiento frente a la corrosión en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Así, el análisis PCA permitió detectar una relación inversa entre la presencia de grietas y el módulo de Z y se comprobó que, en la mayoría de los casos, Z presentaba un valor superior (hasta dos órdenes de magnitud) en aquellos depósitos que no presentaban grietas en su superficie. En bibliografía se pueden encontrar trabajos en los que se ha investigado la corrosión de los recubrimientos de cromo duro en medios con sulfatos mediante curvas de polarización y EIS [4-6]. Estos autores han analizado la naturaleza y el desarrollo de la capa pasiva formada durante la oxidación anódica del cromo en este medio y han estudiado la relación entre la densidad de grietas y la corrosión. Sin embargo, no existe mucha literatura que recoja el comportamiento electroquímico de los depósitos de cromo duro en medios con cloruros [2,7,8]. Teniendo en cuenta que la mayor parte de las especificaciones de corrosión requeridas por diferentes sectores para los materiales con recubrimientos de cromo duro se basan en ensayos en cámara de niebla salina, el trabajo presentado en este capítulo pretende profundizar en la caracterización y comprensión de los procesos de corrosión de dichos recubrimientos que tienen lugar en medios con cloruros, poniendo especial atención en los siguientes aspectos:

- Profundizar en la caracterización de la corrosión de los recubrimientos de cromo duro (obtenidos mediante corriente continua y corriente pulsante) en presencia de cloruros mediante la utilización de técnicas electroquímicas de corriente continua y corriente alterna. Para ello, se partió de los resultados mostrados en el capítulo 4 de la presente Tesis, seleccionando dos de las secuencias de pulsos estudiadas que dieron lugar a recubrimientos de cromo representativos de dos tipos de comportamiento diferentes. Así, se seleccionó la secuencia 16 como representativa de los depósitos de cromo que daban lugar a características similares a las obtenidas mediante corriente continua, y la secuencia 14 como representativa de las superficies con propiedades estructurales y físicas considerablemente diferentes. Las capas estudiadas presentaban espesores de  $20 \pm 1.1 \mu\text{m}$ . A modo recordatorio, en la Tabla 5-1 se resumen los parámetros de pulso utilizados en cada secuencia, así como las características de los recubrimientos estudiados en el presente capítulo.
- Completar el estudio de corrosión, por un lado, mediante el análisis de la liberación de cationes de Cr y Fe de las muestras seleccionadas durante su inmersión en un medio con cloruros y, por el otro, mediante el estudio a través de técnicas de análisis de imagen, de la extensión de los productos de corrosión en las superficies de cromo analizadas.

- Establecer una relación entre las características morfológicas y de mojabilidad de las superficies de cromo con su respuesta frente a la corrosión.

Tabla 5-1: Parámetros de las secuencias de pulso seleccionadas para el estudio y características de los recubrimientos de cromo obtenidos con las mismas

Sec.	$-j_c$ A dm <sup>-2</sup>	$t_c$ s	$j_a$ A dm <sup>-2</sup>	$t_a$ ms	Sección	Morfología	$R_a$ μm
DC	30	-	-	-			0.027
16	58	9.4	4	25			0.035
14	40	20	90	21			0.212

Con objeto de facilitar la lectura del estudio realizado, en el presente capítulo se ha establecido la siguiente denominación para las secuencias de pulso utilizadas:

- Secuencia 16: *PP-con grietas*
- Secuencia 14: *PP-sin grietas*

### 5.1 Caracterización electroquímica de la corrosión de los depósitos de cromo

El comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo se estudió mediante técnicas electroquímicas de corriente continua y de corriente alterna.

#### 5.1.1 Técnicas de corriente continua

En la Tabla 5-2 se muestran los valores de los parámetros electroquímicos de corrosión obtenidos mediante técnicas de corriente directa ( $E_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $b_a$ ,  $b_c j_{corr}$ ). Como se puede observar,

## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

los valores de potencial de corrosión obtenidos son similares para los tres tipos de recubrimientos de cromo estudiados ( $\sim 500 \pm 50$  mV vs.  $E_{Ag/AgCl}$ ), lo que es acorde con su análoga composición química y con los valores reportados por otros autores [2].

Tabla 5-2: Parámetros de corrosión estimados para los recubrimientos de cromo ensayados en NaCl 5% en peso. Los datos están expresados como media  $\pm$  desviación estándar ( $n=6-10$ )

Muestra	$-E_{corr}$ vs. $E_{Ag/AgCl}$ / mV	$R_p$ / kohm $cm^2$	$b_a$ / mV dec $^{-1}$	$-b_c$ / mV dec $^{-1}$	$j_{corr}$ / $\mu A$ $cm^{-2}$
DC	$507 \pm 19$	$6.4 \pm 0.5$	$78 \pm 2$	$\infty$	$3.1 \pm 0.3$
PP-con grietas	$476 \pm 28$	$6.5 \pm 2.4$	$65 \pm 2$	$\infty$	$3.6 \pm 0.4$
PP sin grietas	$504 \pm 9$	$170 \pm 31$	$356 \pm 41$	$296 \pm 62$	$0.4 \pm 0.1$

Por otro lado, los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos en los recubrimientos ensayados indican valores de  $R_p$  para las superficies de cromo exentas de grietas ( $170 \pm 31$  kohm  $cm^2$ ) dos órdenes de magnitud superior al ofrecido por los depósitos DC ( $6.4 \pm 0.5$  kohm  $cm^2$ ) y PP-con grietas ( $6.5 \pm 2.4$  kohm  $cm^2$ ), lo que indicaría un mejor comportamiento frente a la corrosión para los depósitos sin grietas en su estructura.

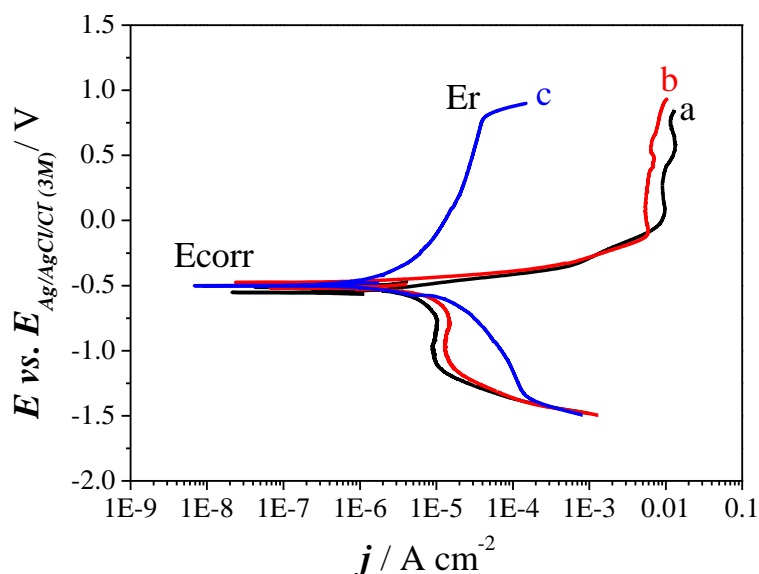


Figura 5-1: Curvas potenciodinámicas obtenidas para los recubrimientos (a) DC, (b) PP-con grietas y (c) PP-sin grietas

La Figura 5-1 muestra el comportamiento potenciodinámico de los recubrimientos DC, PP-con grietas y PP-sin grietas en un medio aireado de NaCl 5% en peso. Las curvas de polarización anódicas correspondientes a las superficies con grietas (DC y PP-con grietas, Figura 5-1, curvas a y b, respectivamente) exhiben características similares. La rama anódica presenta un incremento monotónico de la densidad de corriente con el potencial y muestra una región de Tafel con una pendiente de  $\sim 70 \text{ mV dec}^{-1}$  (Tabla 5-2). Este comportamiento corresponde a un mecanismo de corrosión generalizada, probablemente relacionado con la disolución metálica. Por el contrario, los recubrimientos exentos de grietas (Figura 5-1, curva c) muestran un comportamiento diferente, con una corriente anódica inferior a la registrada en los recubrimientos con grietas en su estructura. Asimismo se observó un aumento importante de la pendiente de Tafel ( $\sim 350 \text{ mV dec}^{-1}$ ) (Tabla 5-2) y una región de la curva de 280-300 mV donde la corriente es estable, lo que indicaría un efecto pseudo-pasivo que bloquea inicialmente la disolución del recubrimiento. Este efecto puede relacionarse con la respuesta de una película delgada de óxido (5-25 Å) formada espontáneamente sobre la superficie del cromo en contacto con el aire. De acuerdo a estudios previos [9-12], dicha película está compuesta por una parte externa de hidróxidos de cromo no cristalinos con islas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dispersas en la parte interna. Esta región pasiva se extiende hasta altos valores de potencial ( $-803 \text{ mV vs. } E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ), donde se produce un incremento brusco de la corriente relacionado con la ruptura local de la capa de óxido protectora y la formación de picaduras activas en la superficie [13].

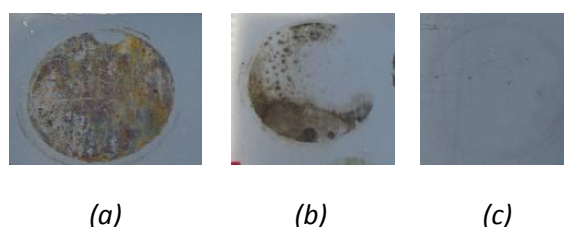
Por otra parte, se observó un *plateau* de corriente en las curvas catódicas correspondientes a los recubrimientos DC y PP-con grietas. Teniendo en cuenta que los experimentos se realizaron en una disolución con cloruros a un pH cercano al neutro, esta densidad de corriente límite podría asociarse a la reacción de reducción de oxígeno (ORR). A potenciales más negativos se aprecia la reacción de evolución de hidrógeno (HER), relacionada con la descarga del agua y caracterizada por una nueva pendiente en la curva de polarización catódica. Sin embargo, la pendiente estimada ( $\sim -170 \text{ mV dec}^{-1}$ ) es superior al valor teórico ( $b_c = -118 \text{ mV dec}^{-1}$ ), lo que probablemente esté relacionado con la inhibición de HER. Por su parte, los depósitos sin grietas dieron lugar a un aumento de la corriente catódica y a una pendiente catódica con un menor valor de Tafel ( $\sim -300 \text{ mV dec}^{-1}$ ) que la observada para los recubrimientos con grietas en su estructura (Tabla 5-2), lo que indica que el proceso catódico no está controlado por transporte de masa. Diferentes investigaciones han demostrado que las capas superficiales de hidróxidos de cromo catalizan la reacción de evolución de hidrógeno debido a una disminución del sobrepotencial de esta reacción, inhibiendo al mismo tiempo otras reacciones paralelas,

## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

incluyendo la reducción de oxígeno, lo que hace que aumente aún más la eficiencia de corriente para HER [14-16]. Teniendo en cuenta la presencia de una capa de hidróxidos de cromo y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la superficie de la muestra PP-sin grietas, se podría asumir que la reacción catódica corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno en lugar de a la reducción de oxígeno, lo que explicaría la despolarización de la rama catódica respecto a las capas con grietas en su estructura. A potenciales más altos, tiene lugar un cambio en la pendiente debido a la reacción de reducción del agua y la forma de la curva coincide con la registrada para los recubrimientos DC y PP-con grietas.

La densidad de corriente de corrosión ( $j_{\text{corr}}$ ) estimada mediante la ecuación de Stern-Geary y que está directamente relacionada con la cinética de deterioro de un material, presentaba un valor de  $3.1 \pm 0.3 \mu\text{A cm}^{-2}$  para los recubrimientos DC y  $3.6 \pm 0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$  para los depósitos PP-con grietas, mientras que las superficies exentas de grietas dieron lugar a valores de densidad de corriente de un orden de magnitud inferior ( $0.4 \pm 0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) (Tabla 5-2).

Los resultados obtenidos mediante las medidas potenciodinámicas permitieron concluir que los recubrimientos PP-sin grietas presentan una densidad de corriente de corrosión inferior debido a un efecto barrera y a la inhibición de la reacción de reducción de oxígeno, lo que se debe a la presencia de una capa de hidróxidos de cromo y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la superficie de dichos recubrimientos. Así, la  $R_p$  y la pendiente de Tafel aumentan, mientras que la pendiente catódica, relacionada con HER, disminuye. El diferente comportamiento predicho para las diferentes muestras estudiadas se confirmó mediante su inspección visual tras los ensayos de polarización anódica. Así, los depósitos DC y PP-con grietas presentaban signos evidentes de corrosión en forma de manchas de óxido en toda la superficie, mientras que no se detectó ninguna alteración a nivel macroscópico de las muestras PP-sin grietas, a excepción de unos pocos puntos de picadura (Figura 5-2).



*Figura 5-2: Aspecto de los recubrimientos (a) DC, (b) PP-con grietas y (c) PP-sin grietas tras el ensayo de polarización anódica*

Las diferencias observadas en el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo caracterizados pueden ser parcialmente atribuidas a su diferente morfología. Por consiguiente, cabría esperar una corrosión acelerada de los depósitos DC y PP-con grietas debido a la penetración de los iones cloruro a través de las grietas presentes en los mismos, las cuales constituyen puntos preferenciales de iniciación de la corrosión [17]. Asimismo, la mayor susceptibilidad de estas superficies al ataque por corrosión respecto a los depósitos exentos de grietas puede atribuirse en parte a la mojabilidad de estas capas. Es habitual encontrar una correlación entre la mojabilidad y el comportamiento frente a la corrosión de los materiales, de forma que las superficies con un carácter más hidrofóbico presentan una mayor resistencia frente a la corrosión en ambientes acuosos [18]. Debido a que la tensión de la interfase líquido-cromo no es fácil de medir directamente, se utilizaron las medidas del ángulo de contacto formado por una gota de una disolución de NaCl 5% en peso para evaluar la mojabilidad de las superficies estudiadas. Los resultados obtenidos (Figura 5-3) indicaron que las diferencias de rugosidad y morfología mencionadas anteriormente daban lugar a valores de ángulo de contacto muy superiores para las superficies exentas de grietas ( $120.0^\circ$ ) en comparación con los depósitos DC ( $81.0^\circ$ ) y PP-con grietas ( $91.3^\circ$ ), lo que está relacionado con su energía superficial [19]. En particular, la energía superficial está relacionada con el ángulo de contacto según la ecuación de Young (5-1):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \vartheta \quad (5-1)$$

donde  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  and  $\gamma_{lv}$  son la energía interfacial sólido-vapor sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente y  $\vartheta$  es el ángulo de contacto de equilibrio.

Como se ha comentado, los resultados obtenidos indican que los recubrimientos PP-sin grietas exhiben ángulos de contacto superiores que los recubrimientos DC y PP-con grietas, es decir, presentan un carácter más hidrofóbico. Teniendo en cuenta que  $\gamma_{lv}$  depende principalmente del líquido utilizado en los experimentos, su valor puede considerarse constante. Por tanto, las diferencias en el ángulo de contacto entre los recubrimientos con y sin grietas se deben a las variaciones en  $\gamma_{sv}$  y  $\gamma_{sl}$ , principalmente atribuidas a las variaciones en las tensiones interfaciales provocadas por las diferencias en la carga eléctrica y la presencia de una capa de óxidos/hidróxidos en la intercara del sólido. Así, en el caso de los recubrimientos PP-sin grietas, la disolución entra en contacto con una capa hidrofóbica de óxidos/hidróxidos de cromo, lo que provoca una disminución de la mojabilidad de la disolución. Además, los iones cloruro de la disolución pueden ser adsorbidos preferencialmente en los defectos del material, lo que puede modificar la intensidad del campo electrostático en la doble capa de la intercara,



## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

promoviendo un aumento de la mojabilidad superficial [20]. Partiendo de los resultados obtenidos en las medidas de ángulo de contacto se pudo confirmar que la capacidad de penetración de los cloruros del medio es superior en el caso de los recubrimientos con grietas en su estructura, por lo que presentan una mayor probabilidad de sufrir fenómenos de corrosión acelerada debido a las celdas de aireación diferencial que pueden formarse en las gotas del medio con el que estén en contacto [21].

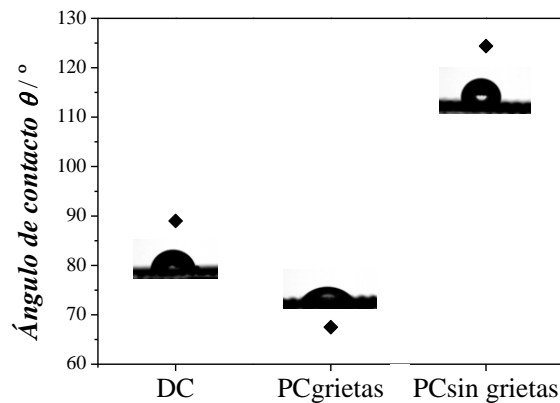


Figura 5-3: Medidas del ángulo de contacto correspondiente a los recubrimientos de cromo estudiados

### 5.1.2 Técnicas de corriente alterna: espectroscopia de impedancia electroquímica

Con objeto de obtener una visión completa de los fenómenos que tienen lugar en el proceso de corrosión de los recubrimientos de cromo estudiados, se utilizó el método de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en la caracterización de los mismos.

En la Figura 5-4 se muestran los resultados obtenidos en las medidas de EIS en el potencial de circuito abierto inmediatamente después de introducir las muestras de cromo en la disolución de ensayo. Los diagramas de Nyquist y de Bode permitieron diferenciar dos constantes de tiempo, de forma que la primera constante a altas frecuencias se puede relacionar con el comportamiento de la intercara electrolito/recubrimiento para los depósitos con grietas y de la intercara electrolito/capa de óxido para los recubrimientos sin grietas. Por otra parte, la segunda constante de tiempo a bajas frecuencias corresponde a la intercara electrolito/sustrato. Además, en el diagrama de Bode se observó que el ángulo de fase no alcanzaba el cero a altas frecuencias, valor que se alcanzaría si se tratara de un comportamiento puramente resistivo [22], lo que sugiere la presencia de defectos o puntos débiles en la capa pasiva de las superficies estudiadas.

La comparación de las medidas de EIS de los tres tipos de recubrimientos estudiados a  $t=0$  h (Figura 5-4) permitió observar un semicírculo con un mayor diámetro en el digrama de Nyquist y un valor más alto del módulo  $Z$  para el depósito exento de grietas, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión en comparación con los recubrimientos con grietas en su estructura. Asimismo, se observó un desplazamiento de las dos constantes de tiempo mencionadas anteriormente a frecuencias más bajas para los recubrimientos sin grietas, lo que indicaría reacciones de corrosión más lentas para estas muestras.

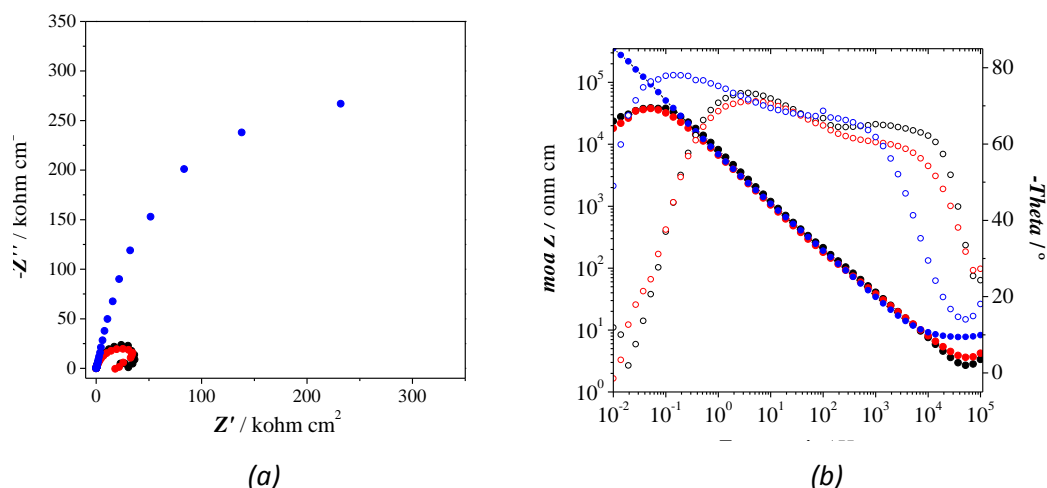


Figura 5-4: Diagramas de (a) Nyquist y de (b) Bode a  $t=0$ h para los recubrimientos (●) DC, (○) PP-con grietas y (●) PP-sin grietas

Los resultados obtenidos en el estudio de la evolución de las medidas de EIS con el tiempo de inmersión de las muestras en el medio corrosivo se han representado en la Figura 5-5. Estas gráficas comparativas permitieron corroborar que el proceso de corrosión de las muestras DC y PP-con grietas comenzaba en el momento en el que se exponían dichas superficies a la disolución de NaCl. Así, el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist y el módulo  $Z$  de estas muestras se redujo considerablemente tras los primeros 30 min de exposición al medio corrosivo, siendo esta reducción más pronunciada a medida que avanzaba el tiempo de inmersión, lo que sugiere una interfase electroquímicamente activa. Además, se detectó una disminución y un desplazamiento hacia frecuencias considerablemente más altas del ángulo de fase correspondiente a la primera constante de tiempo a medida que avanzaba el ensayo para dichos recubrimientos. Estos cambios con el tiempo de exposición podrían asociarse con una corrosión más severa en el interior de los defectos y grietas presentes en los mismos. Por el contrario, estos parámetros no registraron cambios importantes en el caso de los recubrimientos de cromo exentos de grietas, indicando un mejor comportamiento frente a la corrosión de estas capas con el tiempo de inmersión.

5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

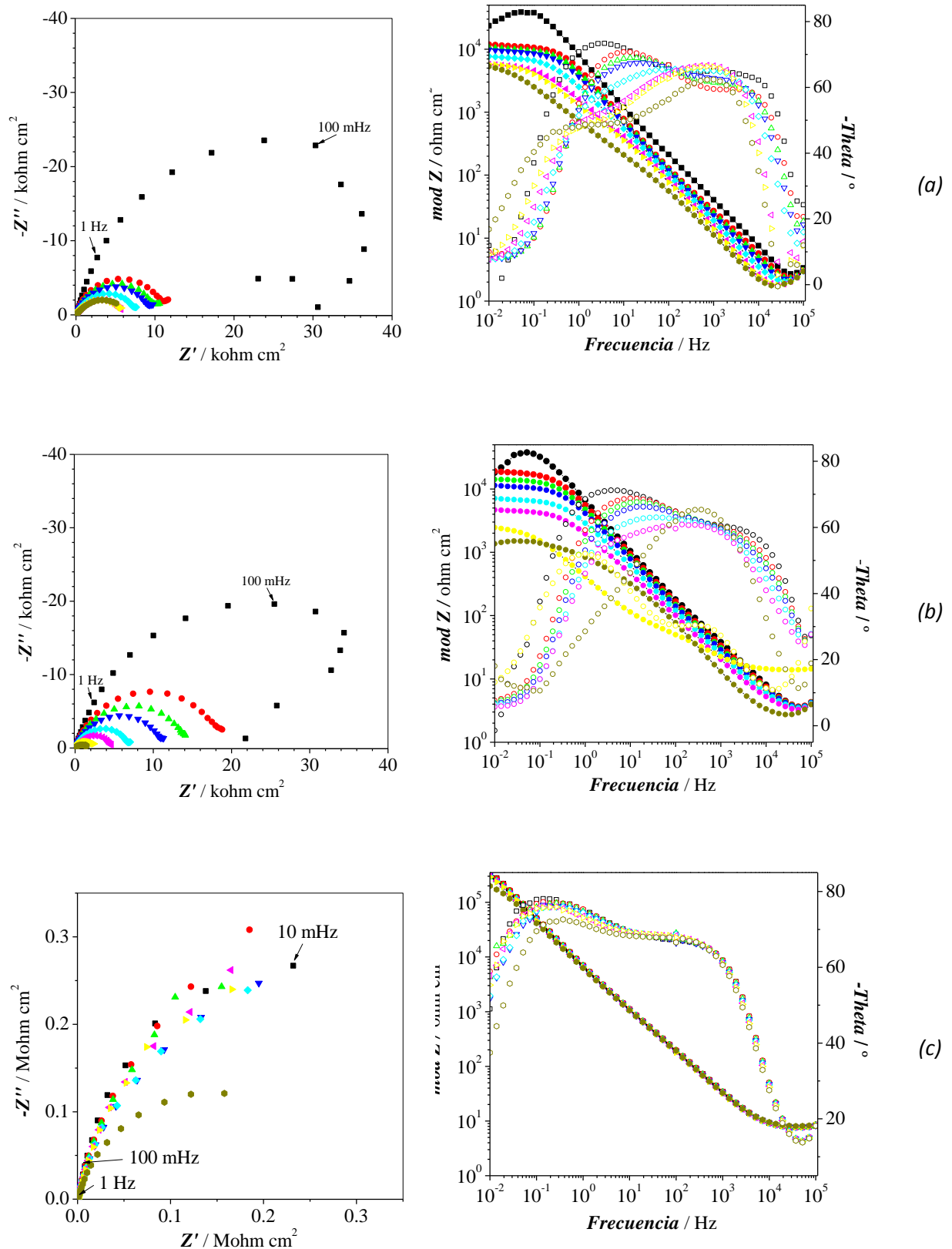


Figura 5-5: Diagramas de Nyquist y Bode tras (■) 0, (●) 0.5, (▲) 1, (▼) 1.5, (◆) 3, (◆) 6 (◆) 9 y (◆) 24 h de inmersión en NaCl 5% en peso para los recubrimientos de cromo (a) DC, (b) PP-con grietas y (c) PP-sin grietas

Estas observaciones coinciden con las conclusiones obtenidas en el estudio realizado mediante las curvas de polarización y confirman que los recubrimientos PP-sin grietas ofrecen un efecto barrera superior, atribuible a una mayor compactación de su estructura y a la presencia de una capa uniforme de óxidos/hidróxidos de cromo.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito como el circuito eléctrico en sí mismo deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales. Teniendo esto en cuenta, en el presente estudio se propusieron y analizaron diferentes circuitos equivalentes para ajustar los datos experimentales y se seleccionó el circuito mostrado en la Figura 5-6 debido a que fue el que mejor describía la evolución de los datos de impedancia correspondientes a los sistemas estudiados.

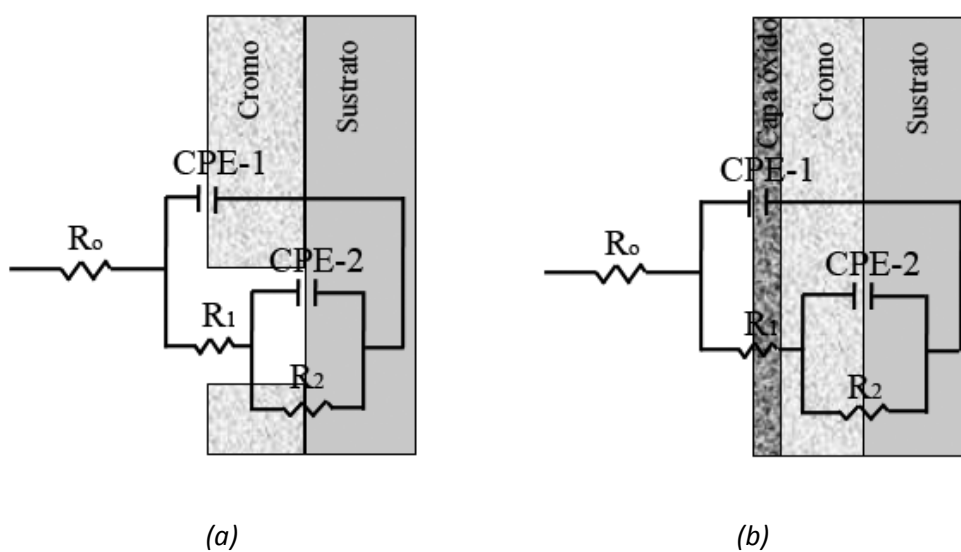


Figura 5-6: Figura esquemática de las intercaras del electrolito, capa de óxido, recubrimiento y sustrato de las muestras (a) DC y PP-con grietas y (b) PP-sin grietas y el correspondiente circuito equivalente propuesto para la simulación de los datos experimentales

Con objeto de tener en cuenta la respuesta no ideal de la frecuencia y conseguir un mayor ajuste de los datos, se emplearon elementos de fase constante (CPE) en el circuito equivalente, en lugar de componentes capacitivos ( $C_i$ ) [23]. La respuesta capacitiva no ideal del sistema puede deberse a la reactividad de la superficie, la heterogeneidad superficial, la rugosidad o geometría fractal, la porosidad del electrodo y a las distribuciones de corriente y

## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

potencial asociadas con la geometría del electrodo [24]. La impedancia *CPE* ( $Z_{CPE}$ ) puede definirse mediante la ecuación (5-2).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(j\omega)^\alpha} \quad (5-2)$$

donde  $Y$  es la constante de admitancia del *CPE* independiente de la frecuencia  $f$ ,  $j$  es un número imaginario ( $j=(-1)^{1/2}$ ),  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ ) y  $\alpha$  es un parámetro que mide la desviación de la intercara respecto a un condensador ideal ( $0<\alpha<1$ ).

El *software* Zview empleado en este estudio utiliza dos parámetros para definir los *CPE* (ecuación 5-6): *CPE-T* indica el valor de la capacitancia del elemento *CPE*, mientras que *CPE-P* está relacionado con  $\alpha$  y da cuenta de la desviación del semicírculo comprimido respecto a uno ideal [25].

$$CPE=T^{-1} (j2\pi f)^{-P} \quad (5-3)$$

Aunque el circuito equivalente propuesto ha sido el mismo para todos los recubrimientos estudiados, el significado físico de los parámetros implicados en el mismo es diferente para las muestras que presentan grietas en su estructura (Figura 5-6a) respecto a las que no las presentan (Figura 5-6b). En todos los casos  $R_0$  es la impedancia a altas frecuencias y se asocia con la resistencia del electrolito. En el caso de las muestras DC y PP-con grietas, *CPE-1* representa la capacidad de la doble capa correspondiente al recubrimiento de cromo,  $R_1$  corresponde a la resistencia del recubrimiento y la resistencia del electrolito en los poros y regiones no cubiertas, *CPE-2* constituye la capacitancia redox y  $R_2$  representa la resistencia a la transferencia de carga del proceso de corrosión que tiene lugar en el sustrato. Respecto a la muestra PP-sin grietas, *CPE-1* da cuenta de la contribución dieléctrica de la capa de óxidos/hidróxidos de cromo,  $R_1$  corresponde a la resistencia de dicha capa pasiva, *CPE-2* representa la capacidad de la doble capa y  $R_2$  constituye la resistencia a la transferencia de carga del proceso de corrosión a través de la capa de cromo. La función de impedancia descrita por el circuito equivalente viene dada por la ecuación (5-4).

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{(j\omega R_1 C_1)^{\alpha_1} + \frac{R_1(1 + j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}}{R_1(1 + (j\omega R_2 C_2)^{\alpha_2} + R_2)}} \quad (5-4)$$

La simulación del circuito equivalente propuesto mostró un buen ajuste entre los datos experimentales y teóricos, siendo la desviación estándar de  $\chi^2 \leq 5 \times 10^{-3}$ .

En la Figura 5-7 se han representado gráficamente los valores de los parámetros  $R_1$ ,  $CPE-1$ ,  $R_2$  y  $CPE-2$  obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales. El comportamiento dinámico de los procesos que tienen lugar en las intercara de las muestras DC y PP-con grietas puede verse reflejado en los cambios registrados en los valores de los parámetros asociados con dichos procesos. En este sentido, se observó una disminución del valor de  $R_2$  con el tiempo de exposición de las muestras con grietas, lo que indica una reducción de la resistencia a la transferencia de carga, es decir, un aumento del proceso redox en el sustrato con el tiempo. Además, en dichos recubrimientos la capacitancia redox,  $CPE-2$ , aumentó con el tiempo de inmersión en NaCl, presumiblemente debido a un aumento de la superficie implicada en la reacción electroquímica y a una mayor extensión de la corrosión en el interior de los defectos y las grietas de su estructura. Por otra parte, el valor de  $CPE-1-P$  en estas muestras era mayor que 0.5, lo que implica una respuesta capacitiva de la intercara electrolito/recubrimiento. El valor de este parámetro era superior a 0.7 en los depósitos PP-sin grietas, lo que indicaría una mayor proximidad de la intercara a un condensador ideal.

El incremento del valor de  $R_1$  y  $CPE-1$  durante las primeras 6-7 h de inmersión puede atribuirse a la acumulación de productos de corrosión en las grietas de los depósitos DC y PP-con grietas. Estos productos pueden actuar parcialmente como una barrera, bloqueando la penetración de los iones cloruro hacia el sustrato. A mayores tiempos de exposición se produjo una disminución de los valores de dichos parámetros, probablemente como consecuencia de la propagación de parte de estos productos de corrosión hacia el electrolito, contribuyendo a la disminución de las propiedades resistivas y capacitivas de los recubrimientos.

En el caso de los recubrimientos PP-sin grietas, se observaron valores prácticamente constantes de  $CPE-2$  con el tiempo, lo que indica que la capacitancia redox de estos depósitos permaneció prácticamente inalterada. Además, el valor del elemento de fase constante a bajas frecuencias ( $CPE-2$ ) era inferior para estos depósitos, lo que representaría una menor extensión de la corrosión. Se observó una disminución de la resistencia  $R_2$  con el tiempo de exposición, aunque en todos los casos, los valores de  $R_2$  eran considerablemente superiores a los presentados por los depósitos con grietas en su estructura, indicando una menor velocidad de degradación y una mayor resistencia a la corrosión de los recubrimientos PP-sin grietas. Por otra parte,  $R_1$  y  $CPE-1$  aumentaron ligeramente con el tiempo, lo que puede relacionarse con un aumento del espesor de la capa de óxidos e hidróxidos de cromo en la superficie de la muestra PP-sin grietas.

## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

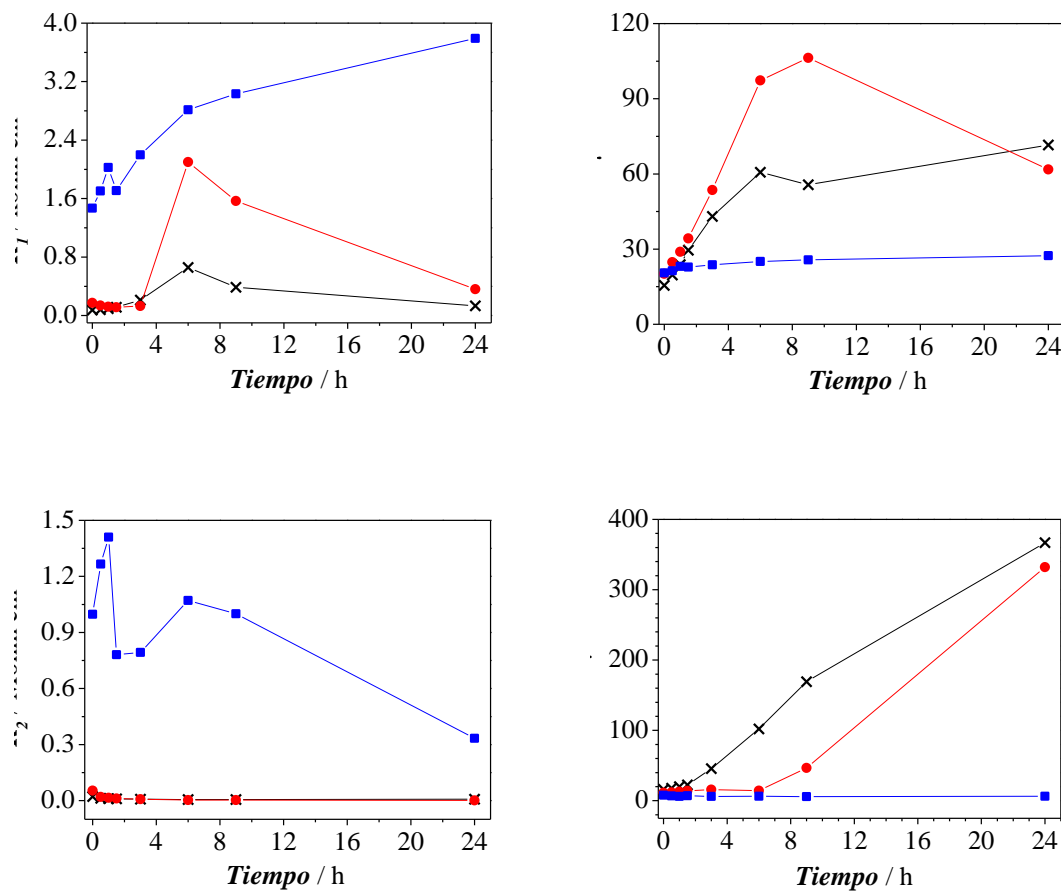


Figura 5-7: Evolución de los parámetros  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $CPE1$  y  $CPE2$  con el tiempo de inmersión en NaCl 5% en peso para las muestras (x) DC, (●) PP-con grietas y (■) PP-sin grietas

Los resultados obtenidos mediante las medidas de EIS a tiempo cero permitieron concluir un comportamiento frente a la corrosión superior de los recubrimientos de cromo PP-sin grietas en un medio con cloruros, presentando una mayor resistencia a la transferencia de carga, una menor velocidad de corrosión y una menor superficie de sustrato implicada en las reacciones redox. Asimismo, se comprobó que dichos recubrimientos mantenían con el tiempo de inmersión un mejor comportamiento frente a la corrosión que los depósitos con grietas en su estructura. Teniendo en cuenta las observaciones realizadas en los diagramas de impedancia, la diferente respuesta de las muestras estudiadas frente a la corrosión puede atribuirse principalmente a la penetrabilidad de los iones cloruro hacia el sustrato, lo que está marcadamente influenciado por la presencia de una capa barrera de óxido, la ausencia de grietas (Figura 5-2) y la menor mojabilidad de las superficies PP-sin grietas (Figura 5-3).

## 5.2 Caracterización química y morfológica de la corrosión de los depósitos de cromo

### 5.2.1 Caracterización morfológica de la corrosión de los depósitos de cromo

Con objeto de profundizar en el estudio del fenómeno de corrosión que tiene lugar en los recubrimientos de cromo, se realizó un ensayo de inmersión de los depósitos en una disolución de NaCl 5% en peso durante 24 h, sin aplicar ningún tipo de polarización. Se analizó la evolución de las superficies estudiadas con el tiempo de inmersión, así como la concentración metálica en la disolución tras la finalización del ensayo.

En la Figura 5-10 se muestran las imágenes del aspecto de las superficies ensayadas en función del tiempo de inmersión, obtenidas mediante una cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD).

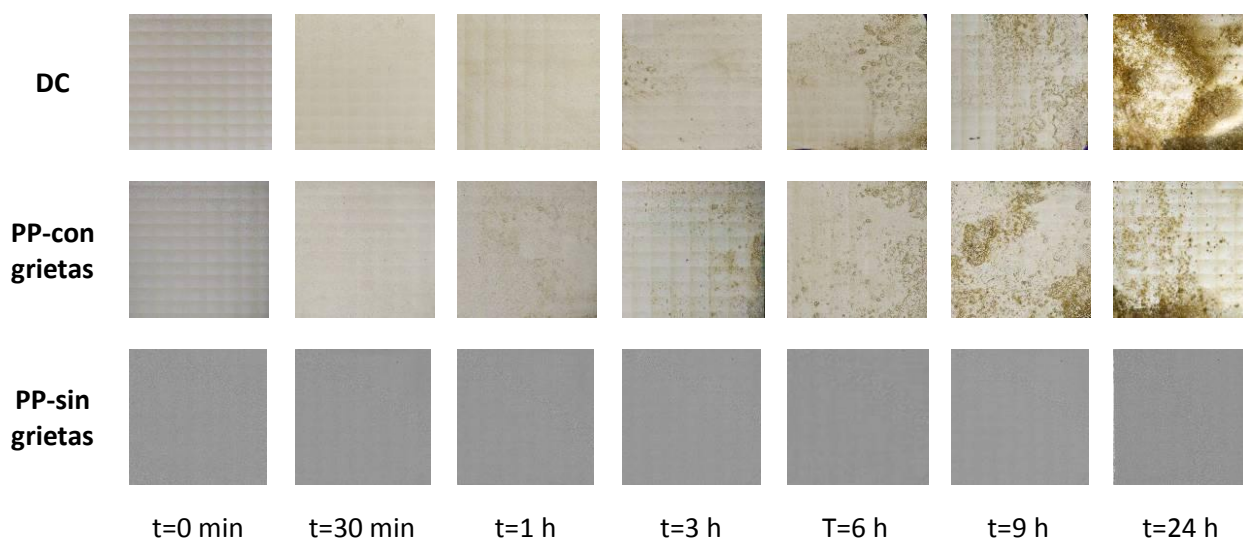


Figura 5-8: Imágenes de las superficies de cromo a diferentes tiempos de inmersión obtenidas mediante una cámara CCD

Estas imágenes se analizaron mediante técnicas de tratamiento de imágenes que permiten llevar a cabo un análisis simultáneo de la información textural y espectral de imágenes bidimensionales e imágenes digitales RGB [26]. Con el objetivo de detectar y cuantificar defectos en una imagen, estas técnicas se basan en el análisis estadístico multivariable del resultado de la proyección de las imágenes consideradas defectuosas (con corrosión) sobre un modelo formado por una imagen (o imágenes) sin defectos (sin corrosión). En este estudio se consideró como imagen no defectuosa la imagen de los recubrimientos antes de la realización del ensayo y sobre ella se proyectaron las imágenes de los recubrimientos inmersos en la disolución de NaCl durante diferentes periodos de tiempo. Se recortaron las imágenes originales para eliminar el fondo y se comprimieron mediante el algoritmo *Discrete Wavelet*



## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

*Transform (DWT)* debido a su gran tamaño. Únicamente se utilizó el canal rojo de la imagen original RGB. El resultado de la proyección es una imagen binaria en la cual los píxeles defectuosos quedan significativamente diferenciados del resto. El porcentaje de defecto se calculó computando el número de píxeles defectuosos del total de píxeles de las imágenes comprimidas. En la Figura 5-9 se muestra un ejemplo de la aplicación de la metodología empleada en el análisis de todas las imágenes de la Figura 5-8.

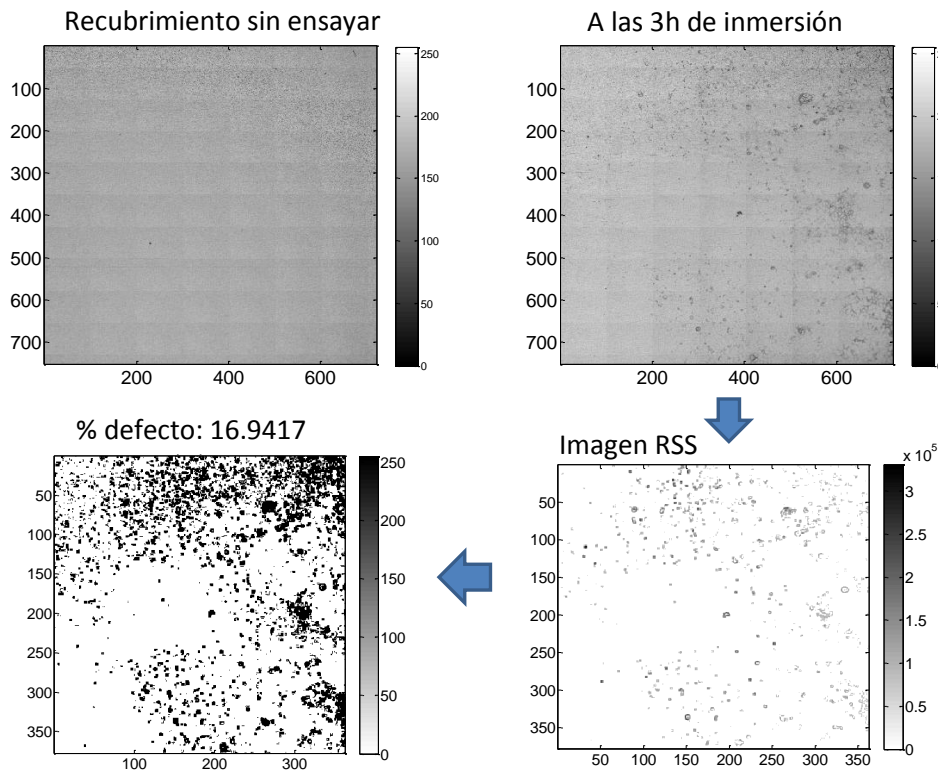


Figura 5-9: Esquema del análisis de imagen realizado para el recubrimiento de cromo PP-con grietas tras 3 h de inmersión en NaCl 5% en peso

En la Figura 5-10 se muestra la evolución del porcentaje de superficie atacada por corrosión con el tiempo de inmersión, estimado mediante análisis de imagen. Los resultados obtenidos demostraron que los recubrimientos DC y PP-con grietas daban lugar a productos de corrosión al poco tiempo de iniciar el ensayo, de forma que tras una hora de inmersión, aproximadamente un 20% de su superficie estaba corroída. Asimismo, se puede observar que el área atacada a las 24 h de ensayo llegaba a alcanzar hasta un 80% de la superficie estudiada. Por el contrario, los recubrimientos exentos de grietas no mostraron ningún tipo de alteración en su aspecto detectable a escala macroscópica durante las 24 h de ensayo. El pequeño porcentaje de corrosión detectado para estos recubrimientos mediante el análisis de imagen puede considerarse despreciable, incluido en el error asociado al método empleado,

especialmente teniendo en cuenta que para cada tiempo de inmersión analizado se utilizó una muestra diferente.

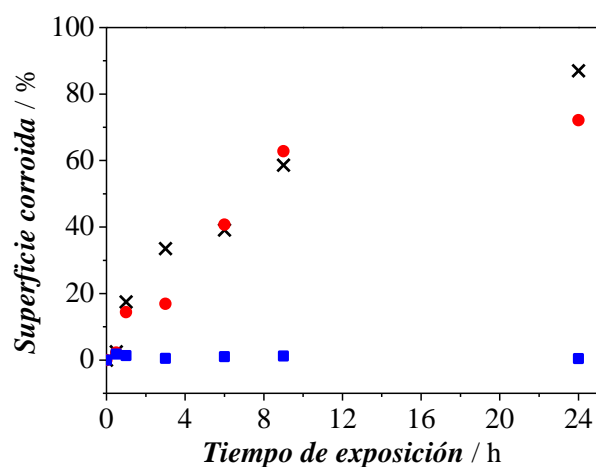


Figura 5-10: Evolución con el tiempo de inmersión de la extensión de la corrosión en las superficies de cromo (x) DC, (●) PP-con grietas y (■) PP-sin grietas

Se realizó un estudio más detallado de la morfología de los recubrimientos de cromo tras el ensayo de inmersión en NaCl mediante FE-SEM (Figura 5-11). Tras 24 h de inmersión en NaCl, la topografía de las superficies PP-sin grietas permaneció inalterada, mientras que se observaron algunos cambios en los recubrimientos DC y PP-con grietas. Así, las micrografías superficiales mostraron cristales escarpados en el interior de las grietas de los recubrimientos DC y PP-con grietas, que sobresalen y se propagan hacia las zonas circundantes. El análisis composicional de las zonas con corrosión realizado mediante EDX reveló la presencia de óxidos de hierro, probablemente originados por la mayor velocidad de disolución del sustrato de acero a través de las grietas en comparación con los recubrimientos de cromo. Estas observaciones corroboran las conclusiones obtenidas a partir de los resultados de las medidas electroquímicas descritas anteriormente.

## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

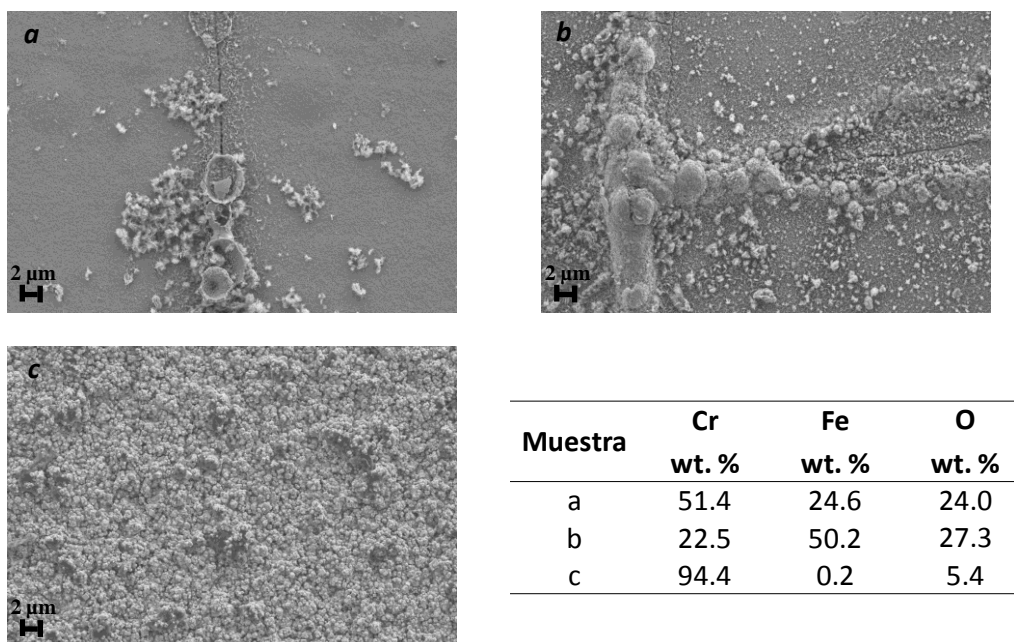


Figura 5-11: Morfología de las superficies de cromo caracterizadas mediante FE-SEM tras 24 h de inmersión en NaCl y su composición porcentual en peso en las grietas analizada mediante EDX para las muestras (a) DC, (b) PP-con grietas y (c) PP-sin grietas

### 5.2.2 Estudio de la disolución de cationes metálicos de las superficies de cromo

Con objeto de completar el estudio realizado sobre la evolución de la corrosión en las superficies de cromo, se llevó a cabo un análisis de la disolución metálica que tenía lugar en el medio corrosivo utilizado en el ensayo. Para ello se midió la concentración de los cationes metálicos liberados desde las muestras a la disolución de ensayo. La Tabla 5-3 recoge las concentraciones de cromo y hierro en la disolución de NaCl tras 24 h de ensayo, medidas mediante ICP-OES.

Aunque los resultados indican una baja disolución de iones de cromo para las muestras DC y PP-con grietas, ésta es superior al nivel de disolución observado en la muestra PP-sin grietas. En este último caso la concentración de Cr se encontraba por debajo del límite de detección del equipo. Por otra parte, se observó un aumento importante de la concentración de hierro disuelto tras 24 h de inmersión de las muestras DC y PP-con grietas en la disolución de NaCl, mientras que este parámetro se mantuvo en niveles muy bajos en el caso de la muestra PP-sin grietas.

Tabla 5-3: Concentración de Cr y Fe en la disolución de NaCl tras 24 h de ensayo

Muestra	Cr / mg L <sup>-1</sup>	Fe / mg L <sup>-1</sup>
DC	0.09	6.50
PP con grietas	0.01	5.30
PP sin grietas	Inferior al límite de detección	0.10

El análisis ICP-OES del medio corrosivo demostró nuevamente una superior resistencia a la corrosión de los recubrimientos exentos de grietas. Asimismo, los resultados obtenidos permitieron demostrar que la corrosión de los recubrimientos estudiados se debe fundamentalmente a la disolución del sustrato a través de las grietas presentes en su estructura más que a la disolución de la capa de cromo en sí misma.

### 5.3 Conclusiones

Las conclusiones más destacadas de este capítulo son las siguientes:

- Se ha comprobado que los recubrimientos de cromo muestran una alta sensibilidad a los cloruros, presentando una elevada velocidad de corrosión en dicho medio.
- Los recubrimientos DC y PP-con grietas presentan una corrosión uniforme, mientras que los recubrimientos exentos de grietas dan lugar a un mecanismo de corrosión localizada.
- Los recubrimientos de cromo sin grietas en su estructura presentan una menor velocidad de corrosión, debido a un efecto barrera. Así, la  $R_p$  y la pendiente anódica de Tafel de este recubrimiento es mayor y su  $j_{corr}$  es inferior que las presentadas por los depósitos DC y PP-con grietas. Además, la rama catódica obtenida para el depósito sin grietas está despolarizada y su pendiente es inferior, lo que se relaciona con la reacción de evolución de hidrógeno en lugar de la reacción de reducción de oxígeno, promovida por la capa de hidróxidos y óxidos de cromo en su superficie.
- Mediante la realización de medidas de EIS se ha corroborado una mayor resistencia frente a la corrosión de los recubrimientos exentos de grietas. Estos recubrimientos presentan un mayor diámetro del semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist y un mayor módulo Z en los diagramas de Bode respecto a los recubrimientos con grietas.

## 5. Comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de cromo

Asimismo, se ha demostrado, mediante la medida cuantitativa de los parámetros de resistencia y capacitancia, que esta mayor resistencia de los recubrimientos PP-sin grietas se mantiene con el tiempo de inmersión.

- Las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de los recubrimientos de cromo seleccionados para este estudio muestran un mejor comportamiento frente a la corrosión de los depósitos PP-sin grietas, lo que se relaciona con su rugosidad, morfología, mojabilidad y, sobre todo, con la ausencia de grietas en su estructura y la presencia de una capa de óxidos/hidróxidos de cromo en la superficie.
- Se ha demostrado que, a largos tiempos de inmersión, la corrosión en un medio con cloruros se propaga extensamente en las superficies agrietadas, mientras que se produce un debilitamiento de la capacidad protectora de los recubrimientos exentos de grietas.
- Los recubrimientos de cromo con grietas en su estructura presentan óxidos de hierro en su superficie y dan lugar a un aumento de la concentración de hierro en la disolución de ensayo tras su inmersión en NaCl. Por el contrario, los depósitos sin grietas prácticamente no sufren cambios tras 24 h de inmersión en la disolución de ensayo.
- Se ha demostrado que el proceso de corrosión de los recubrimientos de cromo no está relacionado con el ataque o la disolución de dicho metal, sino que se debe a la penetración de los iones cloruro a través de las grietas y defectos presentes en su estructura hacia el sustrato, provocando la disolución y oxidación del mismo, lo que hace que estos recubrimientos sean muy susceptibles al medio corrosivo estudiado.

### Referencias bibliográficas

- 1 R. Weiner, A. Walmsley, "Chromium Plating", Finishing Publications, Teddington (Reino Unido), 1980
- 2 M.R. Saghi Beyragh, S.K. Asl, S. Norouzi, Surface and Coatings Technology 205 (2010) 2605
- 3 C. Hnetinka, A. Gardner, D. Beckett, Products Finishing Magazine February (2011)
- 4 S. Surviliene, V.Jasulaitiene, A. Lisowska-Oleksiak, V.A. Safonov, Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005) 9
- 5 D.M. Drazic, J.P. Popic, Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia 23 (2004) 93
- 6 C. A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, Corrosion Science 48 (2006) 460
- 7 S. Mohan, R.M. Krishnan, N.G. Renganathan, S. Raman, B. Ganes Kesari, H. Latha, Transactions of The Institute of Metal Finishing 81 (2003) 172
- 8 P. Lima-Neto, Electrochimica Acta 51 (2006) 4928
- 9 C. B. Nielsen, P. Leisner, A. Horsewell, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 141
- 10 V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, Journal of Electrochemical Society 141 (1994) 3016
- 11 T.P. Moffat, R.M. Latanision, Journal of Electrochemical Society 139 (1992) 1869
- 12 P.A.W. Lansdell, J.P.G. Farr, Transactions of the Institute of Metal Finishing 82 (2004) 105
- 13 G. S. Frankel, Pitting Corrosion, in Metals Handbook, Vol 13A, S. D. Cramer and B. S. Covino, Jr., eds, ASM International, 2003
- 14 G. Lindbergh, D. Simonsson, Journal of Electrochemical Society 37 (1990) 3094
- 15 J. Gustavsson, In-situ activated hydrogen evolution from pH-neutral electrolytes, Applied Electrochemistry School of Chemical Science and Engineering, Kungliga Tekniska Högskolan (2012)
- 16 G.T. Burstein, M.A. Kearns, J. Woodward, Nature 301 (1983) 692
- 17 O.M. Jensen, P.F. Hansen, A.M. Coats, F.P. Glasser, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1497
- 18 O. Teschke, M.U. Kleinke, F. Galembeck, Journal of Electrochemical Society 135 (1988) 2188
- 19 Y. Yuan, T. Randall Lee, "Contact Angle and Wetting Properties", in "Surface Science Techniques", G. Bracco, B. Holst, Alemania, 2013, p. 4-5.

20 R. Wang, *Materials Transactions* 51 (2010) 359

21 D. Landolt, "Corrosion and surface chemistry of metals", EPFL Press, first edition, Suiza, 2007, p. 138-142

22 C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 335

23 H. Fricke, *Philosophical Magazine*. 14 (1932) 310

24 J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1473–1479

25 X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang, S. Dong, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1829

26 J.M.Prats-Montalbán, A. Ferrer, *Journal of Chemometrics* 21 (2007) 10

6. Aplicación de un proceso de electrodeposición por pulsos a un proceso industrial de cromado duro





## 6 APLICACIÓN DE UN PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN POR PULSOS A UN PROCESO INDUSTRIAL DE CROMADO DURO

### 6.1 Introducción

La empresa IkanKronitek, S.L. posee una larga experiencia en el cromado duro y el rectificado de piezas, siendo una de las mayores empresas de España dedicadas a tal actividad. IkanKronitek, S.L. posee una cartera de clientes pertenecientes a sectores muy diversos como automoción, construcciones mecánicas, electrodomésticos, hidráulica y máquina herramienta.

A pesar de la larga trayectoria y avalada experiencia de IkanKronitek, S.L. en el cromado duro de diferentes piezas y componentes para sectores muy exigentes, los recubrimientos desarrollados en la empresa presentan limitaciones importantes en lo referente a la resistencia a la corrosión. Existen determinadas aplicaciones en las que los componentes están a la intemperie, en ambientes corrosivos, donde el cromo no puede ofrecer la protección frente a la corrosión requerida, como es el caso de elementos utilizados en la base de colectores termosolares (Figura 6-1). Estas piezas son casquillos que van ensamblados sobre la base de una estructura metálica que actúa como sistema seguidor de los colectores termosolares. Este dispositivo hace girar unos reflectores alrededor de un eje, siguiendo el movimiento del sol. Debido a las dimensiones y al peso de los colectores, así como al continuo movimiento de los mismos con el sol, la estructura que actúa como soporte está sometida a un desgaste continuo, por lo que los elementos que la componen deben ofrecer unas excelentes propiedades mecánicas y tribológicas con la finalidad de garantizar en todo momento una precisión posicional del dispositivo. Por otra parte, todo el conjunto está a la intemperie y por tanto es muy susceptible a sufrir fenómenos de corrosión, lo que implica una pérdida de sus propiedades funcionales y una reducción de su vida en servicio.



(a)



(b)

*Figura 6-1: Imagen de (a) un casquillo de giro y (b) un parque termosolar*

En este sentido, el desarrollo de recubrimientos de cromo con una mayor resistencia frente a la corrosión que los obtenidos actualmente, manteniendo sus características mecánicas y tribológicas, permitiría a la empresa solventar los problemas detectados en la respuesta en servicio de estos casquillos y, en consecuencia, mejorar su posicionamiento en el sector termosolar, donde el mercado objetivo es grande debido a la proliferación en los últimos años de colectores solares en toda Europa. Asimismo, el hecho de disponer de un proceso de cromado que ofrezca una mayor capacidad protectora y, por tanto, de mayor calidad y durabilidad, permitiría a IkanKronitek, S.L. ampliar su cartera de clientes a otros sectores novedosos para la empresa.

Partiendo del conocimiento y la experiencia adquiridos previamente sobre las características estructurales y físicas de los recubrimientos de cromo y teniendo en cuenta que IkanKronitek, S.L. dispone de un rectificador capaz de modular la corriente, se abordó este trabajo, contemplando los siguientes aspectos:

- Optimización de un proceso de cromado industrial mediante el empleo de estrategias quimiométricas adecuadas para esta escala.

- Evaluación y validación de la electrodeposición mediante pulsos de corriente como método para mejorar las propiedades de los recubrimientos de cromo duro sobre piezas reales en un proceso industrial.
- Obtención de recubrimientos de cromo a escala industrial con una mayor resistencia a la corrosión que la ofrecida por los actuales mediante la aplicación de un proceso de electrodeposición por pulsos de corriente.
- Estudio del efecto de la electrodeposición mediante pulsos de corriente sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo duro obtenidos.

### 6.2 Estudio en planta industrial

#### 6.2.1 Obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos se aplicaron en una cuba con un volumen de baño de 9500 L utilizada habitualmente en el cromado de piezas en IkanKronitek, S.L. (Figura 6-2).



*Figura 6-2: Imágenes de las instalaciones de IkanKronitek y detalle de la cuba utilizada en el estudio*

Teniendo en cuenta el elevado coste de los componentes utilizados en los colectores termosolares, los prototipos que se utilizaron para el estudio fueron casquillos de acero de características geométricas similares pero con un área menor ( $2.8 \text{ dm}^2$ ). Tal y como se ha explicado en el capítulo 3 de la presente tesis, por cada secuencia se bañaron 21 muestras colocadas alrededor de un vástago central atornillado a un bastidor que, a su vez, se atornilló a la barra catódica de la cuba. Con objeto de obtener resultados reproducibles, se utilizaron las 10 muestras centrales en la caracterización de los recubrimientos de cromo, descartando las situadas en los bordes. Por otra parte, el volumen del baño y las limitaciones del rectificador

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

obligaron a aumentar el área catódica a 22 dm<sup>2</sup> totales para que el error de lectura fuese el mínimo y se pudiese trabajar en unas condiciones adecuadas.

Tal y como se ha descrito en el capítulo 3, la secuencia de proceso empleada constó de 6 etapas que incluían un desengrase de los prototipos, aclarado, activación de la superficie mediante ataque anódico, electrodeposición de cromo, aclarado e inmersión en taladrina como antioxidante durante el almacenado.

### 6.2.2 Definición de las secuencias experimentales

En el estudio realizado anteriormente a escala de laboratorio se habían utilizado secuencias de pulsos bipolares por su mayor versatilidad, por la influencia de la corriente anódica sobre el cromo y por representar un sistema complejo adecuado para evaluar la aplicabilidad de las herramientas quimiométricas en procesos de electrodeposición con muchas variables. Sin embargo, la extrapolación de las condiciones experimentales utilizadas a escala de laboratorio a nivel industrial no suele ser directa, sino que requiere realizar ajustes y optimizar muchos parámetros. Además, los rectificadores utilizados en la industria no presentan la misma precisión ni las capacidades que ofrece un potencióstato y tienen una serie de limitaciones que es necesario tener en cuenta y solventar a la hora de implantar un nuevo proceso de electrodeposición.

En el caso de IkanKronitek, S.L., la empresa dispone de un rectificador capaz de invertir la corriente, pero con tiempos muy superiores a los empleados en las secuencias de pulso estudiadas en los capítulos 4 y 5 ( $t_a \geq 1$  min), por lo que se decidió trabajar con secuencias de pulsos unipolares. El dominio experimental de cada parámetro de pulso se seleccionó a partir de la experiencia adquirida previamente (capítulo 4) con las secuencias de pulsos bipolares y de valores descritos en bibliografía [1-3].

- $-j_c$ : 30 - 60 A dm<sup>2</sup>
- $t_c$ : 10 - 30 ms
- $t_{off}$ : 10 - 30 ms

La activación de la superficie de acero se realizó aplicando una rampa de corriente de 10 segundos hasta llegar a una densidad de corriente anódica de 35 A dm<sup>-2</sup> que se aplicó durante 150 s. Tras una rampa de 45 segundos se llevó a cabo la electrodeposición de cromo aplicando la secuencia de pulsos correspondiente (Figura 6-3).

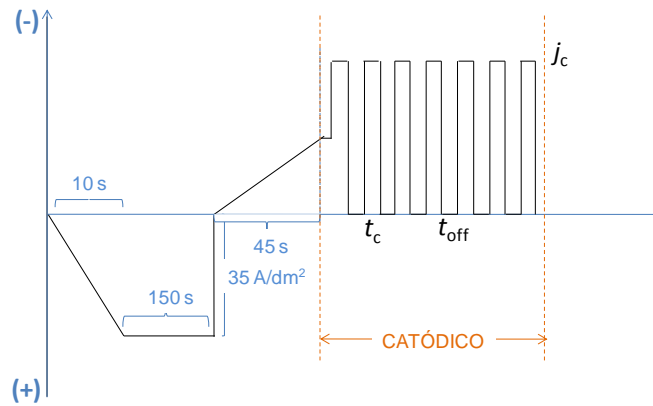


Figura 6-3: Esquema de la secuencia genérica aplicada en la cuba de cromo

Los experimentos se llevaron a cabo en una cuba en funcionamiento continuo en la empresa, por lo que su realización suponía una parada de la producción, con los consecuentes trastornos de planificación y pérdidas económicas que ello implica. En este contexto, el número de experiencias debía ser reducido al mínimo, por lo que fue necesario buscar una estrategia adecuada a la hora de diseñar los ensayos a realizar. Debido a esta limitación en el número de experimentos y al hecho de que las condiciones experimentales no están tan controladas como en el laboratorio, se decidió utilizar el Método Taguchi en el diseño de las secuencias de pulso, el cual está más orientado a la mejora y optimización de procesos industriales. Asimismo, teniendo en cuenta que se conocían los procesos fundamentales del sistema en estudio y que la robustez y consistencia del resultado era muy importante, se consideró que este método era más apropiado que el diseño de experimentos clásico.

El enfoque y las técnicas de Ingeniería de Calidad conocidos como Métodos de Taguchi es una tecnología para predecir y prevenir problemas de calidad desde las etapas tempranas del desarrollo y diseño del producto, incluyendo los problemas asociados con las funciones del producto, contaminación y otros costes derivados después de la fabricación y puesta en el mercado. Los Métodos Taguchi incluyen prácticas como la ingeniería de calidad, el diseño experimental, el análisis de datos financieros, el sistema de evaluación divisional o el reconocimiento de patrones y constituyen una herramienta que dispone la industria en la actualidad para hacer frente a la necesidad de mejorar la calidad y reducir el coste de sus productos [4].

Teniendo en cuenta que se partía de tres variables experimentales y se deseaba conocer las interacciones presentes entre las mismas se utilizó un arreglo ortogonal  $L_8(2^7)$  para definir las secuencias experimentales (Tabla 6-1). Los símbolos (-) y (+) señalan el nivel bajo y alto de cada factor respectivamente. Además de las secuencias de pulso contempladas en la Tabla 6-1, se

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

obtuvieron recubrimientos mediante corriente continua ( $j=-30 \text{ A dm}^{-2}$ ) para comparar los resultados obtenidos mediante ambas técnicas. En todos los casos se aplicó una carga constante e igual a  $108000 \text{ C dm}^{-2}$ .

Tabla 6-1: Secuencias experimentales utilizadas en la obtención de recubrimientos de cromo a escala industrial

Secuencia	$-j_c / \text{A dm}^{-2}$	$t_c / \text{ms}$	$t_{\text{off}} / \text{ms}$
1	(-) 30	(-) 10	(-) 10
2	(-) 30	(-) 10	(+) 30
3	(+) 60	(+) 30	(-) 10
4	(+) 60	(+) 30	(+) 30
5	(-) 30	(+) 30	(-) 10
6	(-) 30	(+) 30	(+) 30
7	(+) 60	(-) 10	(-) 10
8	(+) 60	(-) 10	(+) 30

### 6.2.3 Caracterización de los recubrimientos de cromo

Teniendo en cuenta las propiedades físicas que se caracterizan en la empresa y las relaciones detectadas anteriormente entre la morfología y el comportamiento frente a la corrosión, se llevó a cabo la caracterización del aspecto, el espesor, la morfología, la dureza y la resistencia frente a la corrosión de las capas de cromo obtenidas.

#### 6.2.3.1 Aspecto, Espesor, Morfología y Dureza

En la Tabla 6-2 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos, donde se puede comprobar que en todos los casos se obtuvieron recubrimientos brillantes y homogéneos, no observándose diferencias en el acabado en función de la secuencia aplicada ni en comparación con los depósitos obtenidos mediante corriente continua.


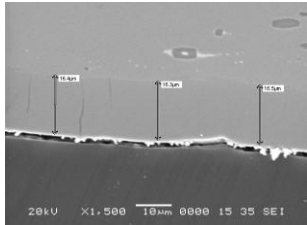
Por otra parte, se observó un efecto muy importante de las secuencias de pulso aplicadas sobre el espesor de las capas y, teniendo en cuenta que se había aplicado la misma carga en todos los casos, sobre la eficiencia de corriente. Así, mientras que al aplicar corriente continua

se consiguió una eficiencia de un 12%, la mayor parte de las secuencias aplicadas permitieron alcanzar eficiencias superiores, llegando incluso a valores del 35%. La eficiencia de un proceso de cromado duro a partir de un electrolito catalizado por sulfatos suele estar en torno al 10-25%, por lo que se puede considerar que las eficiencias conseguidas con algunas de las secuencias diseñadas es muy alta. El hecho de poder duplicar o incluso triplicar la eficiencia del proceso actual representa un avance muy importante para IkanKronitek, S.L., especialmente teniendo en cuenta que muchas de las piezas cromadas en la empresa requieren espesores de capa muy altos.

La morfología de los depósitos de cromo se analizó a partir de la observación de la sección de las capas mediante SEM (Tabla 6-2). Tal y como se había podido comprobar a escala de laboratorio (capítulos 4 y 5), el recubrimiento DC presentaba una red de grietas bastante profundas que llegaban a atravesar la capa hasta el sustrato. Las secuencias 3, 5 y 7 dieron lugar a depósitos con una morfología similar a la obtenida mediante corriente continua. Sin embargo, las secuencias 1, 2, 4, 6 y 8 dieron lugar a recubrimientos donde se detectaban grietas menos profundas y más aisladas, las cuales no llegaban a atravesar toda la capa de cromo.


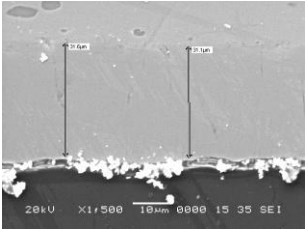
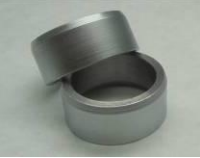
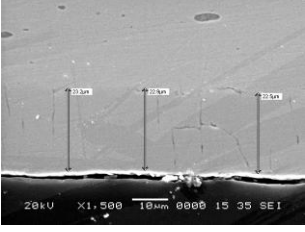

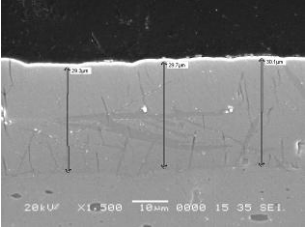

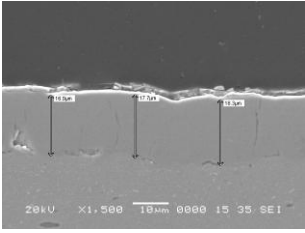

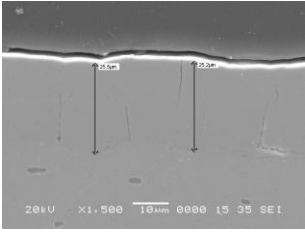

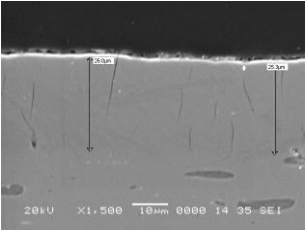

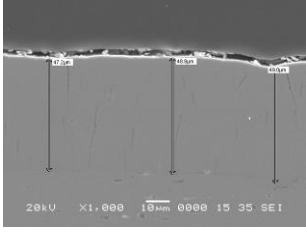
Las medidas de dureza se realizaron siguiendo el mismo protocolo que en las muestras estudiadas a escala de laboratorio (capítulo 4). Las secuencias de pulsos de corriente dieron lugar a depósitos con valores muy elevados de dureza, siendo superiores a los obtenidos mediante corriente continua. En algunos casos la dispersión entre medidas fue considerable, debido a los problemas asociados a las grietas presentes en la estructura del cromo durante la realización de los ensayos de microindentación.


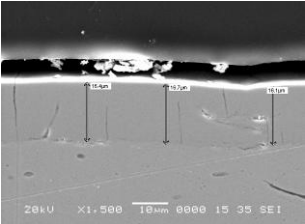
Tabla 6-2: Resultados obtenidos en la caracterización de los depósitos de cromo

Secuencia	Aspecto	Espesor $\mu\text{m}$	Eficiencia %	Morfología	Dureza / HV
1		16.5	12		$1478 \pm 177$



6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

2		32.9	24		$1289 \pm 58$
3		22.5	17		$1474 \pm 56$
4		30.1	22		$1282 \pm 67$
5		18.1	13		$1282 \pm 90$
6		23.9	18		$1341 \pm 83$
7		25.9	19		$1207 \pm 54$
8		47.3	35		$1210 \pm 36$



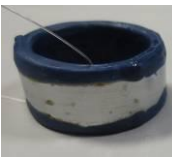

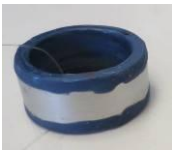
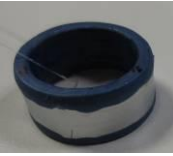
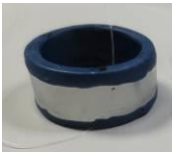
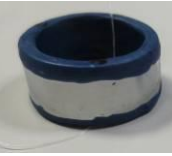




DC		16.8	12		1184 ± 65
----	---	------	----	--	-----------

### 6.2.3.2 Resistencia a la corrosión

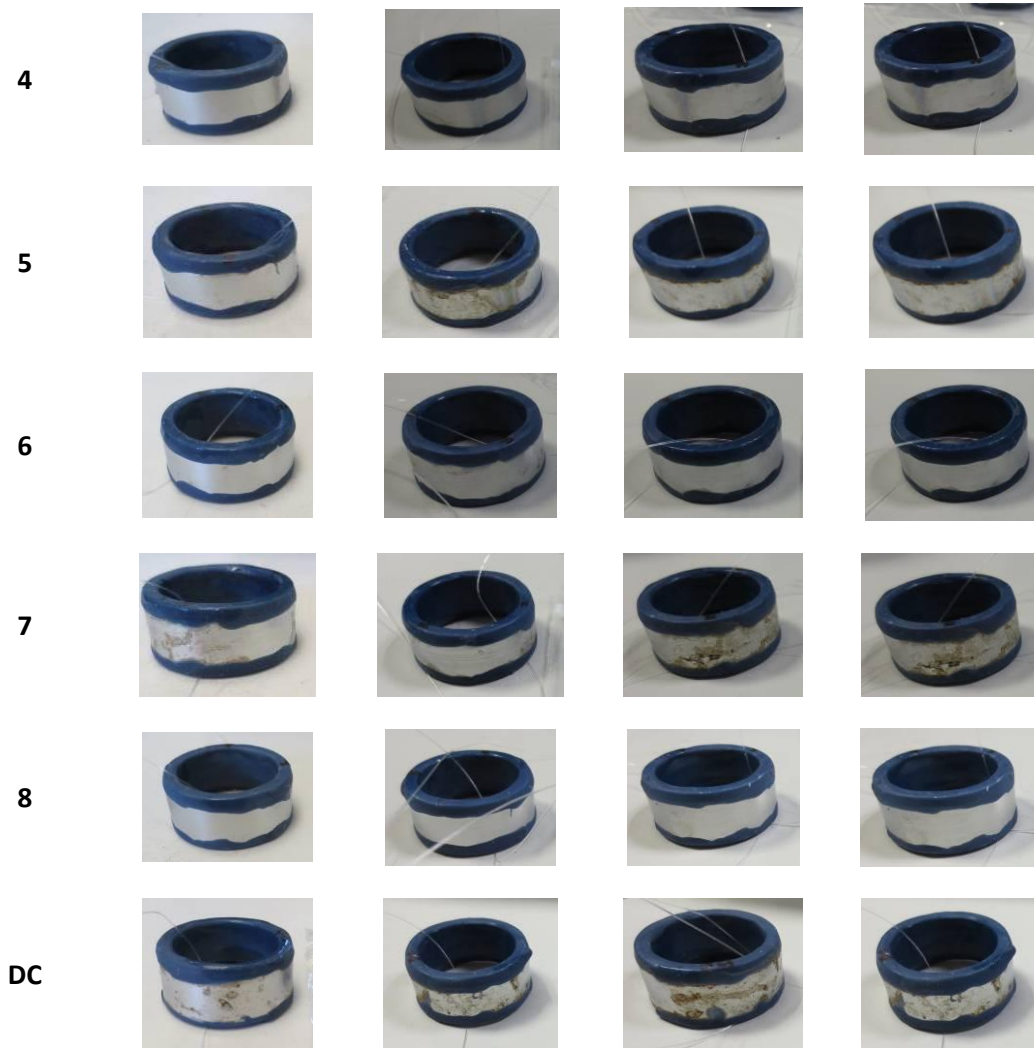
En la Tabla 6-3 se muestra el aspecto de los prototipos tras diferentes tiempos de ensayo en cámara de niebla salina. La resina azul se aplicó para proteger el sustrato, de forma que éste no interfiriera en el ensayo. En el caso de las muestras DC, 3, 5, y 7 se observó corrosión roja a las 8 horas de ensayo. En el caso de la muestra 1, los primeros indicios de corrosión aparecieron a las 16 horas, mientras que las muestras 2, 4, 6 y 8 resistieron hasta las 48 horas sin corrosión roja procedente del acero del sustrato.

Por lo tanto, se puede concluir que los recubrimientos obtenidos a partir de las secuencias de pulsos 2, 4, 6 y 8 presentan una resistencia considerablemente superior a la ofrecida por el recubrimiento convencional obtenido mediante corriente continua. Este comportamiento coincide con las diferencias observadas en la morfología de los depósitos de cromo, así como con el mayor espesor de capa obtenido a partir de dichas secuencias de pulsos.

*Tabla 6-3: Imagen de las muestras tras diferentes periodos de ensayo en cámara de niebla salina neutra*

Secuencia	Aspecto 8h	Aspecto 16h	Aspecto 24h	Aspecto 48h
1				
2				
3				

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro



### 6.2.4 Análisis de los resultados mediante la metodología Taguchi

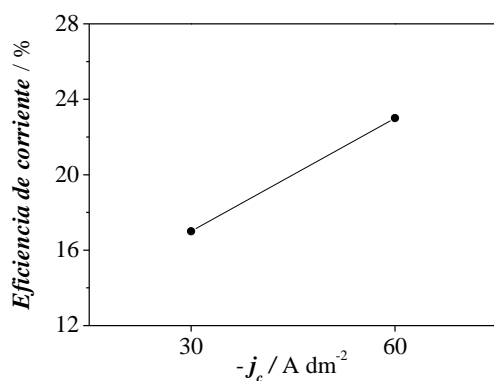
Con objeto de analizar el efecto de los parámetros de pulso sobre tres propiedades importantes para IkanKronitek, S.L., como son la eficiencia de corriente, la dureza y la resistencia frente a la corrosión de los depósitos de cromo, se utilizó el método Taguchi.

#### 6.2.4.1 Eficiencia

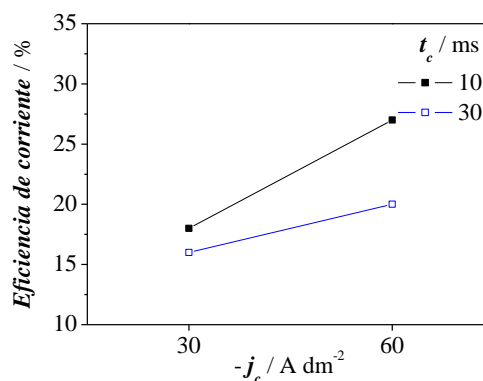
En la Figura 6-4 se muestran los gráficos factoriales del efecto medio de cada factor e interacción sobre la eficiencia. De acuerdo con los resultados obtenidos, un aumento de  $j_c$  y  $t_{off}$  da lugar a un incremento de la eficiencia, mientras que  $t_c$  tiene un efecto negativo sobre esta propiedad para el intervalo experimental estudiado. Asimismo, se observa que existen interacciones entre  $j_c$  y  $t_c$  y entre  $t_c$  y  $t_{off}$ , es decir el efecto de cada parámetro depende del nivel del otro y viceversa (Figura 6-4b/f). Estas tendencias pueden explicarse por la influencia de los parámetros de pulso en el mecanismo de cristalización del cromo. Así, durante el  $t_{off}$  se

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

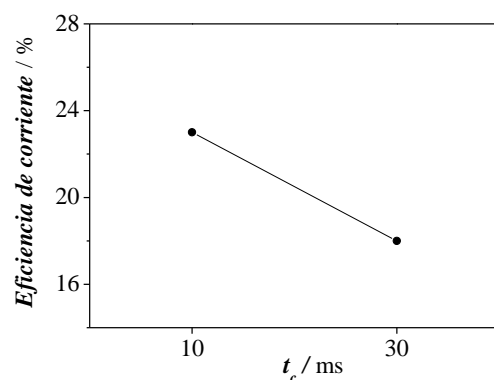
produce un desprendimiento del hidrógeno incorporado en la estructura, de forma que se inhibe la formación de  $\beta$ -cromo y se favorece la deposición de  $\alpha$ -cromo. Se ha demostrado que el sobrepotencial de hidrógeno es superior en el caso del  $\alpha$ -cromo respecto al  $\beta$ -cromo, lo que explicaría el aumento de la eficiencia de corriente observado en las secuencias con  $t_{off}$  altos [5]. Además, al aumentar  $t_{off}$  se recupera la concentración de los iones de cromo cerca del electrodo, lo que favorece la deposición del metal. Por otra parte, cuando aumenta  $t_c$  tiene lugar el fenómeno contrario, es decir, se consumen los iones de cromo en el cátodo y tiende a formarse una mayor proporción de  $\beta$ -cromo, lo que podría explicar la disminución observada en la eficiencia [6]. W.R. Rosas et al. [7] han demostrado que el tiempo necesario para la formación de un film catódico en la electrodeposición de cromo disminuye al incrementar  $j_c$ , lo que justificaría la mayor eficiencia observada al aumentar dicho parámetro.



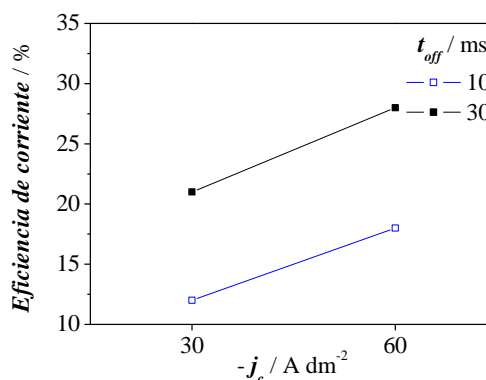
(a)



(b)



(c)



(d)

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

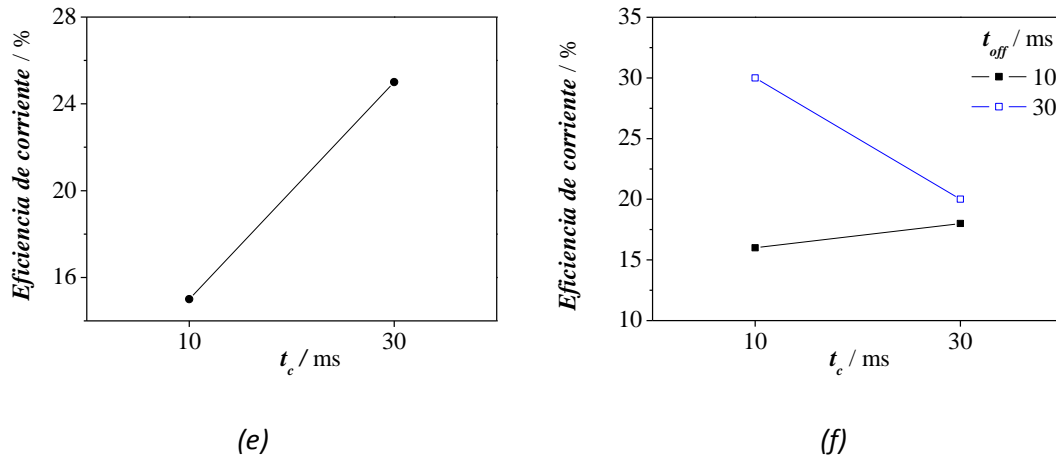


Figura 6-4: Gráficas de los efectos de (a)  $j_c$  (c)  $t_c$  y (e)  $t_{off}$  y de las interacciones (b)  $j_c-t_c$  (d)  $j_c-t_{off}$  y (e)  $t_c-t_{off}$  sobre la dureza

En la Tabla 6-4 se muestra el efecto medio de cada factor e interacción sobre la eficiencia, el cual es igual al resultado medio de cada factor cuando está en su nivel bajo menos el resultado medio de cada factor cuando está en su nivel alto. Para estimar qué factores presentaban un efecto fuerte sobre la eficiencia se calculó el error experimental (error de varianza), ya que éste se confunde dentro de cada media, tendiendo a dar una sobreestimación. Los factores con un efecto fuerte estimados fueron  $j_c$  y  $t_{off}$ . Teniendo en cuenta las tendencias observadas, los niveles recomendables de dichos parámetros para conseguir una alta eficiencia de corriente serían  $j_{c+}$  y  $t_{off+}$ .

Tabla 6-4: Valor obtenido para los dos niveles y efecto medio de cada factor sobre la eficiencia

Nivel	$j_c$	$t_c$	$j_c t_c$	$t_{off}$	$j_c t_{off}$	$t_c t_{off}$
-	17	23	19	15	21	18
+	23	18	21	25	20	22
<b>Efecto medio</b>	-7	5	-3	-10	1	-5

### 6.2.4.2 Dureza

En la Figura 6-5 se observa que, de acuerdo con los resultados obtenidos, un aumento de  $|j_c|$  y  $t_{off}$  da lugar a una disminución de la dureza, mientras que  $t_c$  tiene un efecto positivo sobre esta propiedad para el intervalo experimental estudiado.

Asimismo, se observa que existen interacciones entre los tres parámetros de pulso estudiados, es decir el efecto de cada parámetro depende del nivel de los demás y viceversa. En la Figura 6-5b/d/f se puede observar que la interacción más clara es la existente entre  $j_c$  y  $t_c$ , ya que las líneas de dichos parámetros no son paralelas e incluso llegan a cruzarse.

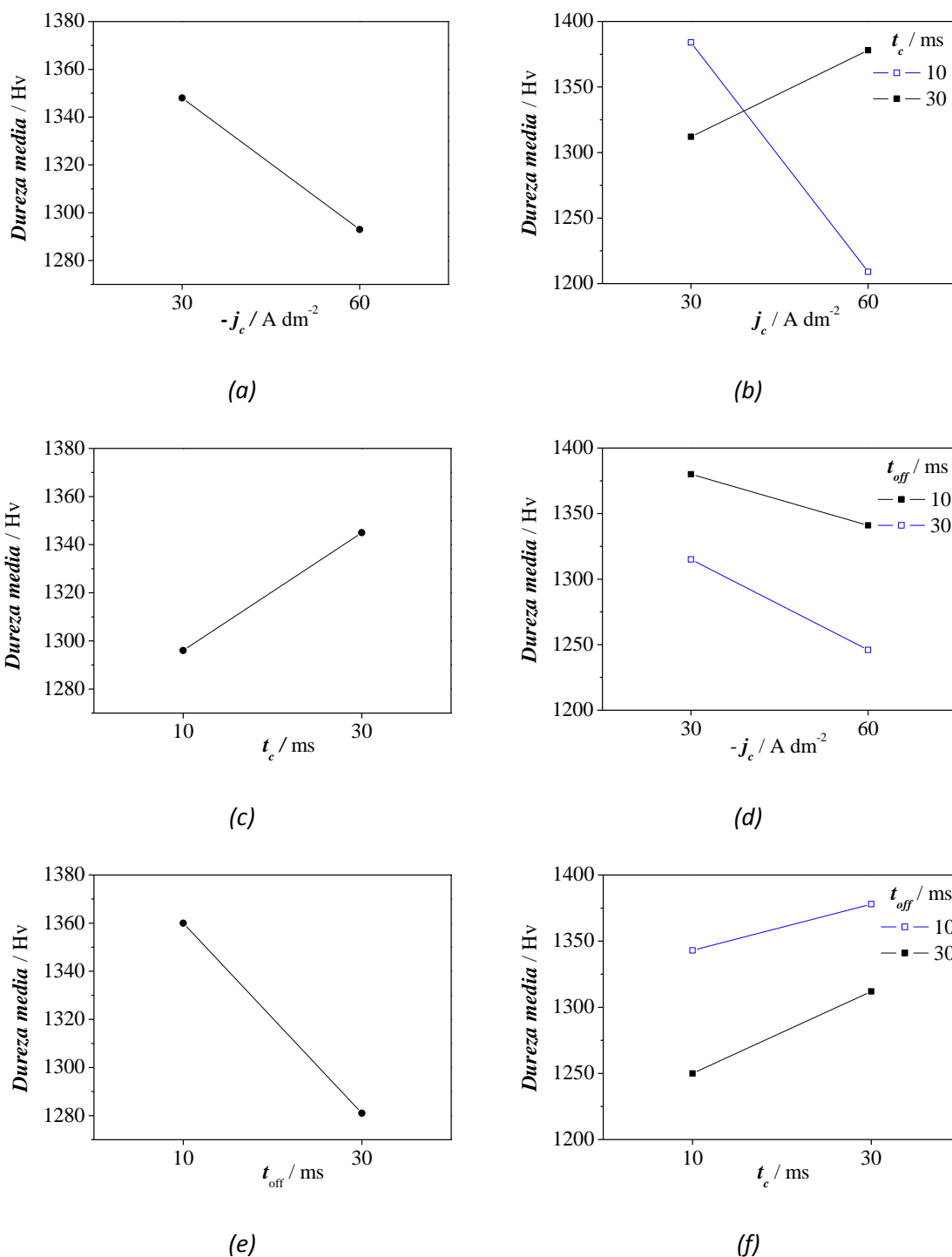


Figura 6-5: Gráficas de los efectos de (a)  $j_c$ , (c)  $t_c$  y (e)  $t_{off}$  y de las interacciones (b)  $j_c$ - $t_c$ , (d)  $j_c$ - $t_{off}$  y (e)  $t_c$ - $t_{off}$  sobre la dureza

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

En la Tabla 6-5 se muestra el efecto medio de cada factor e interacción sobre la dureza. El cálculo del error experimental (error de varianza) permitió determinar que los factores con efectos fuertes sobre la dureza eran  $t_{off}$  y la interacción  $j_c t_c$ . Teniendo en cuenta la gráfica de las interacciones  $j_c t_c$ , se obtendrían durezas altas si  $|j_c|$  y  $t_c$  fuesen bajos o altos simultáneamente. Se alcanzan valores algo superiores cuando ambos factores están en su menor nivel, así que los niveles recomendables de los parámetros de pulso para conseguir una alta dureza serían  $t_{off}^-$ ,  $j_c^-$  y  $t_c^-$ . El efecto de  $t_{off}$  puede explicarse por la relajación de las tensiones internas que tiene lugar durante el tiempo de pausa, la cual provoca un deterioro de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de cromo [2]. Las secuencias que muestran una menor densidad de grietas y menos profundas (2, 4, 6, 8) tienen  $t_{off}$  largos, lo que corroboraría el efecto de este parámetro en las tensiones internas. Respecto a la interacción entre  $j_c$  y  $t_c$ , su efecto puede estar relacionado con la concentración de iones en la superficie durante el proceso de electrodeposición en función de la relación de estos dos parámetros, lo que puede influir de manera importante sobre la nucleación y crecimiento cristalino, afectando a la estructura y morfología de las capas y, en consecuencia, a su dureza.

Tabla 6-5: Valor obtenido para los dos niveles y efecto medio de cada factor sobre la dureza

Nivel	$j_c$	$t_c$	$j_c t_c$	$t_{off}$	$j_c t_{off}$	$t_c t_{off}$
-	1348	1296	1381	1360	1313	1327
+	1293	1345	1260	1281	1328	1314
<b>Efecto medio</b>	55	-49	121	79	-15	13

### 6.2.4.3 Resistencia a la corrosión

Las gráficas del efecto medio de cada factor estudiado sobre la resistencia a la corrosión (Figura 6-6) mostraron que un aumento de  $|j_c|$  y  $t_c$  da lugar a una ligera disminución de la resistencia a la corrosión, mientras que  $t_{off}$  tiene un marcado efecto positivo sobre esta propiedad para el intervalo experimental estudiado. Este efecto puede explicarse por el alivio de tensiones e iones que tiene lugar durante el tiempo de pausa. La polarización de concentración cerca del electrodo de trabajo tiende a disminuir durante  $t_{off}$  y los adátomos inestables son liberados de la superficie del sustrato, lo que influye en el tamaño y forma de los nódulos, así como en la profundidad y cantidad de grietas de los recubrimientos de cromo y, en consecuencia, en su resistencia frente a la corrosión [3,8].

Asimismo, se observa que existen interacciones entre los tres parámetros de pulso estudiados, es decir el efecto de cada parámetro depende del nivel de los demás y viceversa (Figura 6-6b/d/f).

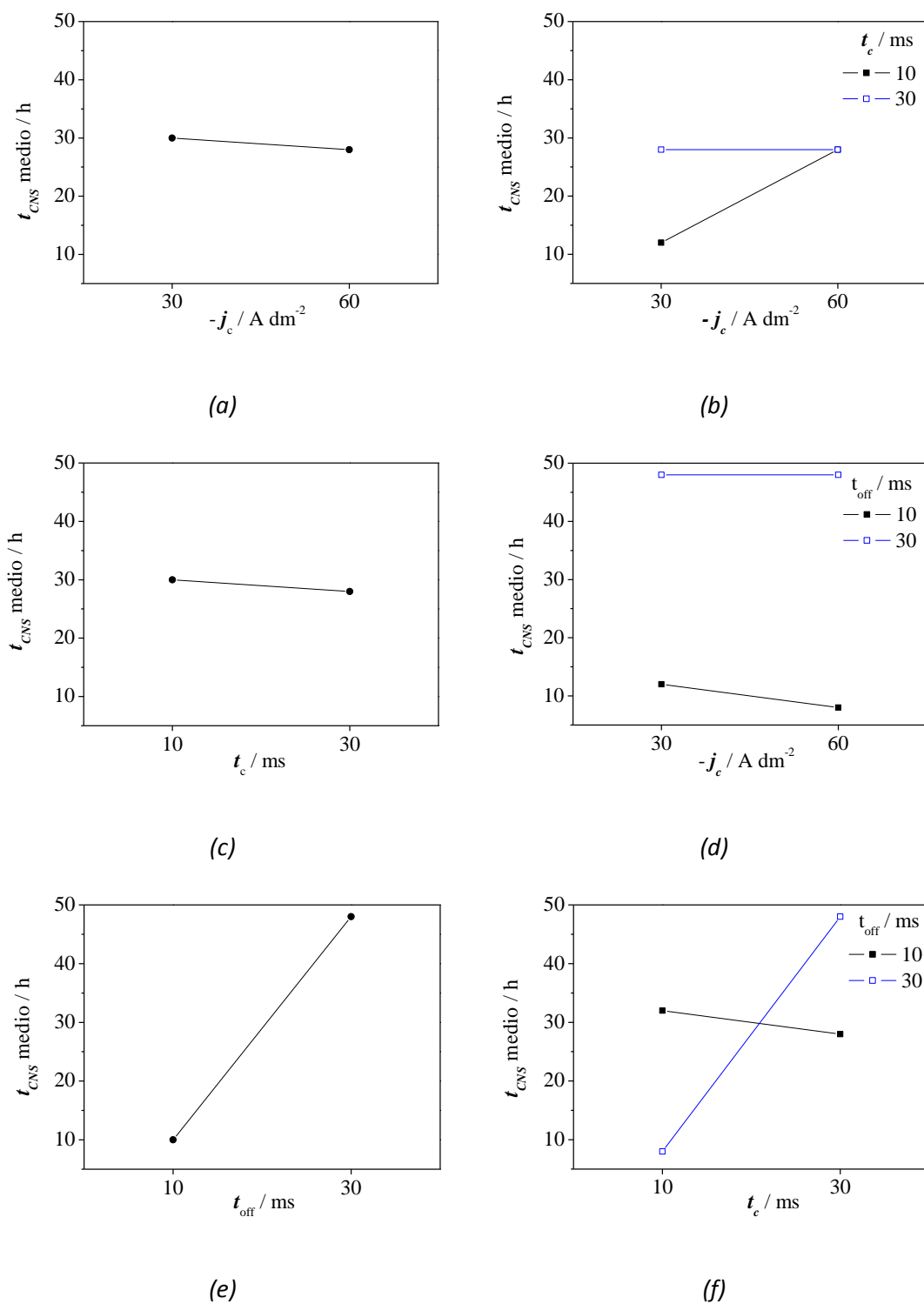


Figura 6-6: Gráficas de los efectos de (a)  $j_c$  (c)  $t_c$  y (e)  $t_{off}$  y de las interacciones (b)  $j_c-t_c$  (d)  $j_c-t_{off}$  y (e)  $t_c-t_{off}$  sobre la resistencia a la corrosión



## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

En la Tabla 6-6 se muestra el efecto de medio de cada factor e interacción sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de cromo (tiempo de ensayo en CNS hasta corrosión roja). El cálculo del error experimental (error de varianza) permitió determinar que el único factor con efecto fuerte sobre la resistencia a la corrosión era  $t_{\text{off}}$ . Por tanto, el nivel recomendable de dicho parámetro para conseguir una alta resistencia a la corrosión sería  $t_{\text{off}+}$ .

Tabla 6-6: Valor obtenido para los dos niveles y efecto medio de cada factor sobre el tiempo de resistencia en CNS

Nivel	$j_c$	$t_c$	$j_c t_c$	$t_{\text{off}}$	$j_c t_{\text{off}}$	$t_c t_{\text{off}}$
-	30	30	30	10	30	30
+	28	28	28	48	28	28
<b>Efecto medio</b>	2	2	2	-38	2	2

### 6.3 Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más importantes derivadas del estudio realizado:

- Se ha evaluado la viabilidad de la metodología de Taguchi para estudiar el efecto de las variables de un proceso de electrodeposición mediante pulsos de corriente a escala industrial.
- El estudio realizado ha permitido determinar, mediante un número muy reducido de experimentos, los parámetros e interacciones que tienen un efecto fuerte sobre la eficiencia, dureza y resistencia a la corrosión de los recubrimientos de cromo duro, así como establecer los valores recomendados de estos factores para conseguir una mejora de las propiedades de los mismos en el intervalo experimental estudiado.
- A pesar de no haberse conseguido recubrimientos exentos de grietas como en el caso de las secuencias de pulso bipolares estudiadas anteriormente a escala de laboratorio, mediante la aplicación de pulsos unipolares a escala industrial (bajo determinadas condiciones) se han obtenido recubrimientos de cromo con un buen aspecto, una mayor eficiencia, mayor dureza, una menor densidad de grietas y un comportamiento frente a la corrosión considerablemente superior al obtenido actualmente en la empresa mediante el proceso convencional de corriente continua.

## 6. Electrodeposición por pulsos en un proceso industrial de cromado duro

- Se ha demostrado la influencia de la aplicación de la electrodeposición mediante pulsos de corriente unipolares sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo. Los experimentos realizados permitirían abordar una segunda etapa de optimización en la que podrían obtenerse los valores de los parámetros requeridos para alcanzar una propiedad específica.
- La metodología empleada podría emplearse en el estudio a escala industrial del efecto de otras variables experimentales asociadas al proceso de electrodeposición.

Referencias bibliográficas

---

- 1 S. Mohan, R.M. Krishnan, N.G. Renganathan, S. Raman, B. G. Kesari, H. Latha, Transactions of the Institute of Metal Finishing 81 (2003) 172
- 2 Y. Choi, N.I. Baik, S.I. Hong, Thin Solid Films 397 (2001) 24
- 3 W.E.G. Hansal, S. Roy, "Pulse Plating", Leuze Verlag, Bad Saulgau (Alemania) 2012
- 4 Y. Wu, A. Wu, "Diseño robusto utilizando los métodos Taguchi", Díaz de Santos, S.A. (Madrid) 1997
- 5 P. Leisner, G. Bech-Nielsen, P. Moller, Journal of Applied Electrochemistry 23 (1993) 1232
- 6 R.Y. Tsai, S.T. Wu, Journal of Electrochemical Society 138 (1991) 2622
- 7 W.R. Rosas, A. Robin, Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 531
- 8 Y. Choi, M. Kim, S.C. Kwon, Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 81

7. Estudio del electrolito de NiW .....



## 7 ESTUDIO DEL ELECTROLITO DE NiW

### 7.1 Introducción

Tal y como se ha presentado en el capítulo 1 de esta Tesis, los recubrimientos de NiW obtenidos por electrodeposición representan una de las alternativas al cromo duro con mayor proyección de futuro debido a sus propiedades mecánicas, tribológicas y térmicas [1,2]. Sin embargo, existen una serie de problemas a resolver, como una baja eficiencia de corriente, tendencia al agrietamiento, dureza inferior a la del cromo duro y limitada resistencia a la corrosión que hacen que sea necesario profundizar en su conocimiento y desarrollo [2-4].

En este contexto, con objeto de desarrollar recubrimientos con propiedades equiparables o superiores a las del cromo duro, se ha propuesto y optimizado un electrolito aplicable a nivel industrial. Este electrolito ha sido utilizado en la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente descrita en el capítulo 8 de esta Tesis. Para ello se han estudiado los siguientes aspectos:

- Estudio del efecto de los diferentes parámetros experimentales sobre el espesor y la composición de la aleación, utilizando como base ensayos mediante célula Hull.
- Efecto de la densidad de corriente sobre la eficiencia y la composición de los recubrimientos de NiW con objeto de definir la densidad de corriente de trabajo máxima.
- Evolución de la concentración metálica del electrolito con la carga aplicada y su efecto sobre la composición de la aleación depositada.

La elección del electrolito se realizó en base a la revisión bibliográfica descrita en el apartado 1.4 de esta Tesis [1,3,5-8], así como a una serie de criterios relacionados con la aplicabilidad industrial del proceso, tales como la sencillez de la formulación, la eficiencia del proceso, la dificultad de control y las normativas referentes a la gestión de los productos químicos.

A continuación se muestra la composición del electrolito seleccionado así como la función de cada componente utilizado:

- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : aportación de níquel.
- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : aporte de wolframio.
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ : polihidroxiácido orgánico que se suele utilizar como complejante del níquel y wolframio. Muchos autores [6,8,9,10] recomiendan el uso combinado de los polihidroxiácidos con amoníaco o sales amónicas, ya que aumentan la solubilidad del Ni, permiten alcanzar una mayor eficiencia faradaica y mejoran la calidad del depósito.

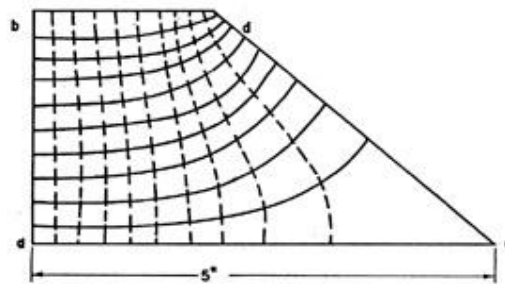
Sin embargo, su volatilidad hace que la concentración de amoníaco sea difícil de mantener en el baño y representa un problema medioambiental asociado con sus emisiones y con el tratamiento de residuos. Teniendo en cuenta además el marcado efecto inhibitor de la presencia de iones amonio sobre el % en peso de W de la aleación [1,11], se decidió trabajar en ausencia de este ión, es decir, utilizando el citrato trisódico ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) como complejante.

- $\text{H}_3\text{BO}_3$ : agente regulador del pH. Además favorece la codeposición de los iones metálicos, aumentando la eficiencia de corriente [12].
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : los cloruros favorecen el proceso de electrodeposición por un aumento de la conductividad del electrolito, aumentan la eficiencia catódica y anódica y mejoran el poder de penetración [2,5]. Se seleccionó una sal de Mg con objeto de evitar las tensiones residuales en el depósito provocadas por el NaCl.

### 7.1 Estudio mediante célula Hull

#### 7.1.1 Introducción

La célula Hull es uno de los métodos prácticos más utilizados para el control de baños galvánicos a nivel industrial [13], ya que su forma trapezoidal permite analizar el comportamiento del electrolito en un amplio abanico de densidades de corriente a partir de un único experimento (Figura 7-1).



*Figura 7-1: Distribución del flujo de corriente entre el ánodo (ab) y el cátodo (cd) en una célula Hull. Las líneas equipotenciales se han marcado con líneas punteadas [14].*

En este estudio se analizó el efecto de la concentración metálica, el pH y la temperatura sobre el espesor y la composición del depósito. Las experiencias se realizaron aplicando una intensidad total de 1 A durante 10 min.

Las densidades de corriente correspondientes a cada punto de medida en el cátodo se estimaron a partir de la relación definida por Hull-Mac Intere [15,16] para la célula de 267 cm<sup>3</sup> de capacidad y que viene dada por la siguiente ecuación:

$$D.C. = I (5.103 - 5.238 \log L) \quad (7-1)$$

donde *D.C.* es la densidad de corriente en un punto del cátodo (A dm<sup>-2</sup>), *I* es la intensidad de corriente total que atraviesa la célula (A) y *L* es la distancia del punto considerado al extremo del cátodo de máxima densidad de corriente (cm).

En la Tabla 7-1 se muestra la distancia al extremo de máxima densidad de corriente y la densidad de corriente estimada a partir de la ecuación (7-1) correspondientes a cada punto caracterizado en el estudio mediante célula Hull, teniendo en cuenta que se aplicó una intensidad total de 1 A.

*Tabla 7-1: Densidad de corriente correspondiente a los puntos en los que se han realizado las medidas de espesor y composición*

Punto	Distancia a punto $j_{\text{máx}} / \text{cm}$	$-j / \text{A dm}^{-2}$
1	0.5	6.68
2	2	3.53
3	3.5	2.25
4	5	1.44
5	6.5	0.84
6	8	0.37
7	9.5	0.02

### 7.1.2 Efecto de la concentración de níquel

Con objeto de estudiar el efecto de la concentración de níquel en el electrolito sobre el espesor y la composición del depósito, se partió de un electrolito con la siguiente composición, variando la concentración de níquel entre 0.1 M y 0.26 M:

- NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O: 26.3 – 67.1 g L<sup>-1</sup> (0.1 M – 0.26 M)



## 7. Estudio del electrolito de NiW

- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $52.8 \text{ g L}^{-1}$  (0.16 M)
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ :  $105 \text{ g L}^{-1}$  (0.41 M)
- $\text{H}_3\text{BO}_3$ :  $20 \text{ g L}^{-1}$  (0.32 M)
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  $9.5 \text{ g L}^{-1}$  (0.1 M)

En la Figura 7-2 se muestra la variación del espesor y del contenido en W de la aleación con la concentración de níquel a diferentes densidades de corriente para el electrolito señalado a pH 6 y una temperatura de 60°C.

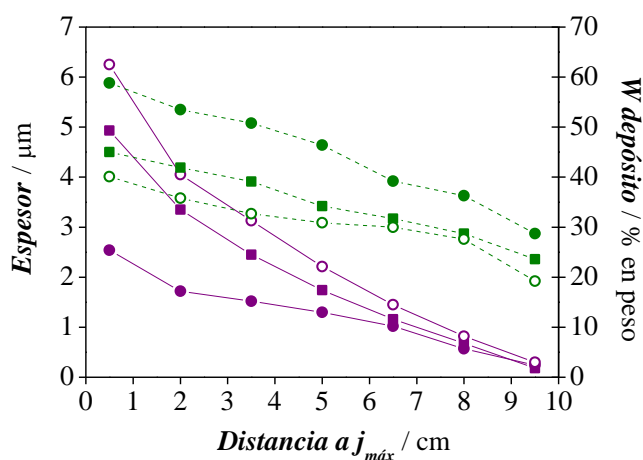


Figura 7-2: Espesor (—) y % en peso de W en la aleación (····) en función de la distancia al punto de máxima densidad de corriente para el electrolito estudiado a pH 6 y  $T=60^\circ\text{C}$  con una  $[\text{Ni}^{2+}]$  de (●) 0.1 M, (■) 0.17 M y (○) 0.26 M

Tal y como se puede apreciar en la Figura 7-2, se produce un aumento sustancial del espesor a medida que aumenta la concentración de níquel, efecto que se ve potenciado a medida que disminuye la distancia al punto de  $j_{máx}$ , es decir, a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada. En la Figura 7-3 se muestra el efecto de la concentración de níquel sobre la eficiencia estimada a partir de la ecuación (7-2) [5]. Únicamente se muestra la eficiencia para los puntos de mayor densidad de corriente, ya que representan los puntos de menor eficiencia faradaica y son los que se han empleado para definir el mínimo valor de eficiencia a alcanzar por el proceso de electrodeposición a desarrollar.

$$FE = \frac{W}{It_d} \sum \frac{X_i n_i F}{M_i} \times 100 \quad (7-2)$$

donde  $FE$  es la eficiencia faradaica (%),  $W$  es el peso del depósito (g),  $I$  es la corriente total (A),  $t_d$  es el tiempo de deposición,  $X_i$  es la fracción en peso del elemento en la

aleación,  $n_i$  es el número de electrones transferidos ( $2 e^-$  para el Ni y  $6 e^-$  para el W),  $F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) y  $M_i$  es la masa atómica de cada metal ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

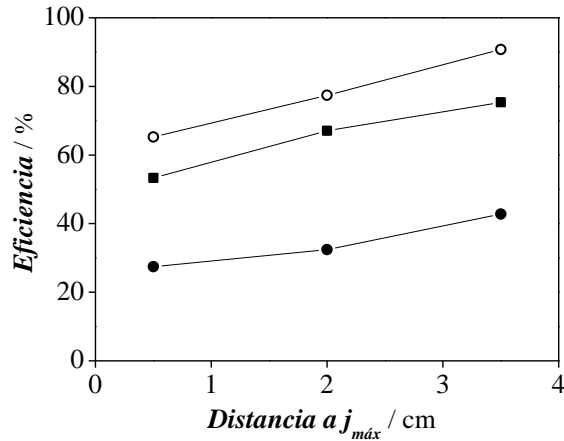


Figura 7-3: Eficiencia de corriente estimada mediante la ecuación (7-2) para el electrolito estudiado con una  $[\text{Ni}^{2+}]$  de (●) 0.1 M, (■) 0.17 M y (○) 0.26 M

Por otra parte, se observó una disminución en el contenido en W en el depósito con la concentración de níquel en el baño. Asimismo, los resultados indican que se produce un aumento del porcentaje en peso de W en la aleación con la densidad de corriente aplicada, alcanzado valores incluso superiores al 50 % para una concentración de níquel de 0.26 M y densidades de corriente superiores a  $2.25 \text{ A dm}^{-2}$ .

Los resultados obtenidos coinciden con lo observado por diferentes autores en electrolitos exentos de amonio [1,2,17]. Gileadi et al. [5] han registrado un incremento de la densidad de corriente parcial del Ni superior a la del W con el aumento de la  $[\text{Ni}^{2+}]$  en el electrolito. Los citados autores postulan que, además de a partir del complejo mixto  $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$  desde el cual se depositan los dos metales de la aleación, el níquel puede también depositarse a través de rutas paralelas independientes correspondientes a complejos que forma el níquel con el citrato  $[\text{NiCit}]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$ . La formación de estos complejos disminuye la concentración de otros complejos de  $\text{Ni}^{2+}$  en disolución, incluido el complejo mixto, reduciendo así la velocidad de deposición del wolframio. Ello podría explicar la disminución del contenido en wolframio de la aleación y el incremento de la eficiencia de corriente cuando aumenta la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  en el electrolito.

A pesar de que se consiguió un mayor contenido en W con la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  más baja, las eficiencias de corriente alcanzadas en dichas condiciones eran muy bajas. Teniendo en

cuenta que la eficiencia del proceso constituye un parámetro importante a nivel industrial y que se buscaba obtener un valor suficientemente alto del %W para conseguir durezas altas, se decidió seleccionar la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  de 0.17 M como óptima, ya que permite alcanzar un equilibrio entre el % en peso de W en la aleación y la eficiencia catódica.

### 7.1.3 Efecto de la concentración de wolframio

Con objeto de estudiar el efecto de la concentración de wolframio sobre el espesor y la composición de los recubrimientos, se partió del electrolito estudiado en el apartado anterior, fijando la concentración de níquel en 0.17 M y variando la  $[\text{WO}_4^{2-}]$  entre 0.05 M y 0.22 M.

En la Figura 7-4 se muestra la variación del espesor y del contenido en W de la aleación con la  $[\text{WO}_4^{2-}]$  a diferentes densidades de corriente.

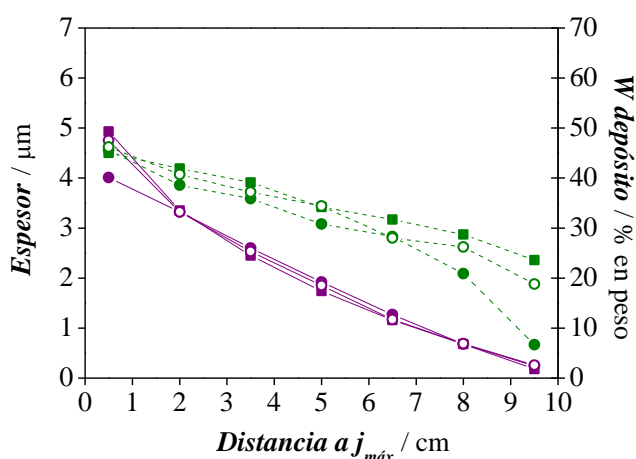


Figura 7-4: Espesor (—) y % en peso de W en la aleación (····) en función de la distancia al punto de máxima densidad de corriente para el electrolito estudiado a pH 6 y  $T=60^{\circ}\text{C}$  con una  $[\text{Ni}^{2+}]$  de 0.26 M y una  $[\text{WO}_4^{2-}]$  de (●) 0.05 M, (■) 0.16 M y (○) 0.22 M

Tal y como se puede apreciar en la figura, no se observan diferencias apreciables en el espesor en función de la  $[\text{WO}_4^{2-}]$  en el electrolito a excepción del punto de mayor densidad de corriente donde se detecta un ligero aumento del espesor con la concentración de wolframio. Respecto al % en peso de W en la aleación, se produjo un aumento del mismo al pasar de una concentración de  $\text{WO}_4^{2-}$  en el electrolito de 0.05 M a 0.16 M, siendo este cambio menos acusado a medida que aumentaba la densidad de corriente. Asimismo, no se observaron diferencias significativas en el % en peso de W en la aleación al pasar de 0.16 M a 0.22 M de  $\text{WO}_4^{2-}$  en el baño.

Los resultados obtenidos permitieron concluir que la concentración de  $WO_4^{2-}$  no tiene un efecto importante sobre la eficiencia y sobre el contenido en W de la aleación para el electrolito y el intervalo de densidades de corriente estudiados. Este comportamiento podría relacionarse con el hecho de que se compleja una mayor proporción de iones citrato ( $Cit^{3-}$ ) con el  $WO_4^{2-}$ , disminuyendo la concentración de  $Cit^{3-}$  libre, lo que facilita la deposición de Ni debido a que la especie predominante en disolución será  $[NiCit]^-$  y no  $[Ni(Cit)_2]^{4-}$ . Además, un aumento de  $[WO_4^{2-}]$  incrementará la velocidad de formación del complejo metálico mixto a partir del cual se depositan el níquel y el wolframio [1].

Teniendo en cuenta el bajo % en peso de W obtenido a bajas densidades de corriente con una  $[WO_4^{2-}]$  de 0.05 M y la mayor estabilidad de la composición de la aleación con la densidad de corriente para concentraciones de W intermedias, se estableció el valor de  $[WO_4^{2-}]$  de 0.16 M como óptimo.

#### 7.1.4 Efecto del pH

Partiendo del electrolito mostrado en el apartado 7.2.2 con una concentración de níquel de 0.17 M ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ : 44.8 g  $L^{-1}$ ), se varió el pH entre 6 y 8 a una temperatura de trabajo de 60°C.

En la Figura 7-5 se muestra la variación del espesor y del contenido en W de la aleación con el pH a diferentes densidades de corriente para el electrolito señalado a una temperatura de 60°C.

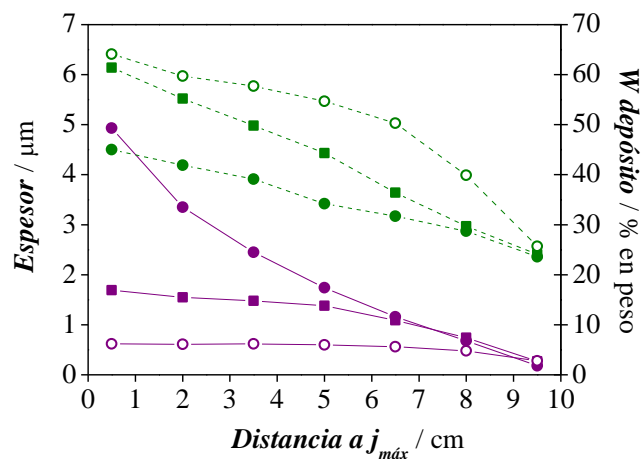


Figura 7-5: Espesor (—) y % en peso de W en la aleación (· · · ·) en función de la distancia al punto de máxima densidad de corriente para el electrolito estudiado a  $T=60^{\circ}C$  y pH (●) 6, (■) 7 y (○) 8

## 7. Estudio del electrolito de NiW

Los resultados indican una disminución importante del espesor y, en consecuencia, de la eficiencia (Figura 7-6), y un incremento del % en peso de W en la aleación a medida que aumenta el pH del electrolito. Estos cambios se deben a los diferentes complejos formados con el citrato en función del pH de la disolución. Tal y como se explica en el apartado 1.4.2 de la presente Tesis, existen diferentes formas protonadas del complejo entre el citrato y el ión  $\text{WO}_4^{2-}$ , que pueden ser representadas como  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_m]^{-(5-m)}$ , donde  $m$  puede variar entre 1 y 3 en función del pH del electrolito. A pH entre 6.8 y 10.2 las especies predominantes son los complejos con un solo protón ( $m=1$ ), lo que puede representarse como  $[\text{111}]^{4-}$  y que es precursor de la formación del complejo mixto con el  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$ . A pH inferiores a 7 la concentración del complejo  $[\text{111}]^{4-}$  disminuye y a pH 6 la mayor parte del  $\text{WO}_4^{2-}$  está en forma  $[\text{112}]^{3-}$ , lo que explicaría la mayor eficiencia y el menor % en peso de W en la aleación a dicho pH [5].

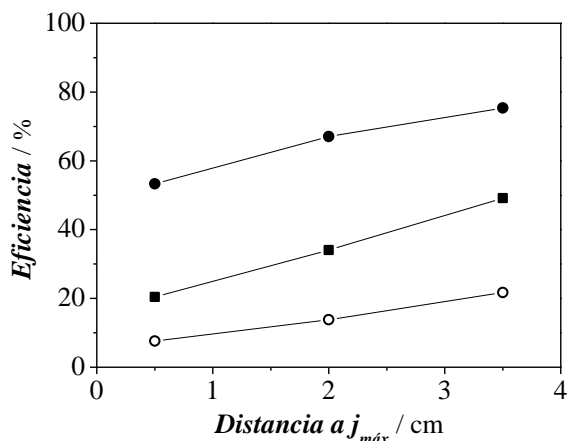


Figura 7-6: Eficiencia de corriente estimada mediante la ecuación (7-2) para un pH de (●) 6, (■) 7 y (○) 8

A pesar de observarse una disminución del % en peso de W en la aleación a pH 6, las bajas eficiencias de corriente alcanzadas a pH superiores hizo que se decidiese establecer dicho valor como pH de trabajo.

### 7.1.5 Efecto de la temperatura

Partiendo del electrolito mostrado en el apartado 7.2.2 con una  $[\text{Ni}^{2+}]$  de 0.17 M ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 44.8 g  $\text{L}^{-1}$ ) y a pH 6 se varió la temperatura entre los 50 y 70°C.

En la Figura 7-7 se muestra la variación del espesor y del contenido en W de la aleación con la temperatura a diferentes densidades de corriente para el electrolito señalado a un pH de 6.

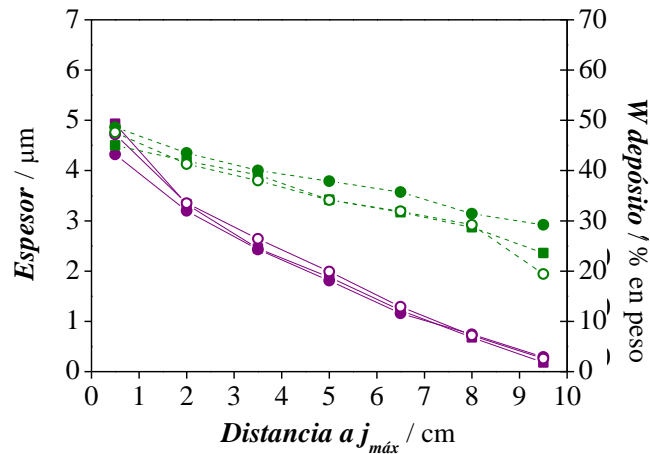


Figura 7-7: Espesor (—) y % en peso de W en la aleación (· · · ·) en función de la distancia al punto de máxima densidad de corriente para el electrolito estudiado a pH 6 y T (●) 50, (■) 60 y (○) 70 °C

Los resultados mostraron una ligera disminución del % en peso de W en la aleación al aumentar la temperatura, efecto que se vio favorecido a bajas densidades de corriente. Este resultado coincide con lo publicado por Gileadi et al. [2,5,18], quienes han observado una baja influencia de la temperatura sobre el contenido en W del depósito cuando se trabaja con electrolitos exentos de amoníaco, con cierta tendencia hacia una disminución de dicho porcentaje con la temperatura. En lo que respecta al espesor del depósito, no se observaron cambios significativos al modificar la temperatura del proceso de electrodeposición.

Con objeto de conseguir un compromiso entre la eficiencia de corriente y el contenido en W de la aleación, se estableció el valor de la temperatura de 60°C como óptimo para el electrolito estudiado.

#### 7.1.6 Efecto de la densidad de corriente

En los resultados expuestos en los apartados anteriores se puede observar que, para un electrolito con la misma composición y en las mismas condiciones de pH y temperatura, un aumento de la densidad de corriente provoca una disminución de la eficiencia y un incremento del % en peso de W del depósito, lo que está de acuerdo con trabajos previos publicados en este campo [5,17,19,20].

Así, la disminución de la eficiencia de corriente puede deberse al mayor dominio de la reacción secundaria de evolución de hidrógeno a altas densidades de corriente. La reacción de evolución de hidrógeno provoca una agitación adicional del electrolito, la cual se ha

## 7. Estudio del electrolito de NiW

demostrado que aumenta la densidad de corriente de deposición del W [1,6], lo que podría explicar su mayor contenido en depósitos obtenidos a mayores densidades de corriente. Además, el hidrógeno reduce algunos de los iones  $\text{WO}_4^{2-}$  en la capa de Helmholtz y los incluye en el depósito, incrementando el contenido en W de la aleación [21].

### 7.1.7 Definición de la composición del electrolito y de las condiciones de electrodeposición

El estudio realizado mediante célula Hull permitió definir el electrolito a utilizar en la obtención de los recubrimientos de NiW. El criterio de selección empleado se basó en seleccionar las condiciones que permitían alcanzar un compromiso entre una eficiencia de corriente adecuada y el máximo contenido en W de la aleación.

El electrolito y las condiciones seleccionados para la obtención de los recubrimientos de NiW fueron los siguientes:

- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0.17 M (44.8 g L<sup>-1</sup>)
- $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.16 M (52.8 g L<sup>-1</sup>)
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ : 0.41 M (105 g L<sup>-1</sup>)
- $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 0.32 M (20 g L<sup>-1</sup>)
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0.05 M (9.5 g L<sup>-1</sup>)
- pH = 6
- T = 60°C

### 7.2 Definición de la densidad de corriente máxima de trabajo

Tras el análisis y la definición del electrolito realizados mediante célula Hull, se pasó a trabajar en una celda electroquímica en condiciones galvanostáticas para definir la densidad de corriente máxima de trabajo, utilizando el mismo sistema que el empleado posteriormente en la electrodeposición de recubrimientos de NiW mediante pulsos de corriente. Así, con objeto de garantizar que todas las secuencias experimentales definidas en el estudio de electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente recogido en el capítulo 8 de esta Tesis diesen lugar a un depósito con un espesor mínimo que permitiese caracterizar sus propiedades, se realizó un estudio previo para establecer la densidad de corriente máxima de trabajo del sistema.

En la práctica, en un proceso de electrodeposición convencional se suele establecer una densidad de corriente máxima a partir de la cual se consiguen bajas eficiencias de proceso y el depósito tiende a ser rugoso, pulverulento, dendrítico o con zonas quemadas. En la

electrodeposición mediante pulsos de corriente la densidad de corriente media ( $j_{av}$ ) tampoco debe sobrepasar este valor de densidad de corriente [22]. El estudio se realizó utilizando el electrolito optimizado anteriormente y el sistema experimental definido en el apartado 3.2.2.3. Se aplicaron densidades de corriente de 0.5-10 A dm<sup>-2</sup> durante 15 minutos y se analizó el espesor y la composición de los depósitos obtenidos. Asimismo, se evaluó el aspecto y la morfología (SEM) de las capas.

En la Figura 7-8 se muestran la eficiencia y el % en peso de W obtenidos en función de la densidad de corriente aplicada, donde se puede observar una clara tendencia a disminuir la eficiencia y aumentar el contenido en W de la aleación con la densidad de corriente. Estos resultados están de acuerdo con lo detectado en el estudio mediante célula Hull (apartado 7.2.6). El cambio más brusco se observa a partir de una densidad de corriente de -5 A dm<sup>-2</sup>, valor a partir del cual se produce una importante disminución de la eficiencia de corriente y un aumento importante del % en peso de W.

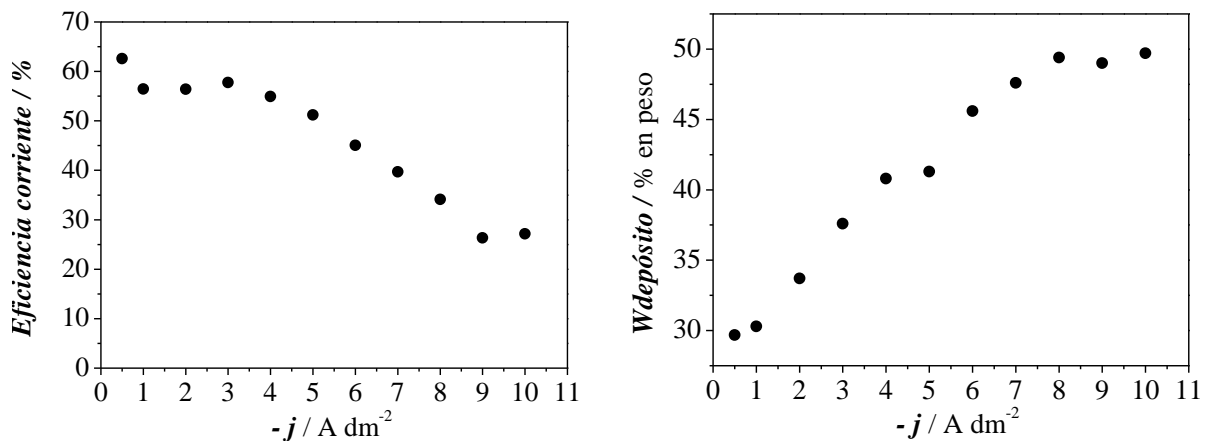


Figura 7-8: Eficiencia y % en peso de W en el depósito en función de la densidad de corriente aplicada

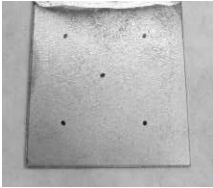
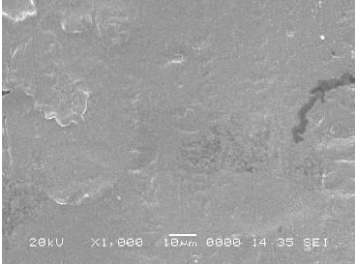
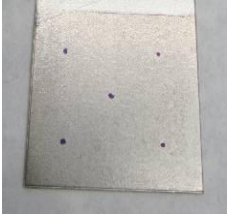
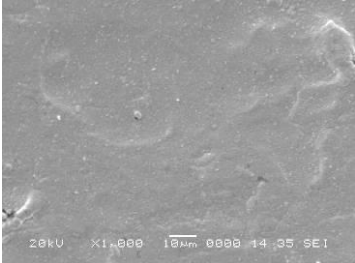
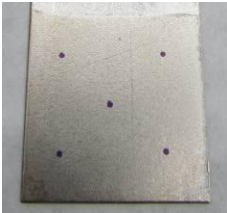
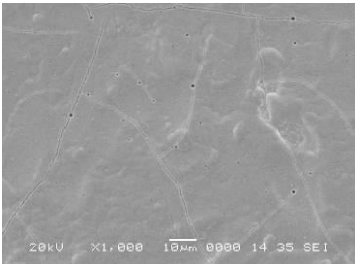
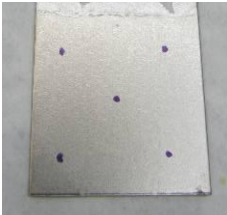
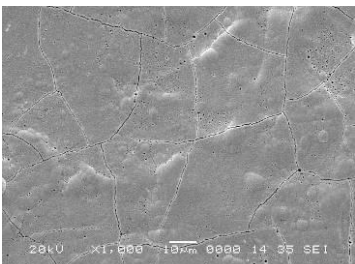
En la Tabla 7-2 se muestra el aspecto y la morfología de los recubrimientos estudiados. Los depósitos obtenidos a bajas densidades de corriente presentaban un aspecto brillante, homogéneo y uniforme en toda la superficie del cátodo. A partir de valores de densidades de corriente de -5 A dm<sup>-2</sup> empezaron a aparecer zonas quemadas en los bordes de las piezas (puntos de alta densidad de corriente), siendo este efecto más pronunciado a medida que aumentaba la  $j$  aplicada. Por otra parte, el estudio morfológico de las capas reveló que las densidades de corriente más bajas daban lugar a depósitos más homogéneos y compactos, mientras que a partir de una  $j = -2$  A dm<sup>-2</sup> se observó la formación de grietas en la superficie de



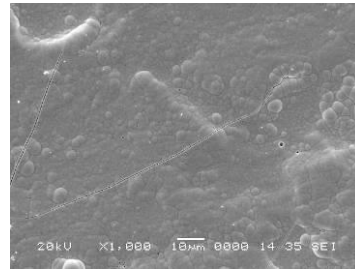
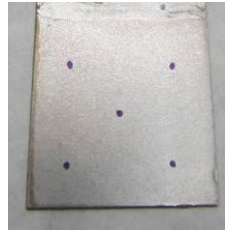
## 7. Estudio del electrolito de NiW

las piezas, cuya profundidad parecía aumentar a medida que aumentaba la  $j$  aplicada. Asimismo, a partir de una  $j = -5 \text{ A dm}^{-2}$  los depósitos se caracterizaban por ser menos uniformes y coherentes, presentando unas protuberancias en su superficie.

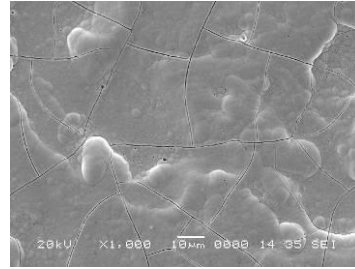
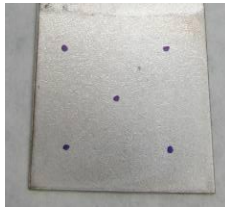
*Tabla 7-2: Aspecto y morfología de los depósitos en función de la densidad de corriente aplicada*

$-j / \text{A dm}^{-2}$	Aspecto	Morfología
0.5		
1		
2		
3		

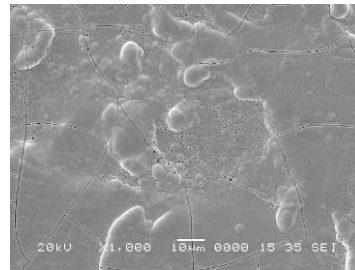
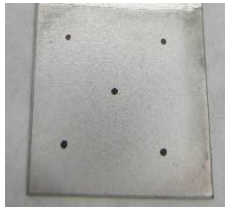
4



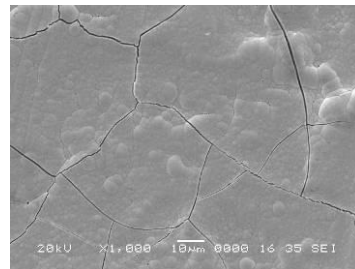
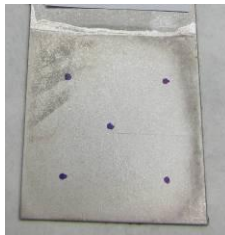
5



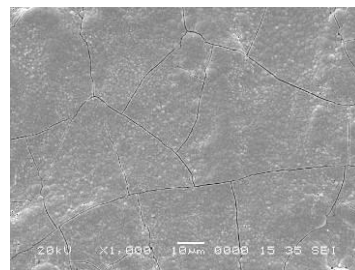
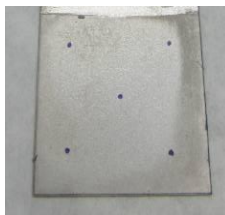
6



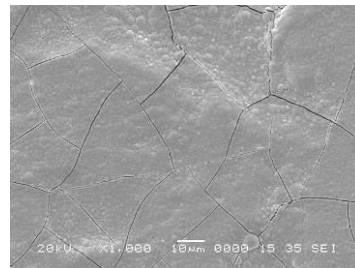
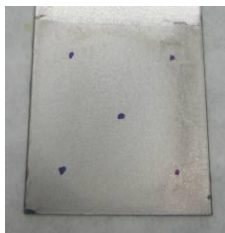
7



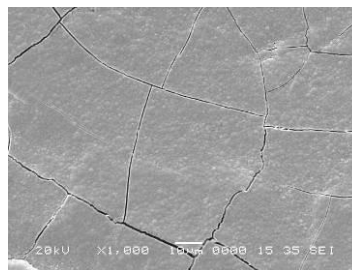
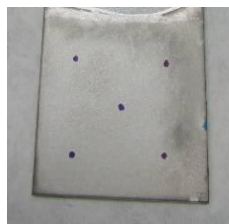
8



9



10



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se estableció que la densidad de corriente media ( $j_{av}$ ) en el sistema estudiado debía ser inferior a  $-5 \text{ A dm}^{-2}$ , con objeto de conseguir una máxima eficiencia de proceso y una buena calidad de los depósitos.

### 7.3 Evolución del electrolito con la carga aplicada

Con objeto de llevar a cabo el estudio de la influencia de la electrodeposición mediante pulsos de corriente sobre la composición, la estructura y las propiedades de los depósitos de NiW (capítulo 8) de una manera fiable y reproducible, se trabajó en condiciones de baño nuevo. Es decir, para poder asegurar que los cambios observados en las características de los depósitos de NiW se debían a modificaciones de los parámetros de pulso y no a cambios producidos en el electrolito, fue necesario realizar un estudio previo para establecer el valor de carga máxima que podía aplicarse al mismo antes de su sustitución.

En este contexto, se analizó la concentración de Ni y W en el electrolito y la composición y el aspecto de los depósitos tras aplicar cargas consecutivas de 1296 C, en las condiciones definidas en el apartado 3.2.2.3. En la Figura 7-9 se muestra la variación de  $[\text{Ni}^{2+}]$  y  $[\text{WO}_4^{2-}]$  en el electrolito respecto a sus valores iniciales en función de la carga total aplicada. Se comprobó que se producía una disminución de la concentración de ambos metales a medida que se hacía pasar corriente en el baño, obteniendo un valor promedio de variación de 130 ppm de  $\text{Ni}^{2+}$  y 148 ppm de  $[\text{WO}_4^{2-}]$  cada 1296 C.

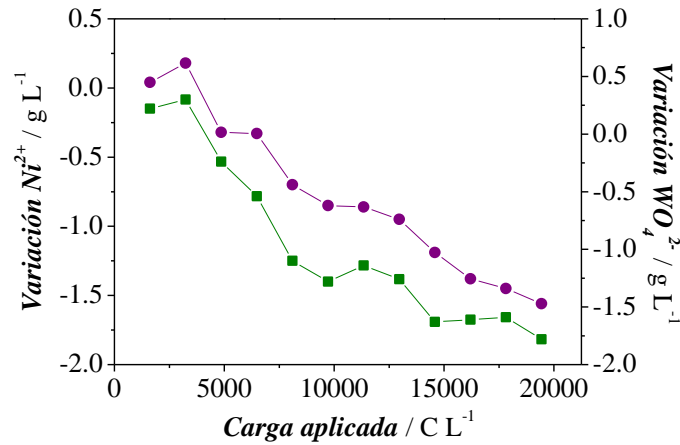


Figura 7-9: Evolución de  $[Ni^{2+}]$  (—) y  $[WO_4^{2-}]$  (—) referentes a las concentraciones metálicas iniciales en función de la carga aplicada

En la Figura 7-10 se indica la evolución del espesor y del % en peso de W de los depósitos obtenidos en función de la carga aplicada. Se observó una disminución media del espesor de  $0.35 \mu\text{m}$  y un aumento promedio del  $0.22\%$  en peso de W en la aleación cada  $1620 \text{ C L}^{-1}$ . Estos resultados coinciden con el comportamiento observado previamente en el estudio mediante célula Hull: la disminución de  $[Ni^{2+}]$  en el electrolito provoca una disminución del espesor y del % en peso de W en la aleación, mientras que la disminución de  $[WO_4^{2-}]$  prácticamente no afecta a dichos parámetros.

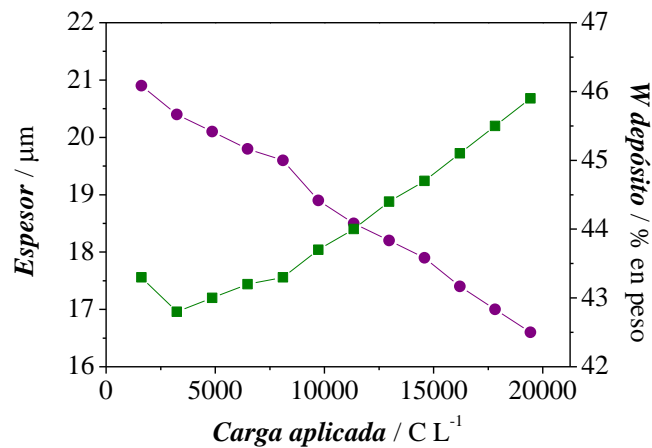


Figura 7-10: Evolución del espesor (—) y el % en peso (—) de W con la carga aplicada

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se estableció una carga máxima de  $14580 \text{ C L}^{-1}$  antes de la renovación del baño, asumiendo una modificación del espesor  $\leq 3 \mu\text{m}$  y de un contenido en W del depósito  $\leq 2\%$  en peso como consecuencia del envejecimiento del mismo.

### 7.4 Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más importantes derivadas del estudio del electrolito de NiW:

- El estudio realizado mediante célula Hull ha permitido definir el electrolito utilizado en la obtención de los recubrimientos de NiW, seleccionando las condiciones que permiten alcanzar un compromiso entre una eficiencia de corriente adecuada y el máximo contenido en W de la aleación.
- La concentración de níquel en el electrolito constituye un factor determinante en el espesor y el contenido en W de la aleación, observándose un incremento de la eficiencia y una disminución del % en peso de W en el depósito a medida que aumenta la  $[\text{Ni}^{2+}]$  en el electrolito.
- La concentración de wolframio en el electrolito estudiado no tiene un efecto importante sobre el espesor y el contenido en W del recubrimiento. Se ha apreciado un ligero incremento del % en peso de W en el depósito a medida que aumenta la  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , si bien la inestabilidad de la composición de la aleación con la densidad de corriente aumenta a  $[\text{WO}_4^{2-}]$  altas.
- Se ha comprobado que un aumento del pH del electrolito provoca una disminución importante del espesor y, en consecuencia de la eficiencia y un incremento del % en peso de W en la aleación, siendo el efecto más acusado a medida que se trabaja a mayores densidades de corriente.
- La modificación de la temperatura del electrolito no provoca cambios importantes en el espesor del depósito. Por otro lado, se produce una ligera disminución del % en peso de W en la aleación al aumentar la temperatura, efecto que se ve favorecido a bajas densidades de corriente.
- Si se trabaja a altas densidades de corriente catódicas se produce una disminución de la eficiencia y un incremento del % en peso de W del depósito. Además, la densidad de corriente provoca cambios en la morfología y en el aspecto de los recubrimientos de NiW.
- Se ha establecido un valor máximo de la densidad de corriente media de  $-5 \text{ A dm}^{-2}$ , con objeto de conseguir una máxima eficiencia de proceso y una buena calidad de los depósitos.

- El análisis de la evolución del electrolito con la carga aplicada indica que se produce una disminución promedio de 130 ppm en la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  y de 148 ppm en la concentración de  $\text{WO}_4^{2-}$  cada  $1620 \text{ C L}^{-1}$  ( $0.45 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ ) aplicados en el electrolito en las condiciones utilizadas en el estudio de la estabilidad del baño. Asimismo, se produce una disminución media del espesor de  $0.35 \mu\text{m}$  y un aumento promedio del 0.22% en peso de W en la aleación cuando se aplica dicha carga.
- Se ha establecido un valor de carga máxima a aplicar antes de la sustitución del electrolito de  $14580 \text{ C L}^{-1}$  ( $4.05 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ ), asumiendo una modificación del espesor de  $3 \mu\text{m}$  y de un contenido en W del depósito del 2% en peso como consecuencia de la variación de la concentración de sus componentes.

Referencias bibliográficas

- 1 O. Younes, E. Gileadi, *Journal of Electrochemical Society* 149 (2002) C100
- 2 N. Eliaz, T.M. Shridar, E. Gileadi, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893
- 3 I. Mizushima, P.T. Tang, .N. Hansen, M.A.J. Somers, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 888
- 4 M. Donten, *Journal of Solid State Electrochemistry* 3 (1999) 87
- 5 N. Eliaz, E. Gileadi, "Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals," Chapter 4, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42, C.G. Vayenas, R.E. White and M.E. Gamboa-Aldeco, Springer, New York (Estados Unidos), 2008
- 6 M.D. Obradovic, R.M. Stevanovic, A.R. Despic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552 (2003) 185
- 7 S.O. Moussa, M.A.M. Ibrahim, S.S. Abd El Rehim, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 333
- 8 H. Cesiulis, E. J. Podlaha-Murphy, *Materials Science (Medziagotyra)* 9 (2003) 329
- 9 T. Yamasaki, *Scripta materialia* 44 (2001) 1497
- 10 S. Ruan, C. A. Schuh, *Scripta Materialia* 59 (2008) 1218
- 11 L.M. Chang, Z.T. Wang, S.Y. Shi, W. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1501
- 12 Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S-C Kwon, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 259
- 13 R. Dargis, *Products Finishing, Nov-Dic* (2005)
- 14 G.F. Kinney, J.V. Festa, *Plating* 41 (1954) 380
- 15 V. Massuet, "La célula Hull para el control de baños galvánicos" , Ed. Cedel, Barcelona, (España) 1969
- 16 R.O.Hull, *American Electroplating Society* 27 (1939) 52
- 17 R.M. Krishnan, C.J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraraghavan, S.R. Natarajan, *Metal Finishing July* (1995) 33
- 18 T.M. Shridar, N. Eliaz, E. Gileadi, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) C58
- 19 N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva, *Plating and Surface Finishing* 84 (1997) 67
- 20 T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher, K. Erlich, *Plating and Surface Finishing* 87 (2000) 148

---

21 C.H. Huang, W.Y. She, H.M. Wu, *Plating & Surface Finishing*, December (1999) 79

22 W.E.G. Hansal, S. Roy, "Pulse Plating", Bad Saulgau (Alemania), Leuze Verlag, 2012





8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante .....  
pulsos de corriente



## **8 ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE NiW MEDIANTE PULSOS DE CORRIENTE**

### **8.1 Introducción**

En este trabajo se partió del electrolito definido en el capítulo 7 y de la metodología de trabajo establecida en el capítulo 4 para estudiar mediante técnicas quimiométricas un proceso de electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente, con objeto de desarrollar un recubrimiento alternativo al cromo duro.

Tal y como se ha expuesto en la introducción de esta Tesis, las investigaciones llevadas a cabo en la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente suelen utilizar el método tradicional de modificación de una variable en cada experimento. La investigación mostrada en el presente capítulo tiene como objetivo general la aplicación de métodos quimiométricos en el estudio y optimización de un proceso de electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar, con el apoyo de herramientas quimiométricas, un proceso de electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente, analizando el efecto de los parámetros de pulso, así como de la interacción entre los mismos, sobre la estructura y propiedades de los depósitos obtenidos.
- Estudiar el efecto de la adición de un aditivo tensioactivo en el electrolito sobre las características de los recubrimientos de NiW obtenidos.
- Establecer una relación entre las propiedades estructurales y físicas de los recubrimientos de NiW mediante el empleo de técnicas de análisis multivariable, en particular, el análisis en componentes principales (PCA).
- Validar la metodología establecida en el capítulo 4 en el estudio de la electrodeposición de aleaciones mediante pulsos de corriente.

### **8.2 Definición de las secuencias experimentales**

Teniendo en cuenta la información encontrada en bibliografía y con objeto de analizar quimiométricamente un tipo de secuencia de pulsos diferente a las estudiadas en el capítulo 4 de esta Tesis, se decidió utilizar un modelo de pulso unipolar para la obtención de los recubrimientos de NiW (Figura 8-1).

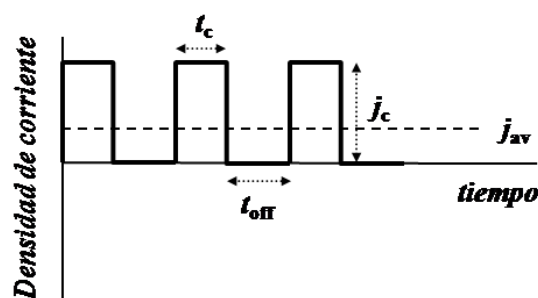


Figura 8-1: Esquema de una secuencia de pulsos unipolar

Se seleccionaron cuatro factores de entrada para el estudio:

- Los parámetros de pulso  $j_c$ ,  $t_c$  y  $t_{off}$ .
- La adición del tensioactivo sodio dodecil sulfato (SDS) al electrolito, el cual facilita el desprendimiento del hidrógeno formado en la superficie catódica y evita que quede incluido en el depósito, previniendo así la formación de poros y picaduras. En este caso, los niveles fueron la presencia o no de  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  de este aditivo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado 7.3 de esta Tesis y con objeto de conseguir una máxima eficiencia de proceso y una buena calidad de los depósitos, se introdujo una restricción en el diseño:  $-2 < j_{av} (= j_c t_c / (t_c + t_{off})) < -8 \text{ A dm}^{-2}$ .

La elección del dominio experimental de los parámetros de pulso se determinó tanto en base a los valores descritos en bibliografía [1-4] como a partir de los resultados del estudio realizado sobre la forma de los pulsos de potencial obtenida como respuesta a diferentes  $j_c$ ,  $t_c$  y  $t_{off}$ . Este estudio se llevó a cabo porque, aunque los rectificadores actuales son capaces de aplicar pulsos muy cortos, ello no implica que dichos pulsos lleguen a la superficie del electrodo de forma inalterada, sino que la resistencia del electrolito y, sobre todo, el tiempo de carga y descarga de la doble capa pueden reducir el efecto de la señal eléctrica [5].

La Figura 8-2 muestra el efecto de  $j_c$  sobre la forma de los pulsos para  $t_c$  de 1 ms y de 10 ms. Como se puede observar,  $j_c$  no influye en la forma de los pulsos si bien para  $t_c=10 \text{ ms}$  se detecta que el valor del potencial del electrodo de trabajo que se alcanza durante  $t_{off}$  varía ligeramente en función de  $j_c$ .

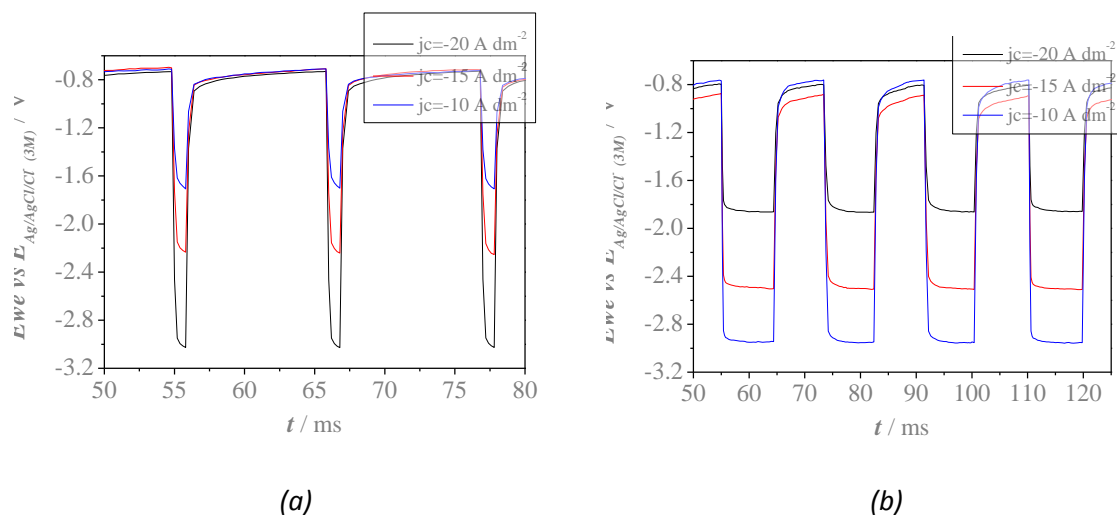


Figura 8-2: Respuesta de potencial tras aplicar secuencias de pulsos con diferentes  $j_c$ ,  $t_{off} = 10$  ms, y  $t_c =$  (a) 1 ms y (b) 10 ms

Con objeto de analizar la inercia del sistema utilizado y la velocidad de cambio del potencial en la superficie electródica con tiempos de pulso cortos (tiempo de carga y descarga de la doble capa), se registró la respuesta del potencial utilizando diferentes  $t_c$  y  $t_{off}$  a una  $j_c = -10 \text{ A dm}^{-2}$ . En la Figura 8-3a se observa que a  $t_c$  muy cortos los pulsos de potencial no presentan la suficiente precisión, mientras que para  $t_c \geq 20$  ms la forma de los pulsos es regular. Además, los pulsos que se aplican con  $t_c > 20$  ms llegan al mismo valor de potencial de pico que para  $t_c = 20$  ms, lo que indica una reproducción precisa de los pulsos rectangulares aplicados a partir de dicho valor de  $t_c$ . Por otra parte, la Figura 8-3b muestra que se alcanzan potenciales más bajos durante el tiempo de pausa a medida que aumenta el  $t_{off}$  y que este valor de potencial tiende a estabilizarse para  $t_{off} \geq 20$  ms, lo que indica una ejecución más exacta de la forma de los pulsos a partir de dicho valor de  $t_{off}$ .

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

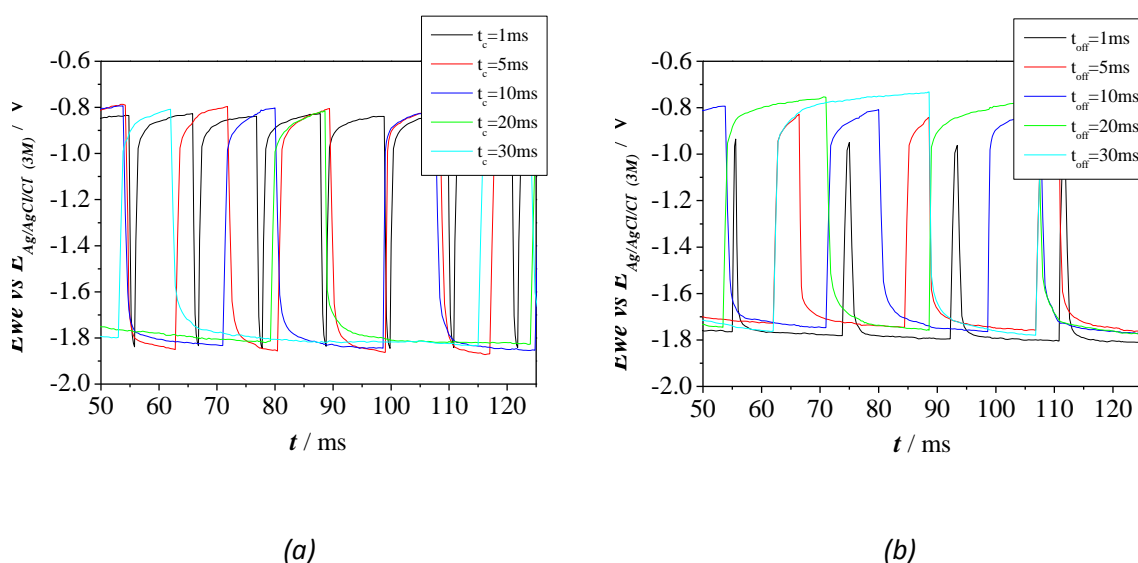


Figura 8-3: Respuesta de potencial tras aplicar secuencias de pulsos con  $j_c = -10 \text{ A dm}^{-2}$  y (a)  $t_{\text{off}} = 10 \text{ ms}$  a diferentes  $t_c$  y (b)  $t_c = 10 \text{ ms}$  a diferentes  $t_{\text{off}}$

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y la información recogida en bibliografía, se decidió establecer el siguiente dominio experimental para cada factor:

- $-j_c$ : 4 – 10  $\text{A dm}^{-2}$
- $t_c$ : 20 – 50 ms
- $t_{\text{off}}$ : 20 – 50 ms
- SDS: NO – SÍ

Partiendo de la experiencia adquirida en el capítulo 4 de esta Tesis, se decidió utilizar la misma metodología en la definición de las secuencias experimentales de obtención de los recubrimientos de NiW. En este sentido, se aplicó un diseño D-óptimo mediante el *software* Design Expert y se definieron 26 secuencias de pulsos de corriente (Tabla 8-1). En total, el modelo presenta cinco puntos replicados y queda bien definido para ajustar los datos a un modelo cuadrático:

$$y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_4D + b_5AB + b_6AC + b_7AD + b_8BC + b_9BD + b_{10}CD + b_{11}A^2 + b_{12}B^2 + b_{13}C^2 + b_{14}D^2 \quad (8-1)$$

Asimismo, se obtuvieron recubrimientos de NiW mediante corriente continua ( $j = -4 \text{ A dm}^{-2}$ ), en presencia y en ausencia de SDS, con objeto de comparar los resultados obtenidos mediante

ambas técnicas (DC y PC). Los experimentos se realizaron en un orden aleatorio y se aplicó la misma carga en todos los casos ( $216 \text{ C dm}^{-2}$ ).

Tabla 8-1: Secuencias experimentales aplicadas en la electrodeposición de NiW

Secuencia	$-j_c / \text{A dm}^{-2}$	$t_c / \text{ms}$	$t_{\text{off}} / \text{ms}$	SDS	$-j_{\text{av}} / \text{A dm}^{-2}$	$t_{\text{dep}} / \text{min}$
D1	5.52	34.82	50.00	Sí	2.27	159
D2	4.60	50.00	40.10	Sí	2.55	141
D3	7.12	34.49	33.33	Sí	3.62	99
D4	7.12	34.49	33.33	No	3.62	99
D5	10.00	20.00	20.00	No	5.00	72
D6	8.83	20.00	27.56	Sí	3.71	97
D7	8.25	50.00	50.00	Sí	4.13	87
D8	4.00	50.00	50.00	No	2.00	180
D9	10.00	50.00	35.00	Sí	5.88	61
D10	4.00	30.43	20.00	No	2.41	149
D11	4.00	43.85	32.45	No	2.30	157
D12	10.00	36.35	20.00	Sí	6.45	56
D13	4.00	50.00	20.00	Sí	2.86	126
D14	10.00	20.00	50.00	Sí	2.86	126
D15	10.00	20.00	50.00	Sí	2.86	126
D16	5.77	20.00	29.27	No	2.34	154
D17	4.00	50.00	50.00	No	2.00	180
D18	6.37	50.00	20.00	No	4.55	79
D19	10.00	42.50	50.00	No	4.59	78
D20	7.96	50.00	21.35	Sí	5.58	65
D21	10.00	50.00	20.00	No	7.14	50
D22	10.00	42.50	50.00	No	4.59	78
D23	10.00	20.00	20.00	No	5.00	72
D24	5.04	20.00	20.00	Sí	2.52	143
D25	7.00	20.00	50.00	No	2.00	180
D26	10.00	50.00	20.00	No	7.14	50

### 8.3 Caracterización de los recubrimientos de NiW

A continuación se describen los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos de NiW obtenidos a partir de las secuencias experimentales definidas en el apartado anterior.



## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

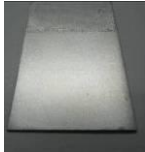
### 8.3.1 Aspecto y color

El análisis visual de los recubrimientos de NiW obtenidos reveló un aspecto homogéneo gris, con brillo no especular y una tonalidad más blanquecina que los recubrimientos de Ni, característica atribuida a la presencia de W.

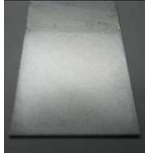
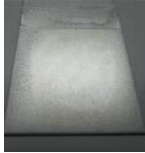
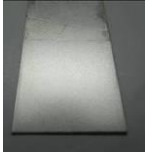
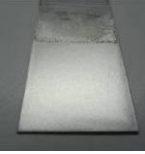
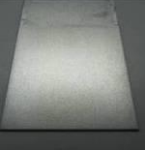
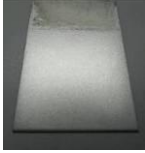
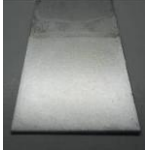

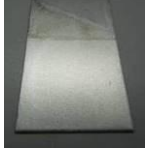
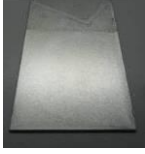
No se observaron variaciones importantes en el acabado estético de los depósitos en función de la secuencia experimental aplicada, aunque, en algunos casos (D9, D12, D18, D21, D26 y DC con SDS), se detectaron bordes más oscuros. La mayor parte de estas secuencias presentaban una carga de pulso alta por lo que dichas zonas oscuras podrían relacionarse con “quemados” debidos a un exceso de densidad de corriente en los extremos de la superficie (Tabla 8-2). Asimismo, en el caso de las secuencias D8, D11, D16, D17 y D25 se detectaron unas pequeñas picaduras en la superficie de las muestras, las cuales podrían ser consecuencia de la evolución de hidrógeno producida durante el proceso de electrodeposición. Cabe mencionar que no se observaron picaduras en ninguno de los depósitos obtenidos en presencia de SDS en el electrolito, lo que estaría de acuerdo con la función del SDS de reducir la tensión superficial y el ángulo de contacto entre las burbujas de hidrógeno y el cátodo, favoreciendo que se separen de la superficie del electrodo antes de que puedan crecer y bloquear la electrodeposición en dichos puntos, evitando así la formación de picaduras [6].

El aspecto de las superficies obtenidas se cuantificó mediante la medida de los parámetros  $L^*a^*b$  de color, determinando además la diferencia  $\Delta L^*$  entre la luminosidad medida con el brillo especular incluido y la medida con el brillo especular excluido. Los resultados no mostraron una variación importante en los parámetros de color de los recubrimientos de NiW en función de la secuencia experimental aplicada (Tabla 8-2).

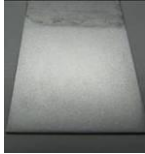
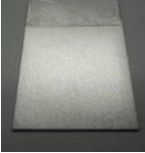



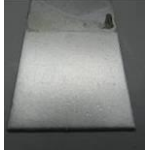
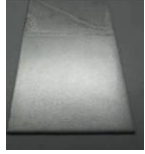
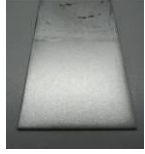
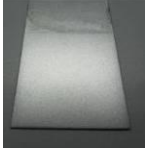
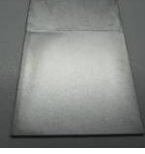
Tabla 8-2: Resultados obtenidos en el análisis de aspecto y color de las capas de NiW

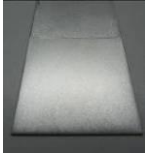

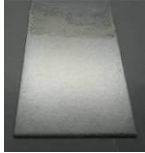
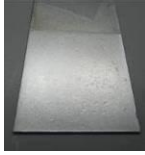
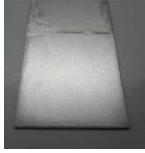
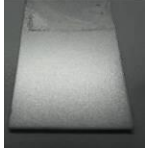

Secuencia	Aspecto	Color						
		$L^*$			$a^*$		$b^*$	
		SCI	SCE	$\Delta L^*$ (SCI-SCE)	SCI	SCE	SCI	SCE
D1		75.34	65.33	10.01	0.99	0.53	7.42	5.85

8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

<b>D2</b>		79.42	70.11	9.31	0.54	0.30	3.71	3.33
<b>D3</b>		77.01	69.11	7.90	0.59	0.46	5.44	5.08
<b>D4</b>		77.97	68.59	9.38	0.51	0.34	3.70	3.36
<b>D5</b>		77.55	70.31	7.24	0.42	0.24	3.37	2.89
<b>D6</b>		77.41	67.21	10.20	0.64	0.37	4.99	4.55
<b>D7</b>		79.12	68.83	10.29	0.49	0.29	2.94	2.83
<b>D8</b>		78.33	66.86	11.47	0.53	0.35	4.89	4.39
<b>D9</b>		77.72	76.01	1.71	0.43	0.43	3.16	3.16
<b>D10</b>		78.27	66.73	11.54	0.51	0.31	4.55	3.87
<b>D11</b>		78.54	66.26	12.28	0.50	0.34	4.35	3.91

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

<b>D12</b>		79.04	73.78	5.26	0.42	0.30	3.01	2.80
<b>D13</b>		79.99	67.15	12.84	0.38	0.06	3.08	2.81
<b>D14</b>		78.55	69.46	9.09	0.55	0.38	4.12	3.75
<b>D15</b>		79.00	67.62	11.38	0.55	0.35	3.68	3.21
<b>D16</b>		76.99	66.34	10.65	0.70	0.36	5.17	4.29
<b>D17</b>		78.72	67.40	11.32	0.54	0.25	4.08	3.61
<b>D18</b>		79.36	70.04	9.32	0.48	0.21	2.80	2.53
<b>D19</b>		76.82	68.36	8.46	0.58	0.33	3.61	3.29
<b>D20</b>		78.95	70.48	8.47	0.44	0.21	3.21	2.92
<b>D21</b>		76.74	70.44	6.30	0.43	0.29	3.64	3.26

<b>D22</b>		77.12	70.13	6.99	0.53	0.32	3.33	2.99
<b>D23</b>		77.54	68.29	9.25	0.49	0.23	3.80	3.40
<b>D24</b>		79.19	68.22	10.97	0.61	0.29	4.42	4.03
<b>D25</b>		79.07	69.11	9.96	0.57	0.22	3.80	3.40
<b>D26</b>		76.70	69.30	7.40	0.47	0.15	3.03	2.39
<b>DC sin SDS</b>		80.01	70.90	9.11	0.46	0.23	3.05	2.81
<b>DC con SDS</b>		79.68	70.03	9.65	0.42	0.18	2.36	2.13

### 8.3.2 Espesor y composición

A pesar de haberse aplicado una carga constante en todos los casos, se registraron diferencias importantes en los valores de espesor medidos en las capas de NiW obtenidas a partir de las secuencias experimentales estudiadas (Tabla 8-3). En general, la eficiencia de proceso, estimada a partir de la ecuación (7-2), era inferior al 50%, lo que puede atribuirse a la gran diferencia entre los potenciales de reducción del Ni y W y a una alta reacción de evolución de hidrógeno producida durante el proceso de electrodeposición [7]. Además, se observaron diferencias en la eficiencia catódica en función de la secuencia de pulsos aplicada, aunque únicamente las secuencias D2 y D16 consiguieron superar ligeramente la eficiencia obtenida mediante corriente continua.

8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

Tabla 8-3: Resultados obtenidos en las medidas de espesor y composición de los depósitos

Secuencia	Espesor $\mu\text{m}$	Grado de no uniformidad de espesores %	Veloc. dep. $\mu\text{m min}^{-1}$	W % en peso	Eficiencia %
D1	23.8 ± 2.2	7.5	0.15	39.9	45.9
D2	24.3 ± 0.9	5.0	0.17	44.8	48.7
D3	23.4 ± 1.0	-6.6	0.24	44.4	46.8
D4	19.5 ± 2.8	-2.7	0.20	45.0	39.2
D5	18.5 ± 3.1	-2.9	0.26	48.7	38.1
D6	22.1 ± 1.0	-6.4	0.23	44.9	44.3
D7	22.2 ± 0.4	-0.6	0.26	47.0	45.3
D8	22.4 ± 1.6	6.3	0.12	44.2	44.7
D9	16.6 ± 1.0	9.3	0.27	48.9	34.3
D10	20.6 ± 1.5	12.6	0.14	44.8	41.3
D11	20.6 ± 1.0	4.6	0.13	42.5	40.5
D12	15.2 ± 2.7	3.4	0.27	51.4	31.8
D13	23.3 ± 1.0	-6.6	0.18	42.4	45.8
D14	21.7 ± 0.8	2.1	0.17	44.5	43.4
D15	22.3 ± 1.1	-1.2	0.18	42.6	44.0
D16	24.1 ± 1.6	3.9	0.16	43.3	47.7
D17	23.3 ± 1.7	2.7	0.13	43.0	46.1
D18	20.5 ± 3.4	-1.7	0.26	46.1	41.5
D19	18.2 ± 2.6	4.5	0.23	52.2	38.4
D20	17.2 ± 2.7	4.3	0.27	48.3	35.3
D21	11.9 ± 3.6	2.3	0.24	54.0	25.4
D22	17.7 ± 3.1	4.9	0.23	51.7	37.2
D23	17.9 ± 3.9	1.3	0.25	49.3	37.0
D24	21.8 ± 2.7	13.2	0.15	40.5	42.2
D25	20.0 ± 2.5	1.1	0.11	41.4	39.1
D26	9.8 ± 2.0	7.8	0.19	56.7	21.3
DC sin SDS	23.4 ± 0.9	-2.6	0.26	43.8	46.5
DC con SDS	20.0 ± 2.3	-4.8	0.22	45.1	40.2

Del mismo modo que en el estudio mostrado en el apartado 7.3 de la presente Tesis, se observó un marcado efecto de  $j_{av}$  sobre el espesor de los depósitos (Figura 8-4a). Así, se comprobó que el espesor tendía a disminuir a partir de una  $j_{av} \sim -3.5 \text{ A dm}^{-2}$ , lo que puede

atribuirse a la disminución de la eficiencia de corriente debida al incremento de la reacción de evolución de hidrógeno. En lo que respecta a la velocidad de deposición de los depósitos se observaron diferencias en función de la  $j_{av}$  aplicada. Así, se obtuvieron valores que iban de las  $0.11 \mu\text{m min}^{-1}$  a las  $0.27 \mu\text{m min}^{-1}$ , valores similares a los obtenidos mediante corriente continua ( $0.26 \mu\text{m min}^{-1}$ ).

Por otro lado, se comprobó que la uniformidad de espesores de los depósitos de NiW a lo largo de la superficie era elevada y muy superior a la registrada para los recubrimientos de cromo (apartado 4.2.1.2), por lo que podría decirse que el efecto punta asociado a este proceso no es muy marcado. Se observaron diferencias en la distribución de espesores en función de la secuencia experimental empleada, obteniéndose valores negativos de este parámetro en algunos casos. Estos valores negativos representan que se obtuvo un espesor superior en el centro de las muestras que en los extremos.

Respecto a la composición de los depósitos, se comprobó un marcado efecto de la  $j_{av}$  sobre el contenido en W de la aleación (Figura 8-4b), al igual que se había detectado en el estudio mediante corriente continua (apartados 7.2.6 y 7.3) y de acuerdo con lo descrito por otros autores [8-11]. Este hecho puede deberse a un aumento de la reacción de evolución de hidrógeno que provoca una agitación adicional del electrolito, contribuyendo así al aumento de la densidad de corriente de deposición del W [12,13]. Además, el hidrógeno reduce algunos de los iones  $\text{WO}_4^{2-}$  en la capa de Helmholtz y los incluye en el depósito, incrementando el contenido en W de la aleación [14].

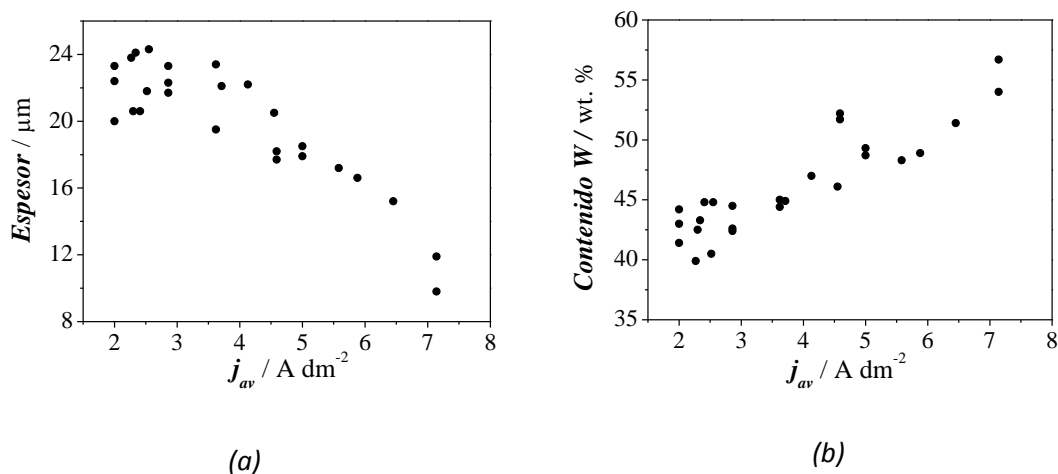


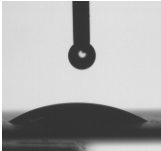
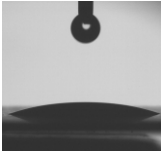
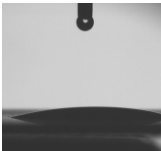
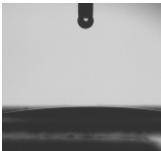
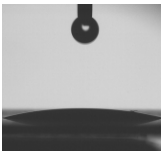
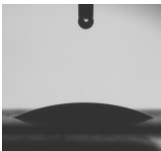
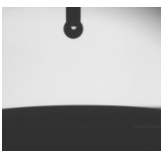

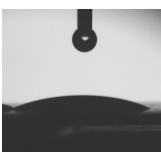
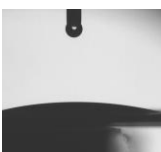



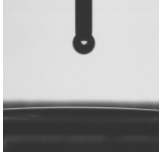
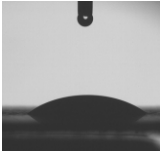


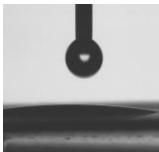
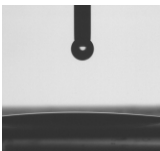
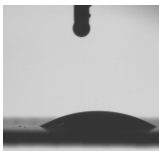
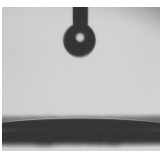
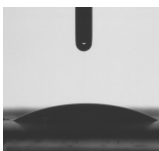


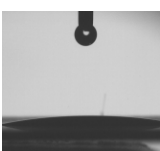
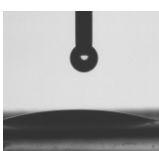
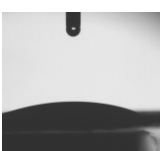
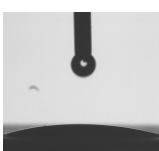
Figura 8-4: Efecto de  $j_{av}$  sobre (a) el espesor y (b) el contenido en W de la aleación de NiW

## 8.3.3 Mojabilidad

La mojabilidad de los recubrimientos de NiW se caracterizó a partir de la medida del ángulo de contacto formado por una gota de agua en su superficie (Tabla 8-4). En general, se observó que los depósitos obtenidos presentaban un ángulo de contacto bajo ( $\theta = 6.4 - 38.8^\circ$ ), siendo difícil de evaluar en algunos casos. Algunas de las secuencias de pulso aplicadas dieron lugar a ángulos de contacto superiores a los conseguidos mediante corriente continua ( $\theta = 19.3^\circ$  sin SDS) y no se detectó un efecto importante de la presencia de SDS en el electrolito ( $\theta = 16.3^\circ$  DC con SDS). La alta mojabilidad presentada por las superficies obtenidas puede influir de manera importante y negativa en la resistencia a la corrosión de las capas, debido a una mayor facilidad de reacción y difusión de las sustancias corrosivas.

Tabla 8-4: Medidas e imágenes del ángulo de contacto obtenidas para las muestras de NiW

Secuencia	Ángulo $\theta / ^\circ$	Imagen gota	Secuencia	Ángulo $\theta / ^\circ$	Imagen gota
D1	38.8		D15	22.5	
D2	33.6		D16	21.6	
D3	20.4		D17	13.6	
D4	19.3		D18	25.9	
D5	16.4		D19	10.0	
D6	25.8		D20	15.2	

<b>D7</b>	16.7		<b>D21</b>	6.4	
<b>D8</b>	19.0		<b>D22</b>	10.7	
<b>D9</b>	8.9		<b>D23</b>	12.7	
<b>D10</b>	7.6		<b>D24</b>	31.4	
<b>D11</b>	11.5		<b>D25</b>	32.7	
<b>D12</b>	18.7		<b>D26</b>	9.7	
<b>D13</b>	15.7		<b>DC sin SDS</b>	19.3	
<b>D14</b>	20.5		<b>DC con SDS</b>	16.3	

#### 8.3.4 Rugosidad y morfología

La caracterización de la rugosidad mostró que los recubrimientos de NiW presentaban un valor alto de  $R_a$  y que éste se veía modificado en función de la secuencia de pulsos aplicada en su obtención (Tabla 8-5). Así, los depósitos obtenidos mediante la aplicación de pulsos de corriente presentaron valores de  $R_a$  de 1.57-2.66  $\mu\text{m}$ , mientras que las secuencias DC (sin SDS y con SDS) dieron lugar a depósitos con una  $R_a \sim 1.80 \mu\text{m}$ .

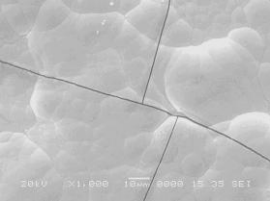
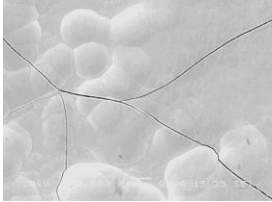
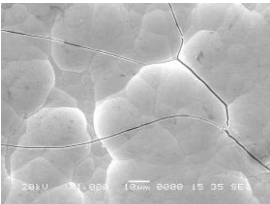
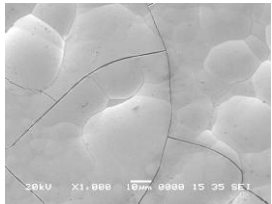
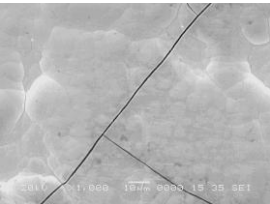
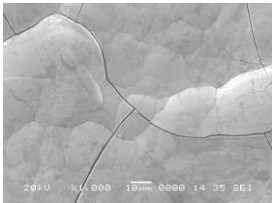
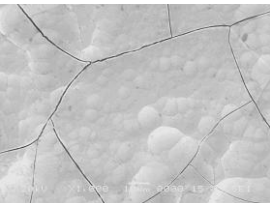
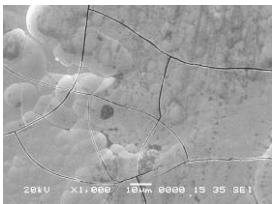
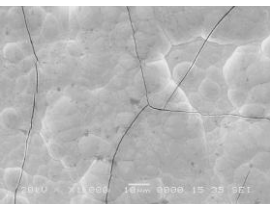
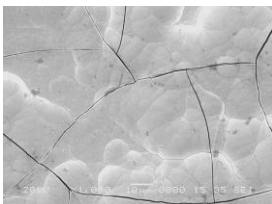
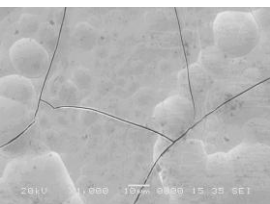
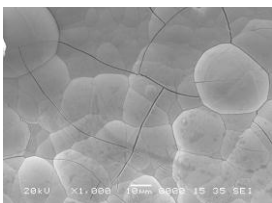
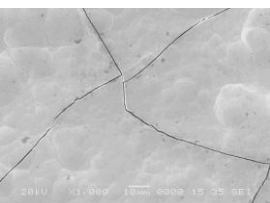
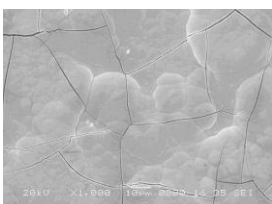


## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

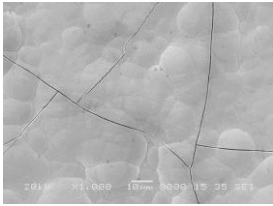
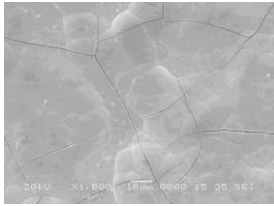
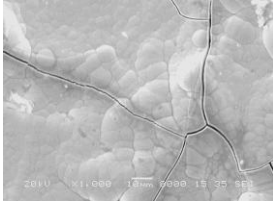
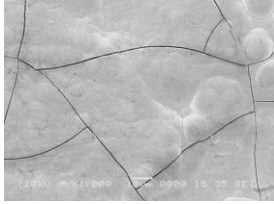
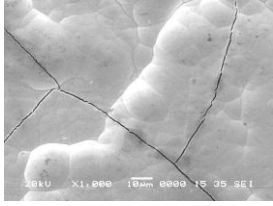
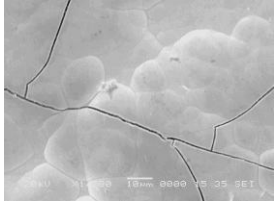
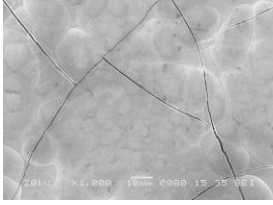
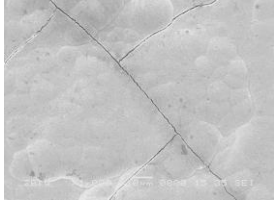
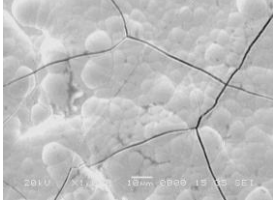
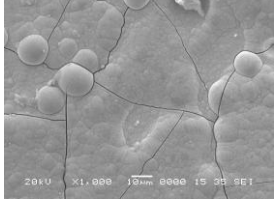
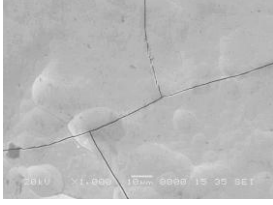
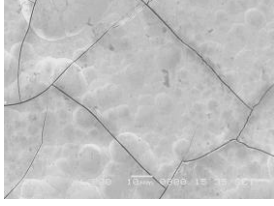
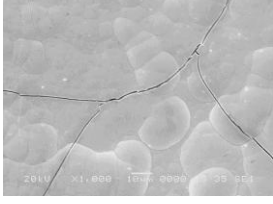
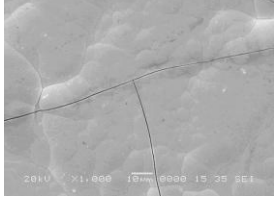
El análisis de las superficies de NiW mediante SEM reveló en todos los casos morfologías compuestas por regiones globulares con espacios entre las mismas, caracterizadas por la presencia de una red de grietas (Tabla 8-5). Además, se observaron glóbulos pequeños sobre otros de mayor tamaño, lo que indica que se trata de superficies no uniformes compuestas por dominios de diferente tamaño, con disposiciones de grano desordenadas sin límites definidos. Algunos recubrimientos con un mayor contenido en W y un tamaño de cristal pequeño (D9, D12, D18, D19, D20, D21, D26) mostraban una mayor definición y una disminución del tamaño y de la forma de los glóbulos. La morfología observada coincide con lo reportado por L. Zhu et al. [15] para recubrimientos obtenidos a partir de un electrolito similar al estudiado en este trabajo.

La presencia de grietas en los recubrimientos podría relacionarse con la considerable cantidad de hidrógeno formada en el cátodo, tal y como puede presuponerse de la baja eficiencia de corriente alcanzada en la electrodeposición (Tabla 8-3), ya que la adsorción de hidrógeno y el contenido residual de hidrógeno pueden alterar las tensiones del depósito. Así, se pueden generar tensiones de tracción por la difusión del hidrógeno fuera de la superficie del depósito o hacia el sustrato, causando la contracción de la superficie o la expansión de la capa inferior. Adicionalmente, se pueden formar tensiones de compresión debido al hidrógeno remanente en la capa superficial, llenando los huecos y expandiéndolos. Este comportamiento puede cambiar las tensiones de tracción a compresión y dar lugar a la formación de grietas [14].

Tabla 8-5: Valores de rugosidad e imágenes SEM de la morfología de las superficies de NiW

Sec.	$R_a / \mu\text{m}$	Morfología	Sec.	$R_a / \mu\text{m}$	Morfología
D1	$2.66 \pm 0.54$		D15	$2.18 \pm 0.19$	
D2	$2.04 \pm 0.37$		D16	$2.15 \pm 0.52$	
D3	$1.84 \pm 0.06$		D17	$2.26 \pm 0.27$	
D4	$1.90 \pm 0.13$		D18	$2.00 \pm 0.07$	
D5	$1.90 \pm 0.18$		D19	$1.57 \pm 0.31$	
D6	$1.94 \pm 0.1$		D20	$1.91 \pm 0.13$	
D7	$1.91 \pm 0.35$		D21	$1.84 \pm 0.086$	

8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

<b>D8</b>	$2.32 \pm 0.53$		<b>D22</b>	$1.61 \pm 0.24$	
<b>D9</b>	$2.24 \pm 0.42$		<b>D23</b>	$1.85 \pm 0.10$	
<b>D10</b>	$2.27 \pm 0.07$		<b>D24</b>	$1.63 \pm 0.06$	
<b>D11</b>	$2.04 \pm 0.06$		<b>D25</b>	$1.93 \pm 0.33$	
<b>D12</b>	$1.93 \pm 0.14$		<b>D26</b>	$1.78 \pm 0.12$	
<b>D13</b>	$2.14 \pm 0.14$		<b>DC sin SDS</b>	$1.79 \pm 0.15$	
<b>D14</b>	$2.09 \pm 0.13$		<b>DC con SDS</b>	$1.85 \pm 0.14$	

### 8.3.5 Microestructura cristalina

En la Tabla 8-6 se muestran los difractogramas obtenidos, los factores de textura calculados, así como los valores estimados del tamaño de cristal aplicando la ecuación de Scherrer para el pico más intenso (111) en los diferentes recubrimientos de NiW estudiados.

En todos los casos analizados, los picos observados en los difractogramas corresponden a la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del níquel, no detectándose picos correspondientes a los componentes  $Ni_4W$ , NiW o W puro (otras posibles fases del sistema NiW). Además, se observó un desplazamiento del pico principal (111) hacia ángulos más bajos respecto al correspondiente al del Ni puro fcc ( $44.5^\circ$ ) [16], lo que sugiere la incorporación de átomos de W en la matriz de Ni [7,17] y parece indicar que el recubrimiento estaría formado por una solución sólida de W embebido en la matriz de Ni. De acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases correspondiente a la aleación binaria NiW (Figura 8-5), el W forma una solución sólida en la matriz de Ni por debajo de un contenido en W inferior al 13% atómico (32% en peso). Sin embargo, los recubrimientos analizados en este trabajo presentan un contenido en W mayor ( $> 14.5\%$  atómico), lo que, de acuerdo con el diagrama de fases correspondería a una fase predominante de  $Ni_4W$  y no a una solución sólida. Sin embargo, las condiciones de equilibrio estable son cinéticamente muy difíciles de alcanzar en el sistema NiW y autores como Schuh et al. [18] han detectado la formación de una solución sólida metaestable entre  $Ni_4W$  y Ni para concentraciones de W superiores al 13% atómico en W. Estos autores postulan la probabilidad de que coexista una solución sólida de no-equilibrio con una solución metaestable sólida, excediendo de esta manera los límites de solubilidad esperados para el W. A esta justificación se puede añadir los resultados de estudios que demuestran que la estructura de fase de las aleaciones obtenidas por electrodeposición puede diferir significativamente respecto a las aleaciones obtenidas metalúrgicamente [4]. En este sentido, se podría concluir que el análisis mediante difracción de rayos X de las muestras de este estudio sugiere que los recubrimientos de NiW obtenidos son una solución sólida de W basada en la estructura del componente mayoritario (Ni).

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

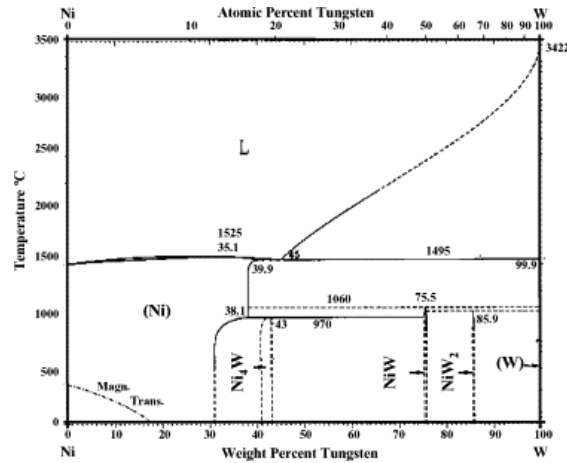


Figura 8-5: Diagrama de equilibrio de fases de Ni-W en función del % en peso y % atómico de los metales en la aleación [19]

En todos los difractogramas obtenidos destaca la fuerte texturación del depósito en la dirección (111), lo que se atribuye a un crecimiento cristalino preferente en esta orientación debido a las bajas tensiones asociadas a dicha dirección [7]. Sin embargo, se observaron diferencias en la intensidad y en la anchura de los picos en función de la secuencia experimental aplicada en la obtención de los recubrimientos, lo que se atribuye a cambios en el tamaño de cristal ( $D$ ), tal y como se refleja en la Tabla 8-6. En este sentido, en la Figura 8-6 se muestra el efecto de  $j_{av}$  sobre el tamaño de cristal, donde se puede observar un aumento del mismo con  $j_{av}$  hasta alcanzar al valor de  $-3.5 \text{ A dm}^{-2}$ , a partir del cual se produce una disminución muy importante del tamaño de cristal, produciéndose una transición parcial de una estructura fcc a una estructura más amorfa, lo que se puede relacionar con el mayor contenido en W de la aleación. Asimismo, se observó que la adición de SDS al electrolito provocaba un cambio en la estructura cristalina y un aumento importante del tamaño de cristal, lo que puede atribuirse al efecto del aditivo sobre la adsorción, incorporación y distribución de hidrógeno en la superficie del cátodo. Investigaciones previas han demostrado que los tensioactivos influyen sobre la estructura cristalina, las dislocaciones de la aleación y las tensiones del recubrimiento, lo que explicaría los cambios observados [14].

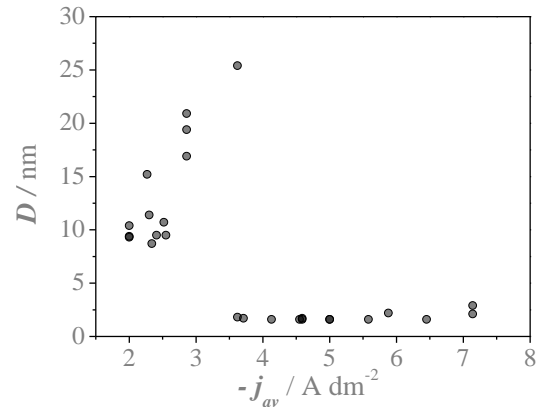
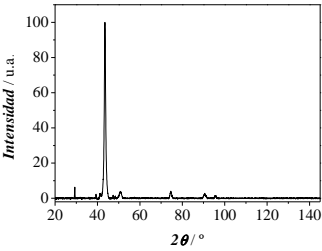
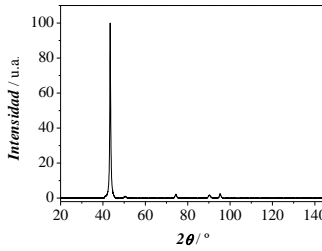
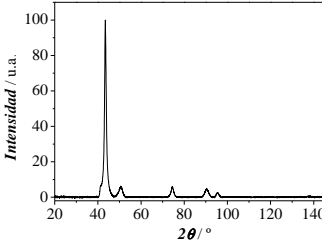
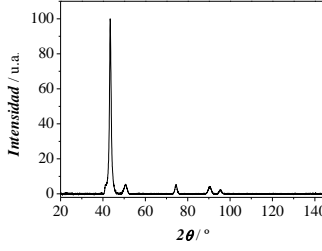
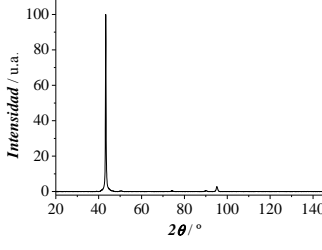
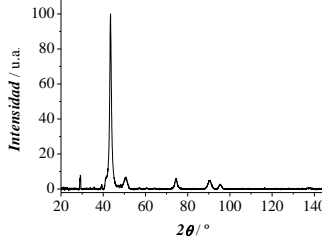
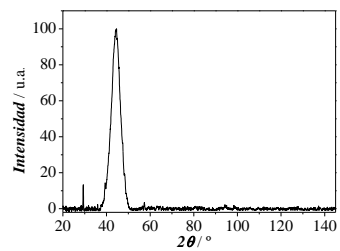


Figura 8-6: Efecto de  $j_{av}$  sobre el tamaño de cristal

Tabla 8-6: Difractogramas obtenidos, factores de textura y tamaños de cristal estimados para los recubrimientos de NiW estudiados

Sec.	Difractograma	Textura		Tamaño de cristal $D$ / nm	Sec.	Difractograma	Textura		Tamaño de cristal $D$ / nm
		$T(111)$	$T(220)$				$T(111)$	$T(220)$	
D1		2.84	0.72	15.2	D15		4.88	0.24	19.4
D2		2.59	0.85	9.5	D16		2.98	0.67	8.7
D3		3.49	0.09	25.4	D17		2.72	0.84	9.3

**D4**

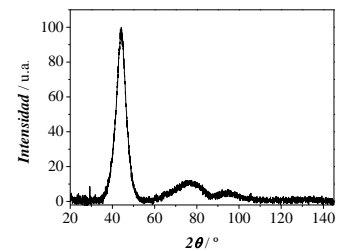


3.82

0.20

1.8

**D18**

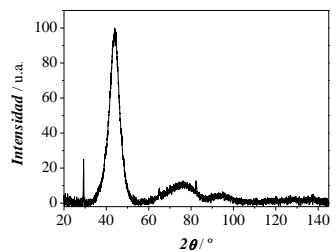


1.24

0.82

1.6

**D5**

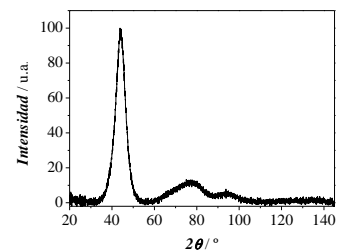


1.19

0.78

1.6

**D19**

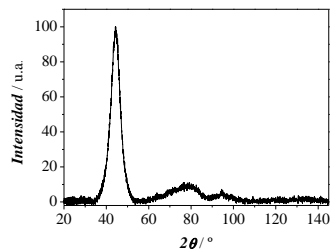


1.29

0.84

1.6

**D6**

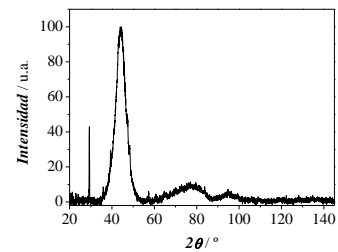


1.48

0.74

1.7

**D20**



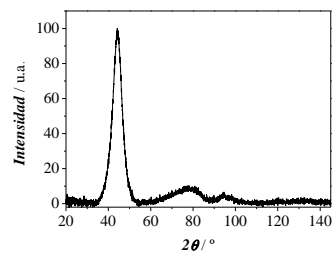
1.31

0.67

1.6



D7

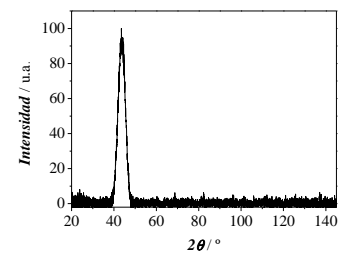


1.75

0.82

1.6

D21

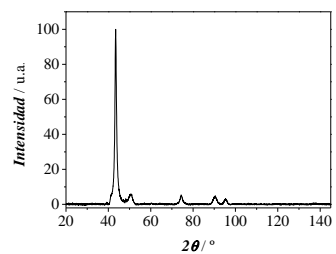


1.83

0.36

2.1

D8

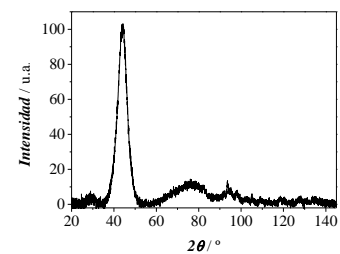


2.59

0.78

9.4

D22

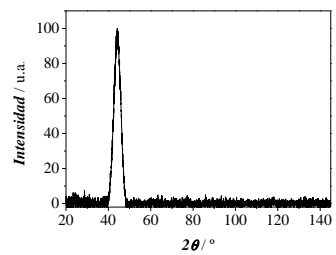


1.07

0.72

1.7

D9

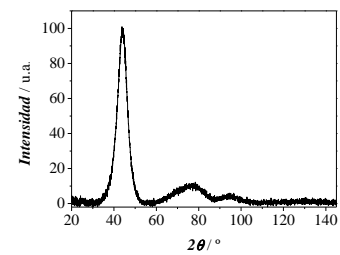


2.18

0.43

2.2

D23

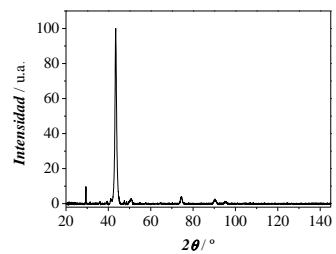


1.58

0.91

1.6

**D10**

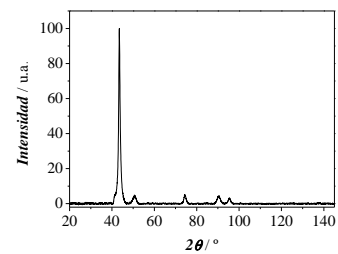


3.45

0.76

9.5

**D24**

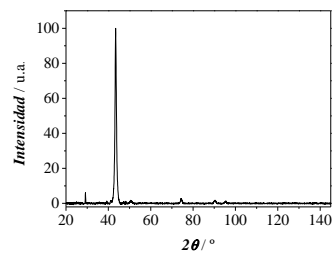


2.85

0.65

10.7

**D11**

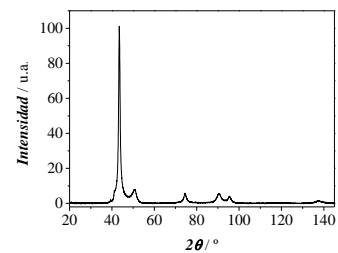


4.06

0.58

11.4

**D25**

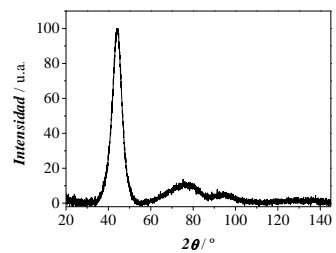


2.16

0.61

10.4

**D12**

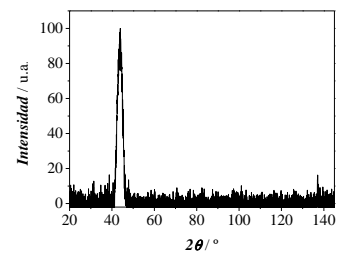


1.52

1.02

1.6

**D26**



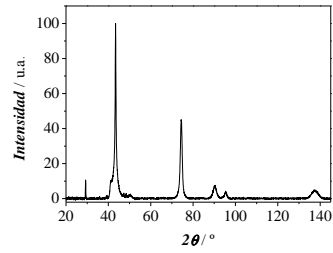
1.67

0.40

2.9

230

D13

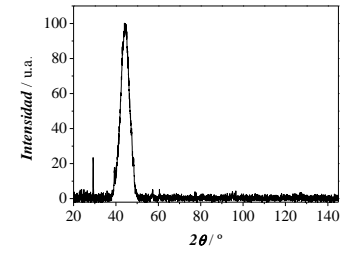


1.17

2.93

16.9

DC sin  
SDS

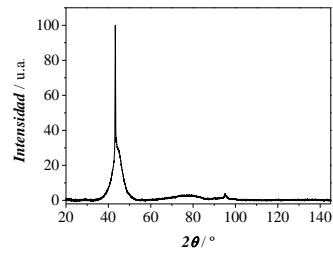


2.26

0.19

1.8

D14

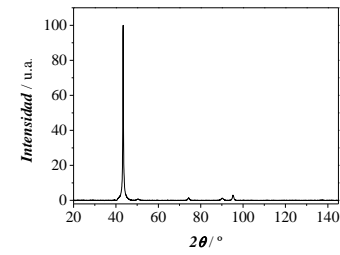


3.94

0.33

20.9

DC con  
SDS



5.03

0.24

26.1

### 8.3.6 Propiedades mecánicas: dureza y módulo de Young

Las propiedades mecánicas de los depósitos de NiW son una de las características más importantes a tener en cuenta de cara a la sustitución de los recubrimientos de cromo duro. En este trabajo se caracterizaron las propiedades mecánicas de los depósitos a partir de los valores de dureza y el módulo de Young. Los resultados obtenidos mostraron una variación en las propiedades mecánicas de los recubrimientos de NiW en función de la secuencia experimental aplicada. En la Tabla 8-7 se muestran los resultados obtenidos.

La aplicación de la electrodeposición mediante pulsos de corriente provocó cambios importantes en los valores de dureza de los depósitos, variando desde los 634 a los 943 HV, lo que puede relacionarse con su influencia sobre el contenido en W, la estructura cristalina y el tamaño de cristal. En muchos casos los recubrimientos de NiW depositados mediante pulsos de corriente presentaban una dureza muy superior a la conseguida mediante corriente continua (700 HV), llegando incluso a una dureza de 943 HV, alcanzando así los valores habituales ofrecidos por los recubrimientos de cromo duro.

Respecto a los valores del módulo elástico, en general, se obtuvieron valores más bajos que los presentados por los recubrimientos de cromo duro, lo que indicaría una mayor elasticidad del NiW. Por otro lado, se observaron diferencias en función de la secuencia experimental aplicada (107 - 179 GPa), lo que podría atribuirse a los cambios en el tamaño de cristal y el % W en la aleación.

La adición de SDS al electrolito no dio lugar a cambios importantes en la dureza aunque se observó un incremento del módulo de Young, atribuible a los cambios observados en la estructura cristalina de las capas.

*Tabla 8-7: Dureza y Módulo de Young de los recubrimientos de NiW en sección*

<b>Secuencia</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>E / GPa</b>	<b>Secuencia</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>E / GPa</b>
<b>D1</b>	789 ± 2	167 ± 5	<b>D15</b>	759 ± 61	135 ± 9
<b>D2</b>	821 ± 16	160 ± 9	<b>D16</b>	838 ± 32	179 ± 8
<b>D3</b>	699 ± 40	150 ± 16	<b>D17</b>	877 ± 26	162 ± 8
<b>D4</b>	689 ± 32	131 ± 14	<b>D18</b>	665 ± 20	128 ± 12
<b>D5</b>	678 ± 29	139 ± 6	<b>D19</b>	746 ± 21	130 ± 11
<b>D6</b>	706 ± 27	127 ± 18	<b>D20</b>	634 ± 38	121 ± 13
<b>D7</b>	649 ± 40	129 ± 13	<b>D21</b>	712 ± 22	134 ± 13
<b>D8</b>	907 ± 24	165 ± 6	<b>D22</b>	738 ± 39	135 ± 19

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

<b>D9</b>	701 ± 48	107 ± 13	<b>D23</b>	639 ± 41	131 ± 8
<b>D10</b>	943 ± 36	183 ± 6	<b>D24</b>	839 ± 34	170 ± 4
<b>D11</b>	795 ± 34	160 ± 13	<b>D25</b>	843 ± 41	176 ± 13
<b>D12</b>	696 ± 19	124 ± 10	<b>D26</b>	566 ± 21	131 ± 4
<b>D13</b>	806 ± 31	144 ± 6	<b>DC sin SDS</b>	699 ± 69	119 ± 10
<b>D14</b>	731 ± 55	125 ± 15	<b>DC con SDS</b>	708 ± 57	181 ± 8

### 8.3.7 Resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos de NiW se evaluó mediante técnicas electroquímicas en un medio aireado de 5% en peso de NaCl (Tabla 8-8).

El valor del *OCP* registrado para el recubrimiento obtenido mediante corriente continua fue de -556 mV vs.  $E_{Ag/AgCl}$ . Las secuencias de pulso aplicadas provocaron ligeros cambios en el valor de este potencial, el cual osciló entre -502 y -593 mV vs.  $E_{Ag/AgCl}$ .

Respecto a la resistencia a la polarización, se obtuvieron valores de  $R_p \sim 1.3$ - $3.1$  kohm  $cm^2$ , no observándose diferencias importantes entre los recubrimientos obtenidos a partir de las diferentes secuencias de pulso y mediante corriente continua ( $R_p \sim 1.5$  kohm  $cm^2$ ). Estos valores son similares a los obtenidos por otros autores para recubrimientos de NiW con alto contenido en W en presencia de cloruros [20-22]. Además, los valores de  $R_p$  obtenidos son del mismo orden de magnitud que la resistencia mostrada por los recubrimientos de cromo duro convencionales obtenidos en el presente trabajo ( $\sim 6.4$  kohm  $cm^2$ ).

Tabla 8-8: Parámetros de corrosión estimados para los recubrimientos de NiW ensayados en NaCl 5% en peso

Secuencia	$E_{corr}/$ mV	$R_p /$ kohm $cm^2$	Secuencia	$E_{corr}/$ mV	$R_p /$ kohm $cm^2$
<b>D1</b>	-511	3.079	<b>D15</b>	-508	2.752
<b>D2</b>	-536	1.977	<b>D16</b>	-539	1.862
<b>D3</b>	-536	1.874	<b>D17</b>	-531	2.318
<b>D4</b>	-557	1.301	<b>D18</b>	-576	1.565
<b>D5</b>	-584	2.199	<b>D19</b>	-556	1.300
<b>D6</b>	-530	1.898	<b>D20</b>	-553	1.301
<b>D7</b>	-519	1.679	<b>D21</b>	-583	2.916
<b>D8</b>	-544	2.154	<b>D22</b>	-567	1.446

<b>D9</b>	-559	1.727	<b>D23</b>	-593	2.232
<b>D10</b>	-548	1.898	<b>D24</b>	-540	2.012
<b>D11</b>	-552	2.359	<b>D25</b>	-529	1.546
<b>D12</b>	-550	1.323	<b>D26</b>	-571	2.845
<b>D13</b>	-515	1.570	<b>DC sin SDS</b>	-556	1.515
<b>D14</b>	-502	2.245	<b>DC con SDS</b>	-531	2.294

### 8.3.8 Relaciones estructura-propiedades

Se analizaron los resultados intentando encontrar correlaciones entre las propiedades estructurales y físicas de los recubrimientos de NiW obtenidos. En general, la alta mojabilidad de las capas podría relacionarse con su rugosidad irregular y elevada y una morfología caracterizada por la presencia de grietas. En este sentido, la limitada resistencia a la corrosión de las capas de NiW obtenidas podría atribuirse a dicha morfología y mojabilidad.

Se observó una relación entre el contenido en W de la aleación, el tamaño de grano y la dureza de los recubrimientos obtenidos. Tal y como se muestra en la Figura 8-7, los depósitos con mayor contenido en W presentan un tamaño de grano pequeño, por debajo de los 5 nm, lo que coincide con lo reportado por diferentes autores, quienes han observado que un aumento de W en la aleación resulta en una transición de una fase cristalina a una fase amorfa o casi amorfa [7,23].

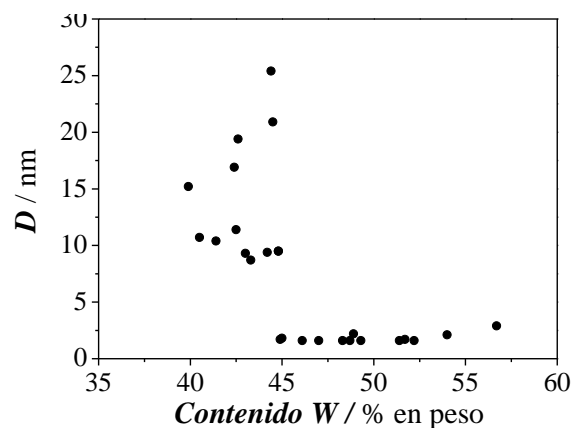


Figura 8-7: Relación entre el contenido en W en la aleación y el tamaño de cristal

En la Figura 8-8 se muestra la relación entre la dureza y el tamaño de grano de los depósitos de NiW estudiados. Como se puede observar, para tamaños de grano superiores a los 9-10 nm los

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

depósitos presentan una relación Hall-Petch directa (ecuación 8-2), es decir, la dureza aumenta a medida que se reduce el tamaño de grano [24].

$$\sigma_y = \sigma_0 + kD^{-1/2} \quad (8-2)$$

donde  $\sigma_y$  es el esfuerzo de fluencia,  $\sigma_0$  es el esfuerzo de fricción,  $D$  es el tamaño de grano y  $k$  es una constante que depende del material y es independiente de la temperatura y el diámetro medio de grano. Teniendo en cuenta la relación entre la dureza  $H$  y la resistencia a la tracción ( $H = (2.5-3) \sigma_0$ ), la relación Hall-Petch puede expresarse como:

$$H_y = H_0 + kD^{-1/2} \quad (8-3)$$

Sin embargo, los depósitos con un tamaño de grano inferior presentan una tendencia inversa, de forma que la dureza aumenta con el tamaño de grano, lo que puede atribuirse a un aumento significativo de la fracción de volumen intercrystalino, especialmente la fracción asociada a la junta triple [17,25]. En este sentido, Artz [26] ha demostrado que el mecanismo de Hall-Petch no es aplicable para tamaños de grano muy pequeños, es decir, cuando el tamaño de grano alcanza el radio de corte del campo de tensión radial de una dislocación. Palumbo [27] y Yamasaki [17] han postulado que el factor más influyente en la dureza de una aleación nanocrystalina es la relación entre la fase nanocrystalina (granos) y la fase intercrystalina (fase de límites de grano). Otros autores [28,29] consideran que la microestructura de un material nanocrystalino es una composición de diferentes fases (crystalina, límites de grano, triple línea, nodos cuadráticos), cada una de las cuales tiene una dureza que contribuye a la dureza total de dicha microestructura. Por su parte, Schuh et al. [18] proponen que un tamaño de grano muy pequeño da lugar a una microestructura constituida por dos fases: el material crystalino y el volumen de límites de grano amorfo. Este último depende de la desorientación entre granos y puede representar más del 50% de la microestructura. En dicha microestructura la deformación del volumen de los límites de grano contribuye significativamente a la deformación total. Se ha demostrado que cuando el tamaño de grano es inferior a 10 nm los límites de grano tienen un espesor mayor que los del material con mayor tamaño de grano. La región interfacial de los nanocrystalales que presentan una estructura con una matriz atómica no periódica se expande en la región central. Se asume que la dureza de la región de límites de grano expandida es baja [17], lo que puede explicar la disminución de la dureza observada a partir de un determinado tamaño de grano.

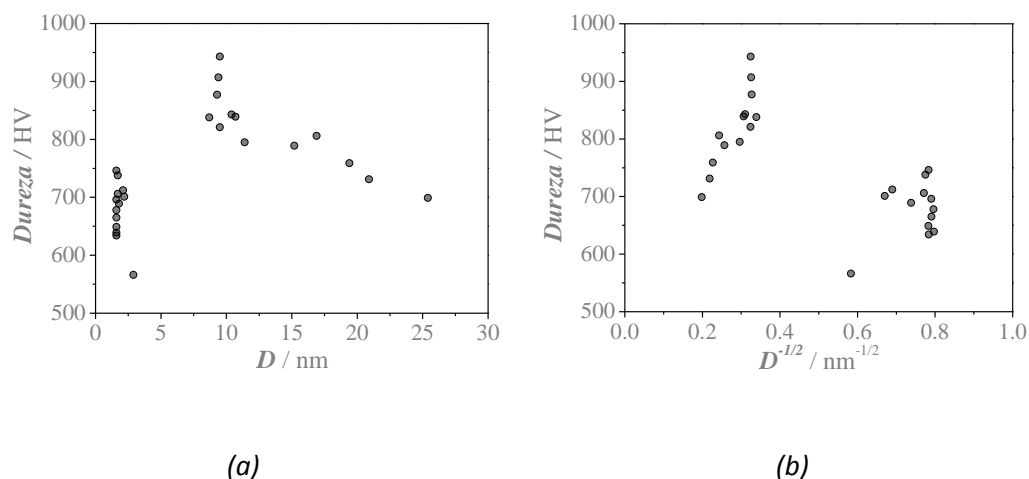


Figura 8-8: (a) Relación directa de la dureza en función del tamaño de grano y (b) gráfica de Hall-Petch de los depósitos de NiW obtenidos

Por otra parte, se observó una tendencia a disminuir el módulo de Young a medida que aumentaba el %W en la aleación (Figura 8-9a), al contrario de lo que cabría esperar teniendo en cuenta la mayor rigidez de los enlaces de W puro ( $E = 402$  GPa) respecto al Ni puro ( $E = 207$  GPa). De hecho, Rupert et al. [30] registraron un incremento lineal de  $E$  con el %W para capas de NiW sputerizadas con un tamaño de grano constante. Sin embargo, los recubrimientos obtenidos en este trabajo no presentan un tamaño de grano constante y se ha detectado una influencia del mismo sobre el módulo de Young (Figura 8-9b). Así, el módulo de Young presenta una disminución importante cuando el tamaño de grano es bajo lo que puede deberse a la influencia del aumento de la fracción volumétrica de los límites de grano y el mayor número de enlaces entre átomos [31], así como a una menor densidad de empaquetamiento en los materiales amorfos respecto a los cristalinos [32].



## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

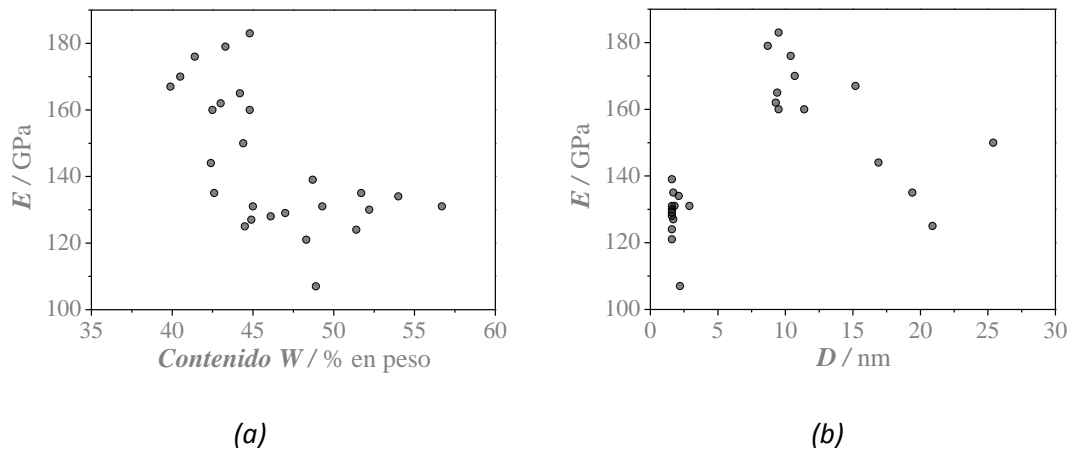


Figura 8-9: Variación del módulo de Young con (a) el %W y (b) el tamaño de grano de los depósitos de NiW estudiados

### 8.4 Análisis de resultados en Componentes Principales

Tras realizar el análisis cualitativo de las propiedades de los recubrimientos de NiW obtenidos mediante las secuencias definidas, se estudió la influencia y las interacciones de los parámetros experimentales y se establecieron relaciones entre las propiedades de los depósitos mediante el análisis de los resultados en componentes principales. Para ello, se siguió la misma metodología que la empleada en el capítulo 4 de esta Tesis.

El modelo PCA se construyó con 28 muestras, 26 definidas mediante el diseño D-óptimo y las muestras obtenidas mediante corriente continua (DC). A partir de las observaciones realizadas en el estudio cualitativo de las propiedades caracterizadas, se decidió centrar el análisis en las siguientes variables: espesor, composición, tamaño de cristal,  $R_p$  y dureza. Se utilizó una matriz de datos de 28x4 para el PCA y el  $PC1$  y el  $PC2$  de este modelo explican el 59 y el 24% de la variación total de los datos respectivamente.

En la Figura 8-10 se muestran los diagramas de *scores* y *loadings* obtenidos mediante la aproximación multivariable. Tal y como se ha comentado en el capítulo 4 de esta Tesis, las secuencias que se encuentran en una posición cercana en el diagrama de *scores* (incluyendo las secuencias DC) dan lugar a tendencias similares en las variables de respuesta evaluadas. De acuerdo con los resultados obtenidos en el PCA, la dureza y el espesor presentarían una relación inversa con %W en el depósito y con  $D^{-1/2}$ , mientras que no se ha encontrado una relación clara de  $R_p$  con las variables analizadas.

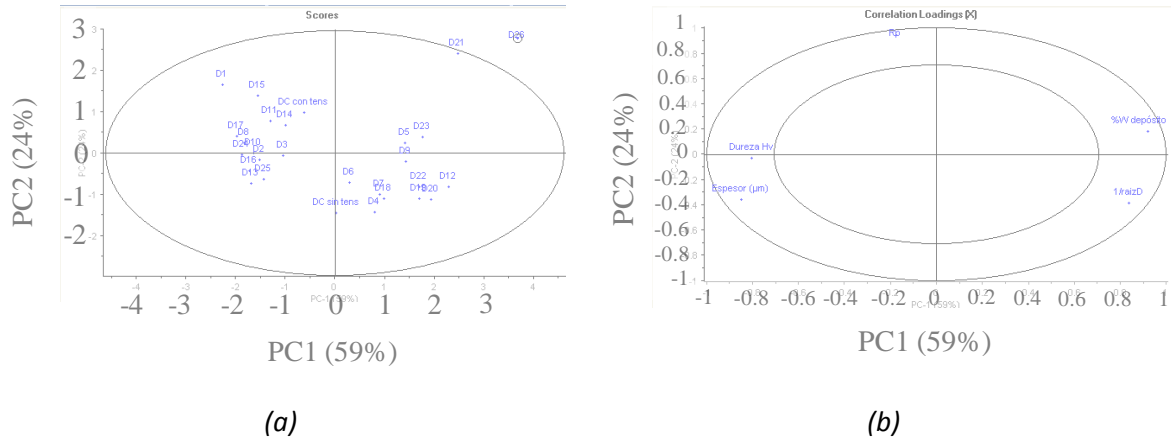


Figura 8-10: (a) Scores y (b) loadings obtenidos en el modelo propuesto

La relación inversa entre el espesor y el %W en el depósito corrobora el análisis y el razonamiento realizados en los apartados 7.3 y 8.3.2 de este trabajo. Por otra parte, teniendo en cuenta las observaciones realizadas en el apartado 8.3.8, donde se habían encontrado dos tendencias en función del rango de tamaño de cristal, se detectó la necesidad de realizar un análisis conjunto de los *scores* y los *loadings* para poder llegar a una conclusión sobre las relaciones entre los parámetros de respuesta. En este sentido, se representó el diagrama de *scores* diferenciando mediante colores cuatro grupos de secuencias en función del valor de  $D^{-1/2}$  que se obtuvo como respuesta (Figura 8-11). En esta representación se observa que todas las secuencias que dan lugar a un  $PC1$  mayor que cero tienen un valor de  $D$  muy bajo (2.9 - 1.6 nm), rango en el que se cumple una relación inversa entre la dureza y  $D^{-1/2}$ , tal y como se ha explicado anteriormente (Hall-Petch inverso, apartado 8.3.8). Asimismo, el hecho de que dicha zona del diagrama incluya los recubrimientos con un reducido tamaño de cristal explicaría también la relación inversa detectada en el diagrama de *loadings* entre la dureza y el %W. La ausencia de relaciones entre  $R_p$  y el resto de variables de respuesta estudiadas podría deberse a que no se registraron diferencias importantes en el valor de este parámetro en función de la secuencia experimental aplicada, lo que indicaría que dichas variables no influyen de manera significativa en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de NiW obtenidos.

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

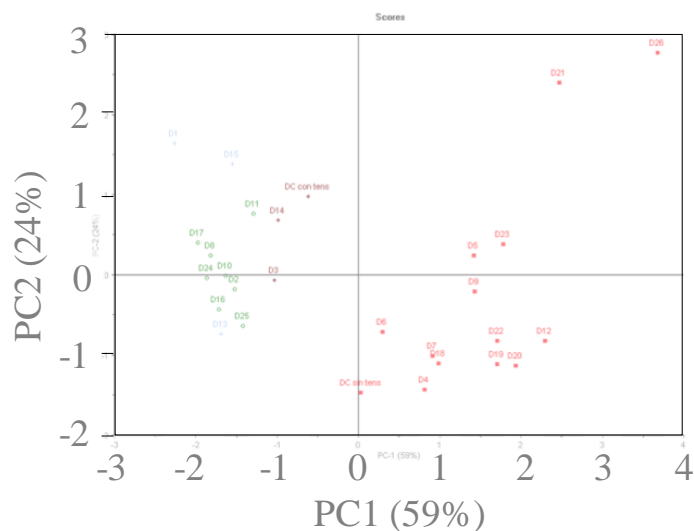


Figura 8-11: Diagrama de scores donde se han diferenciado por colores cuatro rangos para  $D^{-1/2}$ : = 0.20 – 0.22 ( $D = 26.1 - 20.9$ ); = 0.23 – 0.26 ( $D = 19.4 - 15.2$ ); = 0.30 – 0.34 ( $D = 11.4 - 8.7$ ); = 0.59 – 0.79 ( $D = 2.9 - 1.6$ )

De acuerdo con los resultados obtenidos, las muestras con valores de score 1 menores que el valor de la muestra DC sin tensioactivo (valor negativo para  $PC1$ ) presentarían una dureza y una eficiencia de corriente superior a la conseguida mediante corriente continua. Con objeto de establecer una relación entre los parámetros de pulso y las propiedades de los recubrimientos de NiW, se propusieron diferentes modelos y se evaluaron mediante el test  $F$ , el análisis de varianza, la falta de ajuste y la relación entre el coeficiente de determinación hallado y puesto ( $R^2$ ). Este estudio permitió determinar el modelo para  $PC1$  y  $PC2$  que presentaba una mayor fiabilidad y un mejor ajuste, resumido en la Tabla 8-9.

Tabla 8-9: Características del modelo correspondiente a los componentes principales

Variable a optimizar	Modelo	Factores significativos	Adj. $R^2$ / Pred. $R^2$
<b>PC 1 (Dureza y Espesor)</b>	Lineal	$j_c, t_c, t_{off}, tens$	0.92 / 0.89
<b>PC 2 (<math>R_p</math>)</b>	Cuadrático reducido	$j_c, t_c, t_{off}, tens, j_c t_c, j_c t_{off}, j_c tens, t_c t_{off}, t_c tens, t_{off} tens, j_c^2$	0.85 / 0.73

A continuación se muestran las expresiones matemáticas obtenidas para cada modelo definido, las cuales correlacionan los componentes principales con los parámetros de pulso:

- En ausencia de tensioactivo:

$$PC1 = -4.83159 + 0.61726j_c + 0.05997t_c - 0.04781t_{off} \quad (8-4)$$

$$PC2 = 4.79794 - 2.43790j_c - 0.02298t_c + 0.21698t_{off} + 0.01483j_c t_c - 0.02004j_c t_{off} - 0.00254t_c t_{off} + 0.17953j_c^2 \quad (8-5)$$

- En presencia de tensioactivo:

$$PC1 = -5.55007 + 0.61726j_c + 0.05997t_c - 0.04781t_{off} \quad (8-6)$$

$$PC2 = 5.85803 - 2.67998j_c - 0.07347t_c + 0.30047t_{off} + 0.01483j_c t_c - 0.02004j_c t_{off} - 0.00254t_c t_{off} + 0.17953j_c^2 \quad (8-7)$$

Se obtuvieron las superficies de respuesta de  $PC1$  y  $PC2$  con objeto de facilitar el estudio de las relaciones entre los componentes principales y los parámetros estudiados. En la Figura 8-12 se muestran las superficies de respuesta para  $PC1$  y  $PC2$  en presencia de tensioactivo.

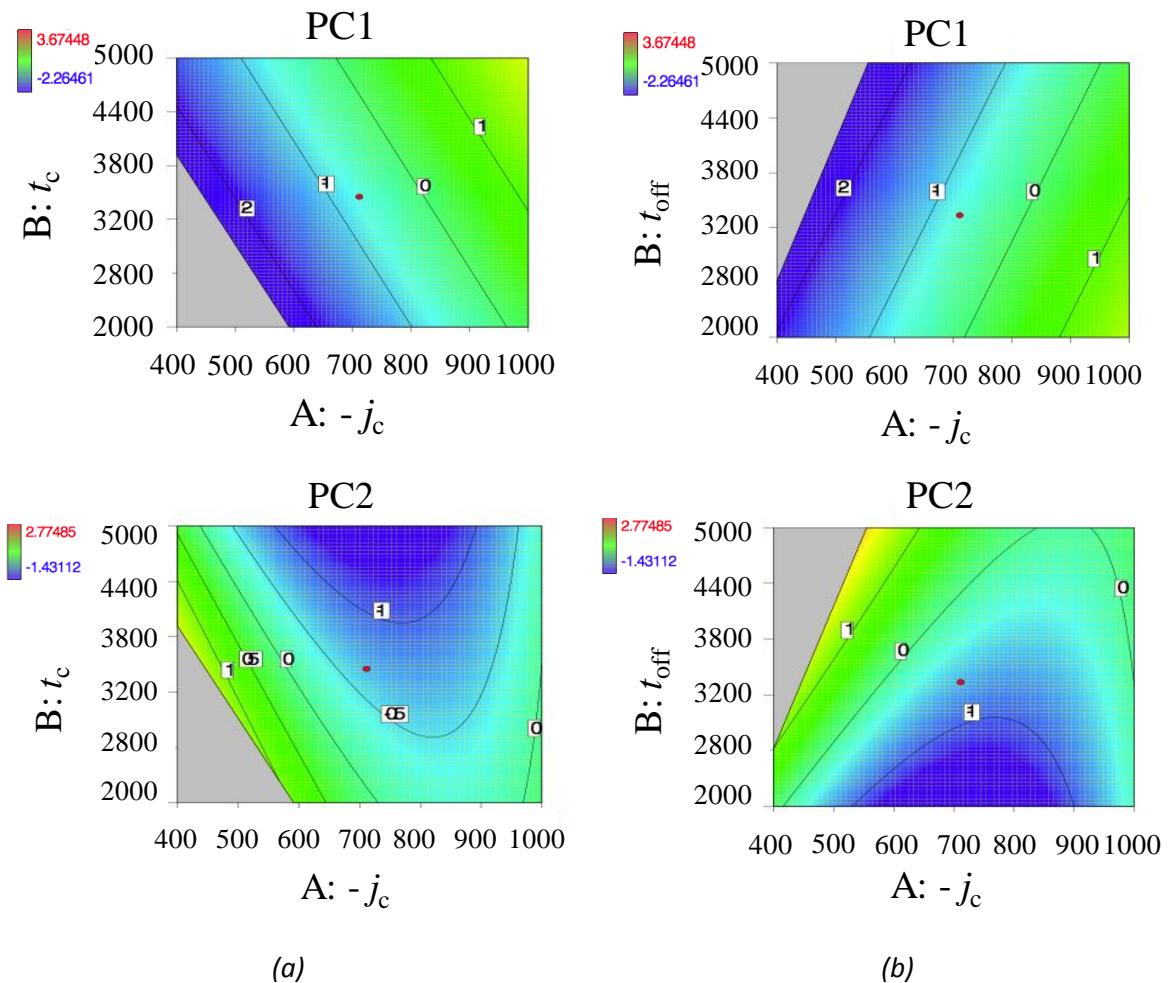


Figura 8-12: Superficies de respuesta para  $PC1$  y  $PC2$  en presencia de tensioactivo, donde (a)  $t_{off}=33.33$ , y (b)  $t_c=54.5$ ,  $t_c=34.49$ . La zona gris corresponde a combinaciones imposibles de los parámetros, definidas por la restricción introducida en la optimización ( $-2 < j_{av} < -8 \text{ A dm}^{-2}$ ), por lo que dicha zona no se incluyó en el espacio definido

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

Los colores de dichas superficies representan los valores de  $PC1$  y  $PC2$  que se obtendrían con los parámetros de pulso definidos en los ejes. Los modelos definidos, las superficies de respuesta y los diagramas de *scores* permitirían determinar los valores de los parámetros de pulso requeridos y la necesidad o no de tensioactivo para obtener depósitos de NiW con unas características específicas. Así, se podrían definir los valores de los componentes principales requeridos para obtener recubrimientos de NiW con determinadas propiedades a partir de las representaciones de los *scores*. Estos valores de  $PC1$  y  $PC2$  conducirían a la determinación de los parámetros experimentales que sería necesario aplicar para conseguir dichos resultados.

Atendiendo a los diagramas de *scores* y *loadings* y las superficies de respuesta obtenidas para  $PC1$ , la obtención de depósitos de NiW con una alta dureza y una eficiencia superior a la conseguida mediante corriente continua, requeriría la utilización de valores bajos para  $j_c$  y  $t_c$  y valores altos para  $t_{off}$ . La alta dureza esperada para valores bajos de  $j_c$  y  $t_c$  y altos valores de  $t_{off}$  puede explicarse por la influencia de  $j_{av}$  ( $=j_c t_c / (t_c + t_{off})$ ) sobre la composición y la estructura cristalina de los depósitos de NiW, tal y como se ha explicado anteriormente. Así, se ha observado que el mecanismo de cristalización que tiene lugar y el %W depositado a bajas  $j_{av}$  dan lugar a tamaños de cristal cercanos a los 9-10 nm, lo que permite alcanzar altos valores de dureza en los recubrimientos. Respecto a la eficiencia de corriente, el hecho de alcanzar espesores más altos para valores bajos de  $j_c$  y  $t_c$  y altos valores de  $t_{off}$  (baja  $j_{av}$ ) puede deberse al efecto de las altas densidades de corriente comentado anteriormente. Así, al aumentar  $j_c$  y  $t_c$  y disminuir  $t_{off}$  la reacción de evolución de hidrógeno adquiere una mayor importancia, provocando una disminución de la eficiencia de corriente.

De acuerdo con el modelo definido para  $PC2$ , la obtención de una mayor resistencia a la corrosión requeriría de la aplicación de secuencias de pulso con bajos valores de  $j_c$  y  $t_c$  y un alto valor de  $t_{off}$ , lo que podría relacionarse con las diferencias registradas en el %W y el tamaño de cristal en el depósito al modificar dichos parámetros. Sin embargo, aunque el análisis quimiométrico detectó una tendencia sobre los valores de  $R_p$ , se consideró que los cambios obtenidos no eran significativos para dicha variable. En este sentido, el conocimiento y la experiencia sobre la caracterización de la corrosión mediante técnicas electroquímicas, así como la desviación registrada en las medidas de la  $R_p$ , llevaron a considerar despreciables los cambios observados, concluyendo que todos los depósitos de NiW estudiados presentaban una resistencia frente a la corrosión similar.

#### 8.4.1 Evaluación de la calidad del modelo. Deseabilidad.

Tal y como se realizó en el caso de los recubrimientos de cromo, con objeto de encontrar las condiciones que dan lugar a valores óptimos de las propiedades de los recubrimientos de NiW, se utilizó la Función de Deseabilidad ( $D$ ), utilizando el software Design Expert. Se aplicó esta función al espesor y la dureza, ya que no se observaron diferencias importantes en la resistencia a la corrosión de las capas obtenidas.

Al igual que en el capítulo 4, con objeto de evaluar la viabilidad del análisis de componentes principales en el estudio de procesos con un alto número de respuestas, se aplicó la Función de Deseabilidad a la información contenida en los dos primeros componentes principales.

##### 8.4.1.1 Variables de respuesta originales

En la Tabla 8-10 se resumen las características del modelo correspondiente al %W,  $D^{-1/2}$ , el espesor, la dureza y la resistencia a la corrosión caracterizada mediante la  $R_p$ . La relación puesto/hallado fue bastante alta en todos los casos, lo que indicaría una buena exactitud de los valores predichos por el modelo.

Tabla 8-10: Características del modelo correspondiente a las variables originales

Variable a optimizar	Modelo	Factores significativos	Adj. $R^2$ / Pred. $R^2$
%W	Lineal	$j_c, t_c, t_{off}, \text{tens}$	0.88 / 0.84
$D^{-1/2}$	cuadrático reducido	$j_c, t_c, t_{off}, \text{tens}, t_c t_{off}, j_c^2$	0.75 / 0.69
Dureza	cuadrático reducido	$j_c, t_c, t_{off}, j_c t_c, j_c^2$	0.83 / 0.77
$R_p$	cuadrático reducido	$j_c, t_c, t_{off}, \text{tens}, j_c t_c, j_c t_{off}, j_c \text{tens}, t_c t_{off}, t_c \text{tens}, t_{off} \text{tens}, j_c^2$	0.82 / 0.66
Espesor	cuadrático reducido	$j_c, t_{off}, \text{tens}, j_c t_c, j_c t_{off}, t_c t_{off}, j_c^2$	0.91 / 0.85

Al igual que se realizó en el estudio de los recubrimientos de cromo, se utilizó el método de Myers y Montgomery [33] para definir la función de deseabilidad ( $D$ ), dando el mismo peso a cada  $d_i$  y estableciendo los valores mínimos y máximos de cada respuesta. En la Figura 8-13 se representan los valores asignados para cada respuesta.

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

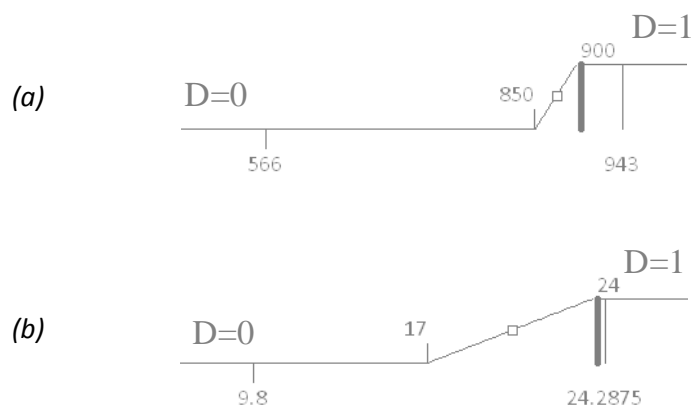


Figura 8-13: Valores mínimos y máximos establecidos para (a) el espesor y (b) la dureza

El objetivo fue maximizar  $D$ , ya que un valor de  $D$  cercano a 1 implica que todas las respuestas están simultáneamente en un rango de deseabilidad y un valor de  $D=0$  significa que al menos una de las respuestas está fuera de los límites especificados ( $d_i=0$  para algún  $i$ ). Se definieron una serie de secuencias experimentales que, de acuerdo con el modelo, daban lugar a valores de  $D$  iguales a 1 o muy próximos a 1 (Tabla 8-11). En la tabla se muestran los valores esperados para la dureza y el espesor en caso de utilizar las secuencias experimentales propuestas.

Tabla 8-11: Secuencias experimentales propuestas para obtener un valor de  $D \approx 1$  en el caso del modelo correspondiente a las respuestas originales

Sec.	$-j_c / \text{A dm}^{-2}$	$t_c / \text{ms}$	$t_{\text{off}} / \text{ms}$	Tens.	Dureza / HV	Espesor / $\mu\text{m}$
1	4	48.31	47.41	SÍ	877	24.0
2	4	48.26	47.15	SÍ	877	24.0
3	4	49.09	48.61	SÍ	876	24.2
4	4	48.45	46.83	SÍ	875	24.0
5	4	49.88	49.82	SÍ	874	24.4
6	4.14	47.48	48.33	SÍ	871	24.0
7	4.12	48.77	50	SÍ	870	24.3
8	4.02	48.83	45	SÍ	866	24.0
9	4	49.11	44.35	SÍ	865	24.0
10	4	48.49	44.45	SÍ	869	23.9
11	4.33	46.4	49.54	SÍ	864	24.0
12	4.33	46.43	49.42	SÍ	863	24.0
13	4	49.29	43.73	SÍ	862	24.0
14	4	49.52	42.97	SÍ	859	24.0

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

15	4	49.56	42.86	SÍ	859	24.0
16	4	46.25	42.89	SÍ	878	23.5
17	4.58	45.25	50	SÍ	850	24.0
18	4.04	49.93	41.35	SÍ	849	24.0
19	4	50	40.6	SÍ	851	24.0
20	4	49.31	37.58	SÍ	847	23.7
21	4	40.53	35.49	SÍ	892	22.7
22	4.18	28.9	20	SÍ	900	22.5
23	4.3	27.45	20	SÍ	896	22.6
24	4.07	30.91	20	SÍ	900	22.5
25	4.65	23.92	20	SÍ	880	22.8
26	4	38.24	31.97	SÍ	896	22.5
27	4.74	23.06	20	SÍ	876	22.8
28	5.04	20	20	SÍ	862	23.1
29	4	38.02	30.82	SÍ	894	22.5
30	5.06	20	20.32	SÍ	861	23.1
31	4	50	50	NO	874	22.8
32	4	34.08	24.11	SÍ	900	22.4
33	4	36.17	28.8	SÍ	900	22.4
34	5.08	20	20.5	SÍ	861	23.1
35	4	35.21	26.7	SÍ	900	22.4
36	4.04	33.75	24.86	SÍ	900	22.4
37	4.01	49.88	50	NO	873	22.8
38	4.04	50	50	NO	870	22.9
39	4.03	50	49.61	NO	870	22.8
40	4.1	50	50	NO	865	22.9
41	4	50	48.88	NO	871	22.8
42	4.08	49.24	50	NO	871	22.8
43	4	50	48.24	NO	870	22.7
44	4.18	50	50	NO	858	23.0
45	4.21	50	50	NO	855	23.0
46	4.1	48.66	49.44	NO	871	22.6
47	4	50	47.18	NO	867	22.7
48	4	50	46.99	NO	866	22.7
49	5.36	36.49	50	SÍ	833	23.3
50	4.34	46.57	50	NO	863	22.5
51	4	47.11	45.57	NO	879	22.2
52	5.61	20	28.75	SÍ	835	22.9



## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

<b>53</b>	4	50	35.73	NO	839	22.1
<b>54</b>	4.94	40.62	50	NO	845	22.0
<b>55</b>	4	50	34.89	NO	837	22.1
<b>56</b>	5.05	20	20.03	NO	862	21.5
<b>57</b>	4.97	20.69	20	NO	865	21.5
<b>58</b>	5.06	20	20.23	NO	862	21.5
<b>59</b>	4.45	25.94	20	NO	889	21.1
<b>60</b>	4.43	26.1	20	NO	890	21.1
<b>61</b>	4.2	28.46	20	NO	901	20.9
<b>62</b>	5.16	20	21.77	NO	856	21.5
<b>63</b>	4.04	31.6	20	NO	900	20.9
<b>64</b>	4	33.24	20	NO	895	20.9
<b>65</b>	4	33.27	22.24	NO	900	20.8
<b>66</b>	4	38.97	28.55	NO	883	21.0
<b>67</b>	4	36.95	27.35	NO	892	20.9
<b>68</b>	5.35	36.48	50	NO	834	21.7

Se seleccionaron dos de las secuencias (24,61) para comprobar la validez del modelo propuesto. En la Tabla 8-12 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos de NiW obtenidos a partir de dichas secuencias, donde se puede comprobar que, a pesar de no haberse alcanzado los valores exactos predichos, las respuestas siguen la tendencia que se había marcado. Así, las dos secuencias seleccionadas dieron lugar a recubrimientos de NiW con un alto espesor y una dureza superior a la conseguida mediante corriente continua. Por lo tanto, se puede concluir que el modelo propuesto permite definir los parámetros experimentales que dan lugar a recubrimientos de NiW con unas características determinadas, por lo que es válido para este tipo de aplicación.

*Tabla 8-12: Respuestas obtenidas a partir de las secuencias de pulso propuestas mediante la función de deseabilidad para el modelo de las respuestas originales*

<b>Secuencia</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>Espesor / <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>6</b>	988	22.1
<b>61</b>	981	23.5

## 8.4.1.2 Componentes principales

Con objeto de analizar la utilidad del análisis en componentes principales para la optimización conjunta de un alto número de variables de respuesta, se utilizó la Función  $D$  para optimizar todas las propiedades caracterizadas en los recubrimientos de NiW (espesor, dureza, tamaño de grano,  $R_p$  y %W en el depósito) a partir de la información contenida en los dos primeros componentes principales.

En este procedimiento los componentes principales obtenidos representan unos nuevos parámetros que sirven para caracterizar el recubrimiento y que recogen la mayor parte de la información definida por el conjunto original de variables. De esta manera, al optimizar los valores de  $PC1$  y  $PC2$  se optimizan las variables originales y por tanto las secuencias propuestas deben cumplir con las características deseadas en cuanto a los parámetros utilizados para calcular el modelo PCA.

Se dio el mismo peso a cada función de deseabilidad individual y para definir los objetivos a alcanzar se proyectó el PCA en los puntos propuestos por el modelo de las respuestas originales, para ver en qué zona del espacio  $PC1$ - $PC2$  se situarían dichas muestras. Con estas proyecciones se fijaron los valores que debía cumplir cada componente principal:

- $-2 < PC1 < -1.3$
- $-0.7 < PC2 < 0.7$

De acuerdo con el modelo, la deseabilidad sería 1 para esos valores de  $PC1$  y  $PC2$  y sería 0 fuera de dichos rangos.

Se definieron una serie de secuencias experimentales que, de acuerdo con el modelo, daban lugar a valores de  $D$  iguales a 1 o muy próximos a 1 (Tabla 8-13).

*Tabla 8-13: Secuencias experimentales propuestas para obtener un valor de  $D \approx 1$  en el caso del modelo correspondiente a los componentes principales*

Sec.	$-j_c / A \text{ dm}^{-2}$	$t_c / \text{ms}$	$t_{\text{off}} / \text{ms}$	Tens.	PC1	PC2
1	7.75	20.9	38.19	SÍ	-1.3368	0.250963
2	6.32	30.49	37.33	SÍ	-1.60763	0.306563
3	4.63	41.11	32.76	SÍ	-1.79228	0.478582
4	4.6	50	40.1	SÍ	-1.62917	0.31978
5	8.25	21.12	45.2	SÍ	-1.35281	0.682094
6	4.3	50	50	NO	-1.5692	-0.143679

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

7	4	30.43	20	NO	-1.49345	0.213204
8	5.79	26.77	36.1	NO	-1.37759	-0.429138
9	4.07	46.13	23.88	SÍ	-1.4099	-0.259531
10	7.26	21.85	39.43	SÍ	-1.64246	0.530897
11	6.12	37.82	47	SÍ	-1.75254	0.674199
12	5.3	45.75	45.18	SÍ	-1.69368	0.450067
13	7	20	50	NO	-1.7018	-0.561005
14	5.51	22.33	21	SÍ	-1.81346	-0.475498
15	4.05	41.27	35.03	NO	-1.53171	0.480848
16	7.93	25.58	47.84	SÍ	-1.40864	0.6856
17	5.92	28.49	39.33	NO	-1.35162	-0.47463
18	5.77	20	29.27	NO	-1.47002	-0.561666
19	6.13	23.11	33.04	SÍ	-1.96213	0.509432
20	7.31	28.27	46.09	SÍ	-1.54617	0.632389
21	6.19	34.82	44.52	SÍ	-1.76869	0.697602
22	6.13	23.05	25.26	SÍ	-1.59013	-0.417374
23	5.09	46.52	36.01	SÍ	-1.34161	-0.14885
24	6.32	27.64	37.79	SÍ	-1.79762	0.563584
25	7.53	22.27	41.65	SÍ	-1.55625	0.578288
26	5.96	30.41	30.61	SÍ	-1.50807	-0.112465
27	5.17	30.58	26.4	SÍ	-1.78767	0.0445753
28	5.25	37.61	31.92	SÍ	-1.57856	0.0794103
29	7.01	25.28	41.81	SÍ	-1.7061	0.666492
30	7.21	33.22	47.39	SÍ	-1.37058	0.366513
31	7.48	21.65	39.99	SÍ	-1.54537	0.487276
32	7.79	21.3	42.3	SÍ	-1.48821	0.588327
33	6.8	37.48	47.02	SÍ	-1.35367	0.201858
34	4.44	40.05	28.8	SÍ	-1.78168	0.345748
35	6.46	37.06	45.35	SÍ	-1.51048	0.349651
36	5.32	34.08	28.48	SÍ	-1.58355	-0.0810888
37	7.11	20.5	35.47	SÍ	-1.63046	0.292018
38	7.31	30.63	48.55	SÍ	-1.52415	0.62732
39	6.17	36.83	45.6	SÍ	-1.71371	0.614958
40	5.47	34.7	29.1	SÍ	-1.48316	-0.179195
41	7.68	25.14	42.85	SÍ	-1.34788	0.420831
42	5.78	41.15	43.96	SÍ	-1.61481	0.384476
43	6.93	21.63	34.67	SÍ	-1.63163	0.236341
44	7.62	21.05	36.71	SÍ	-1.33736	0.151981

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

45	5.77	47.3	45.99	SÍ	-1.34833	-0.0899623
46	4.81	38.56	30.38	SÍ	-1.71984	0.257703
47	7.2	24.02	37.04	SÍ	-1.43343	0.189999
48	6.85	21.7	49.02	NO	-1.64615	-0.568563
49	6.22	26.1	40.47	NO	-1.365	-0.558252
50	5.87	26.15	41.3	NO	-1.61716	-0.290819
51	4.45	39.29	39.35	NO	-1.6096	0.291411
52	7.03	21.88	49.92	NO	-1.56585	-0.668443
53	4.43	27.66	21.79	NO	-1.47851	-0.038105
54	4.89	35.9	40.56	NO	-1.59935	0.0710626
55	4.38	41.81	39.95	NO	-1.53318	0.237249
56	6.5	28.16	46.92	NO	-1.37354	-0.686991
57	5.48	31.88	38.98	NO	-1.3985	-0.297905
58	7.02	20.99	49.53	NO	-1.60821	-0.629168
59	5.42	20.8	25.45	NO	-1.4555	-0.5354
60	5.66	26.7	38.56	NO	-1.57981	-0.246673
61	6.42	23.11	45.31	NO	-1.65035	-0.443468
62	7.03	20.26	46.18	NO	-1.48431	-0.686373
63	4.42	40.45	34.58	NO	-1.33013	0.133866
64	7	20.74	49.68	NO	-1.64157	-0.603542
65	6.62	20.43	44.25	NO	-1.63576	-0.504297
66	5.63	21.07	29.71	NO	-1.5125	-0.460069
67	4.5	34.33	28.48	NO	-1.35628	0.088943
68	5.51	35.02	49.98	NO	-1.71675	-0.256835
69	5.85	21.32	29.31	NO	-1.34404	-0.624537

Tal y como se observa en la tabla, el número de secuencias propuestas fue superior que en el caso de las variables originales (Tabla 8-11) y, además, se observó una mayor variabilidad entre los valores de los parámetros propuestos. Así, algunas de las secuencias propuestas por ambos modelos son similares, aunque en algunos casos difieren considerablemente. Estas diferencias pueden asociarse al hecho de que en ambos modelos no se optimizaron los mismos parámetros y a que en este caso únicamente se contempló la información contenida en los dos primeros componentes principales. Sin embargo, los resultados nos son contradictorios y presentan las mismas tendencias, tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 8-14, donde se comparan las superficies de respuesta obtenidas para ambos modelos. En esta figura se observa que los valores de los parámetros de pulso predichos para conseguir

## 8. Estudio quimiométrico de la electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente

una  $D=1$  siguen la misma tendencia en los dos modelos. Tal y como ocurría en el estudio del cromo, en las superficies obtenidas para el modelo basado en PCA, únicamente se observan dos valores posibles para la función de deseabilidad, lo que se debe a que únicamente se marcaron como valores de  $D$  0 y 1. La característica común de las secuencias experimentales propuestas por ambos modelos es que la  $j_{av}$  es en todos los casos inferior a  $-3.5 \text{ A dm}^{-2}$ . Asimismo, la representación de los *scores* de los puntos propuestos en el espacio de  $PC1$  y  $PC2$  situaron los resultados de este modelo en la misma zona que los del modelo anterior en el espacio  $PC1$ - $PC2$ , por lo que podría decirse que los puntos propuestos por un modelo y el otro podrían dar lugar a recubrimientos con características similares.

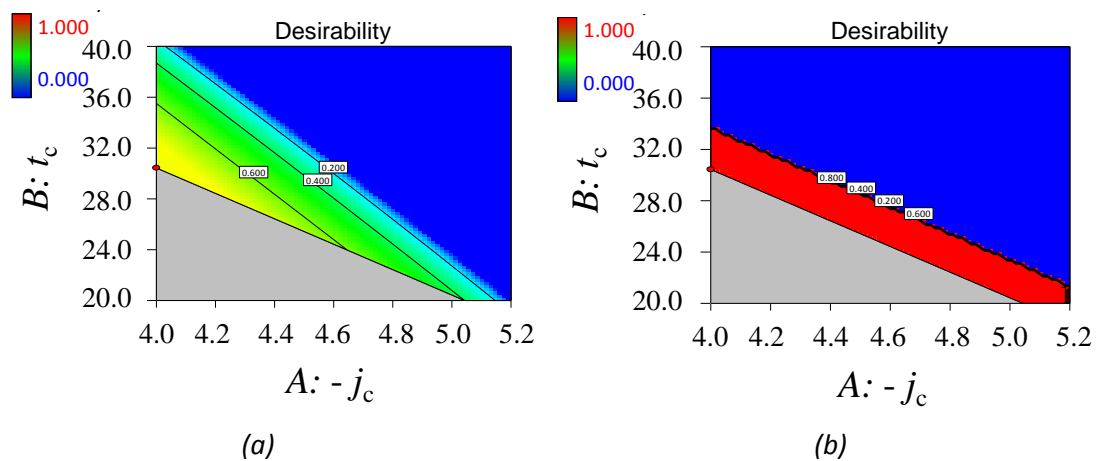


Figura 8-14: Superficies de respuesta para (a) las variables originales y (b) para los componentes principales, en ausencia de SDS y donde  $t_{off}=20 \text{ ms}$

Se seleccionaron dos de las secuencias (1, 24) para comprobar que las secuencias propuestas daban lugar a recubrimientos con las características esperadas. En la Tabla 8-14 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos de NiW obtenidos a partir de dichas secuencias. Al igual que en el modelo correspondiente a las respuestas originales, a pesar de no haberse alcanzado los valores exactos predichos, las respuestas seguían la tendencia que se había marcado. Así, las dos secuencias seleccionadas dieron lugar a recubrimientos de NiW con unos valores de espesor y dureza altos, superiores a los alcanzados mediante corriente continua. Por tanto, se puede afirmar que los resultados obtenidos permitieron validar el modelo propuesto.

*Tabla 8-14: Respuestas obtenidas a partir de las secuencias de pulso propuestas mediante la función de deseabilidad para el modelo de PC1 y PC2*

<b>Secuencia</b>	<b>Dureza / HV</b>	<b>Espesor / <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>1</b>	889	23.7
<b>24</b>	950	25.0

## 8.5 Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más importantes derivadas del estudio realizado:

- Se ha demostrado la influencia de la aplicación de la electrodeposición mediante pulsos de corriente y de la adición de un tensioactivo (SDS) sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de NiW.
- Se han obtenido (bajo determinadas condiciones) electrodepósitos de NiW más uniformes, con una mayor eficiencia de corriente, una dureza elevada y una resistencia a la corrosión similar a la obtenida por los recubrimientos de cromo duro convencionales.
- Se han establecido, tanto de forma cualitativa como mediante análisis multivariable, relaciones entre las características estructurales y físicas de los depósitos de NiW. Se ha comprobado que la presencia de relaciones no lineales entre las variables de respuesta requiere un análisis más minucioso y un mayor cuidado a la hora de interpretar los resultados del análisis PCA.
- Se ha aplicado y validado la metodología desarrollada en el capítulo 4 de esta Tesis en el estudio y optimización de un proceso de electrodeposición de NiW mediante pulsos de corriente, lo que ha permitido conocer el efecto de los parámetros de pulso sobre la estructura y propiedades de los depósitos de NiW.
- Los modelos propuestos y las superficies de respuesta, así como los resultados obtenidos en la validación experimental permitirían determinar las condiciones de deposición más adecuadas para la obtención de recubrimientos de NiW con unas propiedades determinadas, es decir, conducirían a la definición de los parámetros de pulso necesarios para conseguir materiales “a medida”.

Referencias bibliográficas

- 1 S. Franz, A. Marlot, P.L. Cavallotti, D. Landolt, Transactions of the Institute of Metal Finishing 86 (2008) 92
- 2 W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, E. Triki, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 4235
- 3 K.A. Kumar, G.P. Kalaigan, V.S. Muralidharan, Applied Surface Science 259 (2012) 231
- 4 M.D. Obradovic, G.Z. Bosnjakov, R.M. Stevanovic, M.D. Maksimovic, A.R. Despic, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4201
- 5 W.E.G. Hansal, S. Roy, "Pulse Plating", Bad Saulgau (Alemania), Leuze Verlag, 2012
- 6 M. Schlesinger, M. Paunovic, "Modern Electroplating", Fifth Edition, JOHN WILEY & SONS, EE.UU., 2010
- 7 K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Materials Science and Engineering A 418 (2006) 303
- 8 N. Eliaz, E. Gileadi, "Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals," Chapter 4, Modern Aspects of Electrochemistry 42, C.G. Vayenas, R.E. White and M.E. Gamboa-Aldeco, Springer, New York (Estados Unidos), 2008
- 9 R.M. Krishnan, C.J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraraghavan, S.R. Natarajan, Metal Finishing July (1995) 33
- 10 N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva, Plating and Surface Finishing 84 (1997) 67
- 11 T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher, K. Erlich, Plating and Surface Finishing 87 (2000) 148
- 12 O. Younes, E. Gileadi, Journal of Electrochemical Society 149 (2002) C100
- 13 M.D. Obradovic, R.M. Stevanovic, A.R. Despic, Journal of Electroanalytical Chemistry 552 (2003) 185
- 14 C.H. Huang, W.Y. She, H.M. Wu, Plating & Surface Finishing, December (1999) 79
- 15 L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, Applied Surface Science 200 (2002) 1
- 16 T. Swanson, National Bureau of Standards, EE.UU., circ. 539 (1953) 13

- 
- 17 T. Yamasaki, P. Schlomacher, K. Ehrlich y Y. Ogino, *Nanostructured Materials* 10 (1998) 375
- 18 C.A. Schuh, T.G. Nieh, H. Iwasaki, *Acta Materialia* 51 (2003) 431
- 19 S.W. Kim, S.I. Lee, Y.D. Kim, I.H. Moon, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 21 (2003) 183
- 20 A. Krolikowski, E. Plonska, A. Ostrowski, M. Donten, Z. Stojek, *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 263
- 21 S. Kabi, K. Raeissi, A. Saatchi, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 1279
- 22 H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhazraei, S.R. Younesi, *Materials and Design* 30 (2009) 1356
- 23 T.J. Rupert, W.Cai, C.A. Schuh, *Wear* 298–299 (2013) 120
- 24 M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427
- 25 T. Yamasaki, *Scripta materialia* 44 (2001) 1497
- 26 E. Artz, *Acta Materialia* 46 (1998) 5611
- 27 G. Palumbo, S.J. Thorpe, K.T. Aust, *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990) 1347
- 28 N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust, U. Erb, *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 519
- 29 H.S. Kim, M. Bush, *Nanostructured Materials* 11 (1999) 361
- 30 T.J. Rupert, J.C. Trenkle, C.A. Schuh, *Acta Materialia* 59 (2011) 1619
- 31 T.D. Ziebell, “Residual Stress in Nanocrystalline Nickel Tungsten Electrodeposits, B.S., *Materials Science and Engineering Northwestern University* (2005) 16
- 32 H. Somekawa, T.G. Nieh, K. Higashi, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1361
- 33 R.H. Myers, D.C. Montgomery, “Response Surface Methodology: Product and Process Optimization Using Designed Experiments”, 2nd edition, John Wiley & Sons (EE.UU.) 2002





## 9. Conclusiones .....



## 9 CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral:

### 1. Recubrimientos de cromo duro

- Se ha demostrado el efecto de la electrodeposición mediante pulsos bipolares de corriente sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de cromo duro, obteniendo (bajo determinadas condiciones) depósitos de cromo uniformes, sin grietas, con una mayor hidrofobicidad y un mejor comportamiento frente a la corrosión que los obtenidos mediante corriente continua. Se han establecido relaciones entre las propiedades estructurales y físicas de las capas de cromo duro y se han determinado los parámetros de pulsos más adecuados para obtener depósitos con unas características determinadas.
- Por otra parte, se han obtenido mediante pulsos unipolares de corriente, a escala industrial en la empresa IkanKronitek, S.L., recubrimientos de cromo con un buen aspecto, una mayor eficiencia, mayor dureza y un comportamiento frente a la corrosión considerablemente superior al obtenido actualmente en la empresa mediante el proceso convencional de corriente continua.
- Además, se ha profundizado en la caracterización de la corrosión de los recubrimientos de cromo duro en presencia de cloruros, demostrando un comportamiento frente a la corrosión superior y más estable en el tiempo de los depósitos exentos de grietas (PP baja  $Q_c/Q_a$ ) respecto a los que presentan grietas en su estructura (DC, PP alta  $Q_c/Q_a$ ), lo que se relaciona con su rugosidad, morfología, mojabilidad y, sobre todo, con la ausencia de grietas en su estructura y la presencia de una capa de óxidos/hidróxidos de cromo en la superficie. Asimismo, se ha comprobado que el proceso de corrosión de los recubrimientos de cromo no está relacionado con el ataque o la disolución de dicho metal, sino que se debe a la penetración de los iones cloruro a través de las grietas y defectos presentes en su estructura hacia el sustrato, provocando la disolución y oxidación del mismo, lo que hace que estos recubrimientos sean muy susceptibles al medio corrosivo estudiado.

### 2. Recubrimientos de NiW

- Se ha propuesto y optimizado un electrolito con objeto de obtener depósitos de NiW que puedan representar una alternativa a los recubrimientos de cromo duro. El

estudio realizado mediante célula Hull ha demostrado que la  $[\text{Ni}^{2+}]$  constituye un factor determinante, la  $[\text{WO}_4^{2-}]$  y la temperatura no tienen un efecto importante y el pH y la densidad de corriente tienen influencia sobre el espesor y el contenido en W del depósito. La definición del electrolito se ha realizado seleccionando las condiciones que permiten alcanzar un compromiso entre una eficiencia de corriente adecuada y el máximo contenido en W de la aleación. Con objeto de garantizar la obtención de una capa de NiW, conseguir una máxima eficiencia de proceso y una buena calidad de los depósitos mediante todas las secuencias experimentales, se ha establecido un valor de densidad de corriente media límite de  $-5 \text{ A dm}^{-2}$  y se ha establecido el valor de  $14580 \text{ C L}^{-1}$  como carga máxima a aplicar antes de la sustitución del electrolito.

- Se ha demostrado la influencia de la aplicación de la electrodeposición mediante pulsos de corriente y de la adición de un tensioactivo (SDS) sobre la estructura y propiedades de los recubrimientos de NiW, obteniendo (bajo determinadas condiciones) electrodeposiciones más uniformes, con una mayor eficiencia de corriente, una dureza elevada y una resistencia a la corrosión similar a la obtenida por los recubrimientos de cromo duro convencionales.
- Se han establecido relaciones entre las características estructurales y físicas de los depósitos de NiW y se han determinado los parámetros de pulsos más adecuados para obtener depósitos con unas características determinadas.

### *3. Aplicación de métodos quimiométricos a la electrodeposición mediante pulsos de corriente*

- Se han aplicado diferentes herramientas quimiométricas para estudiar y optimizar los parámetros implicados en los procesos de electrodeposición mediante pulsos de corriente investigados en esta Tesis. El trabajo realizado ha permitido comprobar que el diseño de experimentos no es un método trivial, sino que requiere de un conocimiento del proceso que se está estudiando, así como de un razonamiento analítico que permita tomar decisiones previas a la hora de definir el diseño y discriminar resultados erróneos o confundidos.
- Se han podido determinar los parámetros e interacciones que afectan de manera significativa a las propiedades de los recubrimientos de cromo y NiW, así como establecer, mediante análisis multivariable, relaciones entre las características estructurales y físicas de los mismos. Se ha comprobado que la presencia de relaciones no lineales entre las variables de respuesta requiere un análisis más minucioso y un mayor cuidado a la hora de interpretar los resultados del análisis PCA. Los modelos

propuestos, las superficies de respuesta y los resultados obtenidos en la validación experimental permitirían determinar las condiciones de deposición más adecuadas para la obtención de recubrimientos de cromo y NiW con unas propiedades determinadas, es decir, conducirían a la definición de los parámetros de pulso necesarios para conseguir materiales “a medida”.

- Se ha desarrollado una metodología que podría ser aplicada en el estudio y optimización de otros procesos de deposición por pulsos de diferentes metales y aleaciones. Asimismo, permitiría lograr una mayor comprensión del efecto de los parámetros de pulso sobre las propiedades de los recubrimientos metálicos y facilitaría enormemente la determinación de las condiciones eléctricas óptimas en un nuevo proceso de electrodeposición.



Apéndices .....





## APÉNDICE A

## Lista de acrónimos y símbolos

Símbolo	Significado	Unidades o valor habituales
$(hkl)$	Índices de Miller	
$a^*$	Parámetro de cromaticidad en el espacio CIELAB	
$b^*$	Parámetro de cromaticidad en el espacio CIELAB	
$b_a$	Pendiente anódica de Tafel	$\text{mV dec}^{-1}$
$b_c$	Pendiente catódica de Tafel	$\text{mV dec}^{-1}$
$b_i$	Coefficientes del modelo de regresión	
CCD	Cámara con dispositivo de carga acoplada	
$C_i$	Componente capacitivo	$\mu\text{F cm}^{-2}$
CNS	Cámara de niebla salina	
CPE	Elemento de fase constante	$\mu\text{F cm}^{-2}$
CPE-P	Da cuenta de la desviación del semicírculo comprimido respecto a uno ideal	$\mu\text{F cm}^{-2}$
CPE-T	Valor de la capacitancia del elemento CPE	$\mu\text{F cm}^{-2}$
CVD	Deposición química en fase vapor	
$D$	Función de deseabilidad / Diámetro de cristal	- / nm
DC	Corriente continua	$\text{A dm}^{-2}$
$d_i$	Función de deseabilidad individual	
DWT	Algoritmo "Discrete Wavelet Transform"	
$E$	Módulo de Young / Matriz de error / Potencial	$\text{GPa} / - / \text{mV}$
$E_{\text{Ag/AgCl}}$	Potencial del electrodo de referencia Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup> (3M)	mV
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosión	mV
EDA	Análisis de datos exploratorio	
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	

EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica	
ESD	Deposición "Electro Spark"	
$E_{we}$	Potencial del electrodo de trabajo	mV
$F$	Constante de Faraday / Frecuencia	96485 C mol <sup>-1</sup> / Hz
FE	Eficiencia faradaica	%
FESEM	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	
FWHM	Ancho a la mitad de la altura	Rad
$H$	Dureza	HV
HER	Reacción de evolución de hidrógeno	
$I(hkl)$	Intensidad medida de las reflexiones (hkl)	
$I_0(hkl)$	Intensidad teórica de las reflexiones (hkl)	
IARC	Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer	
ICP-OES	Plasma de acoplamiento inductivo - Espectrofotometría de emisión óptica	
$j$	Densidad de corriente	A dm <sup>-2</sup>
$j_a$	Densidad de corriente del pulso anódico	A dm <sup>-2</sup>
$j_{av}$	Densidad de corriente media	A dm <sup>-2</sup>
$j_c$	Densidad de corriente del pulso catódico	A dm <sup>-2</sup>
$j_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión	μA cm <sup>-2</sup>
$K$	Constante de la ecuación de Scherrer que depende del empaquetamiento atómico / Número de niveles en un diseño factorial	0.9 / -
$L$	Distancia del punto considerado al extremo del cátodo de máxima densidad de corriente en célula Hull	cm
$L^*$	Luminosidad en el espacio CIELAB	
MEMS	Sistemas microelectromecánicos	
$M_i$	Masa atómica de cada metal	g mol <sup>-1</sup>
$N$	Número de reflexiones utilizadas en el análisis de difracción de rayos X / Número de factores en un	

	diseño factorial	
$n_a$	Número de pulsos anódicos	
$n_c$	Número de pulsos catódicos	
$n_i$	Número de electrones transferidos	
$n_{off}$	Número de pausas	
$OCF$	Potencial de circuito abierto	mV
ORR	Reacción de reducción de oxígeno	
OSHA	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional	
$P$	Matriz de <i>loadings</i>	
$PC$	Componente principal	
PCA	Análisis en componentes principales	
PEL	Valor límite de exposición permitido	
PP	Pulso de corriente unipolar	
PVD	Deposición física en fase vapor	
$Q_a$	Carga del pulso catódico	C
$Q_c$	Carga del pulso anódico	C
$R$	Constante de los gases ideales	$8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R^2$	Coefficiente de determinación	0 – 1
$R_a$	Promedio de las distancias del perfil de rugosidad a la línea intermedia de la longitud de medición	$\mu\text{m}$
RGB	Modelo de color	
$R_i$	Resistencia	$\text{ohm cm}^2$
$R_p$	Resistencia de polarización	$\text{ohm cm}^2$
RPP	Pulso de corriente bipolar	
$R_z$	Promedio de los valores absolutos de las cinco crestas del perfil más altas y de las profundidades de los cinco valles del perfil más bajos	$\mu\text{m}$
SCE	Medidas de color con la componente especular excluida	

SCI	Medidas de color con la componente especular incluida	
SDS	Sodio dodecil sulfato	$\text{g L}^{-1}$
SEM	Microscopia electrónica de barrido	
$T$	Temperatura / Matriz de scores	$^{\circ}\text{C} / -$
$T(\text{hkl})$	Coefficiente de textura	
$t_a$	Tiempo de duración del pulso anódico	s
$t_c$	Tiempo de duración del pulso catódico	s
$t_{\text{dep}}$	Tiempo total de deposición	s
$t_{\text{off}}$	Tiempo de pausa entre pulsos	s
TWA	Media ponderada en el tiempo	
ULSI	Circuitos de integración a ultra gran escala	
$V_{\text{ac}}$	Amplitud de una perturbación sinusoidal	mV
$W$	Peso de un electrodepósito	g
$X$	Matriz de datos	
$X_i$	Fracción en peso del elemento en la aleación	
$Y$	Constante de admitancia del CPE	
$Z$	Módulo de impedancia electroquímica	$\text{ohm cm}^2$
$Z'$	Componente real de la impedancia	$\text{ohm cm}^2$
$Z''$	Componente imaginaria de la impedancia	$\text{ohm cm}^2$
$Z_{\text{CPE}}$	Impedancia CPE	$\text{ohm cm}^2$
$\alpha$	Parámetro que mide la desviación de la intercara respecto a un condensador ideal	0 – 1
$\gamma_{lv}$	Energía interfacial líquido-vapor	$\text{N m}^{-1}$
$\gamma_{sl}$	Energía interfacial sólido-líquido	$\text{N m}^{-1}$
$\gamma_{sv}$	Energía interfacial sólido-vapor	$\text{N m}^{-1}$
$\Delta L^*(\text{SCI-SCE})$	Diferencia entre la luminosidad medida con el brillo especular incluido y la medida con el brillo especular	

	excluido	
$\eta$	Sobrepotencial de polarización ( $E-E_{corr}$ )	mV
$\theta$	Ángulo de contacto de equilibrio / Ángulo de difracción	$^{\circ}$ / Rad
$\lambda$	Longitud de onda de rayos-X	Å
$\sigma_0$	Esfuerzo de fricción necesario para mover una dislocación no bloqueada a lo largo de un plano de deslizamiento	MPa
$\sigma_y$	Límite elástico	MPa
$\omega$	Frecuencia angular	Hz

---

## APÉNDICE B

### Publicaciones y contribuciones en conferencias

A continuación se listan las publicaciones relacionadas con el trabajo realizado en la presente Tesis:

- N. Imaz, M. Ostra, M. Vidal, J.A. Díez, M. Sarret, E. García-Lecina, "Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution", *Corrosion Science*. En revisión.
- N. Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, M. Ostra, M. Sarret, "Chemometrics applied to functional chromium electroplating by pulse plating techniques", *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 90 (2012) 259
- I. Kosta, N. Imaz, N. Cinca, E. García-Lecina, M. Sarret, C. Müller, "Pulse plated CoP alloy as substitute for hard chromium deposits", *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 90 (2012) 252
- N. Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, M. Ostra, M. Sarret, "Structural and physical properties of chromium layers obtained by pulse plating techniques", *Inzynieria Materialowa NR3* (2010) 362

Además, se están elaborando dos publicaciones más correspondientes a la parte de los modelos basados en el análisis multivariable y a la parte de los recubrimientos de NiW obtenidos mediante el electrolito y la secuencias de pulso desarrollados en esta Tesis.

Por otra parte, se han publicado dos trabajos que recogen investigaciones previas realizadas en torno a la electrodeposición mediante pulsos de corriente que llevaron al planteamiento de esta Tesis:

- N. Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, "Corrosion properties of double layer nickel coatings obtained by pulse plating techniques", *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 88 (2010) 256.
- N. Imaz, E. García-Lecina, C. Suarez, J.A. Díez, J. Molina, V. García-Navas, "Influence of additives and plating parameters on the morphology and mechanical properties of copper coatings obtained by pulse electrodeposition", *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87 (2009) 64.

A continuación se listan las contribuciones presentadas en diferentes congresos nacionales e internacionales:

- M. Vidal, M. Ostra, C. Ubide, N. Imaz, E. García-Lecina, “Corrosion evaluation of chrome sheets by image analysis. Initial steps”, 8th Colloquium Chemiometricum Mediterraneum, Bevagna Junio - Julio 2013. Póster.
- E. García-Lecina, N. Imaz, J.A. Díez, M. Sarasola, “Improvement of corrosion resistance of hard chromium surfaces by their nanocrystallization modification using pulse plating techniques”, Euronanoforum 2013, Dublín, Junio 2013. Póster.
- N. Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, “Corrosión de recubrimientos de cromo duro obtenidos mediante electrodeposición con corriente pulsante y corriente continua”, XXXIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ. Miraflores de la Sierra, Julio 2012. Contribución oral.
- N. Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, M. Ostra, M. Sarret, “Chemometrics applied to functional chromium electroplating by pulse plating techniques”, 5<sup>th</sup> European Pulse Plating Seminar. Viena, Marzo 2012. Contribución oral.
- M. Vidal, M. Ostra, C. Ubide, N. Imaz, E. García, “Evaluación de recubrimientos de cromo mediante análisis de imagen”, IV Workshop en Quimiometría. A Coruña, Noviembre 2011. Contribución oral.
- E. García-Lecina, N. Imaz, M. Ostra, C. Ubide, M. Vidal, “A chemometric approach for improved chromium plating”, 12<sup>th</sup> International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry. Antwerp, Octubre 2010. Póster.
- N. Imaz, E. García-Lecina, J.A. Díez, M. Sarret, M. Ostra, “Estudio mediante diseño factorial de la influencia de los parámetros implicados en una secuencia de pulsos de corriente sobre la estructura y propiedades de un recubrimiento de cromo duro”, XXX reunión del grupo de Electroquímica de la RSEQ y XI Encuentro Ibérico de Electroquímica. Tenerife, Julio 2009. Contribución oral.



