



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Ingeniería Mecánica

Tesis Doctoral

**Efecto de diferentes parámetros sobre la  
calidad de las electroformas de níquel.  
Desarrollo y validación de dispositivo para  
mejorar la uniformidad de espesor**

**Fernando Ortega García**

Las Palmas de Gran Canaria  
**Julio de 2014**





# **UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

Departamento de Ingeniería Mecánica

Programa de doctorado "Tecnología Industrial"

TESIS DOCTORAL

## **Efecto de diferentes parámetros sobre la calidad de las electroformas de níquel. Desarrollo y validación de dispositivo para mejorar la uniformidad de espesor**

Tesis Doctoral presentada por **Fernando Ortega García**

Dirigida por el **Dr. D. Mario Monzón Verona**

Codirigida por la **Dra. D<sup>a</sup>. María Dolores Marrero Alemán**

**El Director,**

**La Codirectora,**

**El Doctorando,**

Las Palmas de Gran Canaria, a 23 de Julio de 2014



*A mis maestros*



# Agradecimientos

---

*"El agradecimiento es la memoria del corazón"*

Lao-Tsé

Quisiera dedicar unas líneas de agradecimiento a todas aquellas personas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de este trabajo.

En primer lugar me gustaría mostrar mi profundo agradecimiento a mis directores, el Dr. Mario Monzón Verona y la Dra. María Dolores Marrero Alemán, por la confianza que han depositado en mí en todo momento, por su generosidad a la hora de transmitirme sus conocimientos y por haberme guiado durante todo el proceso de ensayos, redacción y corrección de este documento. No me cabe duda de que sin su aliento y apoyo en los momentos de incertidumbre, esta Tesis difícilmente habría salido adelante.

Gracias también a todos mis compañeros del CFI, un grupo humano del que es un honor formar parte. Todos han colaborado, de una u otra manera, en la realización de este trabajo, así que quisiera hacerles partícipes del mismo. En particular quisiera agradecer su apoyo e implicación al Dr. Antonio Nizado Benítez Vega, al que considero un director más de esta Tesis.

Me gustaría expresar mi enorme agradecimiento a Macarena Afonso Díaz, por su inestimable colaboración en la realización de los ensayos experimentales y mediciones.

Gracias a los compañeros del Servicio de Metrología y Calibración y del Laboratorio de Materiales y Metalurgia, por permitirme usar sus equipos para efectuar las mediciones en el estudio de tensiones internas y dureza.

Gracias a los miembros del *Laboratory "Diagnostics and Imaging of Industrial Processes (DIPI)* de la *École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Étienne*, en especial al Dr. Aleksey Sova, por su amabilidad y colaboración en la fase de preparación y observación al microscopio de las muestras para el análisis de estructura metalográfica.

No podría concluir estas líneas sin mostrar mi inmensa gratitud hacia mis padres, Clemente y Carmen, y hacia toda mi familia. Gracias a mis maestros y a todas aquellas personas que han sido un ejemplo en mi vida.





# Contenidos

---

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>XX</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. MOTIVACIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. ESTRUCTURA DEL DOCUMENTO .....</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES .....</b>	<b>5</b>
2.1.1. FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODEPOSICIÓN .....	5
2.1.2. ETAPAS DE LA ELECTRODEPOSICIÓN .....	6
2.1.3. ASPECTOS ELECTROQUÍMICOS DE LA ELECTRODEPOSICIÓN .....	9
2.1.3.1. Potencial de equilibrio .....	9
2.1.3.2. Potencial de polarización .....	10
2.1.3.3. Ley general de la electrodeposición .....	11
2.1.3.4. Densidad de corriente.....	12
2.1.3.5. Velocidad de deposición.....	12
2.1.3.6. Rendimiento de corriente catódica y anódica.....	12
2.1.4. PROPIEDADES DE LOS ELECTROLITOS.....	13
2.1.4.1. Conductividad eléctrica .....	13
2.1.4.2. Poder de deposición.....	13
2.1.4.3. Poder de nivelación.....	14
<b>2.2. ELECTROCONFORMADO .....</b>	<b>14</b>
2.2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS.....	14
2.2.2. CAPACIDADES Y LIMITACIONES .....	15
2.2.3. APLICACIONES.....	17
<b>2.3. ELECTROCONFORMADO DE NÍQUEL .....</b>	<b>19</b>

2.3.1. COMPOSICIÓN DEL BAÑO ELECTROLÍTICO .....	19
2.3.1.1. Soluciones Watts.....	19
2.3.1.2. Soluciones de sulfamato convencional .....	19
2.3.1.3. Soluciones de sulfamato concentrado .....	20
2.3.2. CONDICIONES OPERATIVAS.....	22
2.3.2.1. Densidad de corriente .....	22
2.3.2.2. Temperatura .....	23
2.3.2.3. Control del pH.....	24
2.3.2.4. Agitación y filtración del baño .....	24
2.3.3. PROPIEDADES DEL NÍQUEL ELECTRODEPOSITADO .....	25
<b>2.4. ESTADO DE LA TÉCNICA.....</b>	<b>27</b>
2.4.1. MÉTODOS PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.....	27
2.4.1.1. Aditivos orgánicos.....	27
2.4.1.2. Tipos de corriente.....	34
2.4.1.3. Aleaciones de níquel .....	37
2.4.1.4. Codeposición de partículas inertes .....	40
2.4.2. MEJORA DE LA UNIFORMIDAD DE ESPESOR.....	41
2.4.2.1. Diseño adecuado del modelo.....	42
2.4.2.2. Escudos o pantallas aislantes.....	43
2.4.2.3. Cátodos auxiliares o de sacrificio .....	43
2.4.2.4. Posicionamiento relativo ánodo-cátodo .....	44
2.4.2.5. Ánodos auxiliares.....	45
2.4.2.6. Forma y tamaño del ánodo .....	45
2.4.2.7. Composición, temperatura y agitación del baño electrolítico .....	46
<b>CAPÍTULO 3. EFECTO DE LOS ADITIVOS ORGÁNICOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS ELECTROFORMAS.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>50</b>
3.2.1. SELECCIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS .....	50
3.2.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	50
3.2.2.1. Condiciones operativas .....	51
3.2.2.2. Métodos y materiales.....	52
3.2.2.3. Procedimiento experimental y ensayos preliminares.....	55
<b>3.3. ESTRUCTURA METALOGRAFICA .....</b>	<b>56</b>
3.3.1. INTRODUCCIÓN .....	56
3.3.2. MÉTODOS Y MATERIALES.....	59
3.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	60

3.3.4. CONCLUSIONES.....	63
<b>3.4. UNIFORMIDAD DE ESPESOR Y CRECIMIENTO DE BORDE.....</b>	<b>64</b>
3.4.1. INTRODUCCIÓN.....	64
3.4.2. MÉTODOS Y MATERIALES .....	65
3.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	67
3.4.4. CONCLUSIONES.....	71
<b>3.5. DUREZA .....</b>	<b>72</b>
3.5.1. INTRODUCCIÓN.....	72
3.5.2. MÉTODOS Y MATERIALES .....	73
3.5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	73
3.5.4. CONCLUSIONES.....	78
<b>3.6. TENSIONES INTERNAS .....</b>	<b>78</b>
3.6.1. INTRODUCCIÓN.....	78
3.6.2. MÉTODOS Y MATERIALES .....	79
3.6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	81
3.6.4. CONCLUSIONES.....	84
<b>3.7. CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>84</b>
<b>CAPÍTULO 4. EFECTO DE DIFERENTES PARÁMETROS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES Y CRECIMIENTO DE BORDE EN LAS ELECTROFORMAS .....</b>	<b>87</b>
<b>4.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2. MÉTODOS Y MATERIALES .....</b>	<b>88</b>
4.2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	88
4.2.2. CONDICIONES OPERATIVAS .....	90
4.2.3. EQUIPO DE ELECTROCONFORMADO .....	90
<b>4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>91</b>
4.3.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL BAÑO ELECTROLÍTICO.....	92
4.3.2. EFECTO DE LA DISTANCIA ÁNODO-CÁTODO.....	93
4.3.3. EFECTO DE LA ORIENTACIÓN DEL MODELO Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE.....	95
4.3.3.1. Baño de sulfamato convencional.....	96
4.3.3.2. Baño de sulfamato concentrado .....	99
<b>4.4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>101</b>
<b>CAPÍTULO 5. DESARROLLO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE UN DISPOSITIVO AUTOMÁTICO DE ORIENTACIÓN CATÓDICA (DAOC) .....</b>	<b>103</b>
<b>5.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>103</b>

<b>5.2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>104</b>
<b>5.3. ESPECIFICACIONES DE DISEÑO .....</b>	<b>106</b>
<b>5.4. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO .....</b>	<b>107</b>
5.4.1. SUBSISTEMA MECÁNICO .....	108
5.4.1.1. Descripción general .....	110
5.4.1.2. Descripción del bastidor .....	112
5.4.1.3. Descripción del brazo rotor .....	114
5.4.1.4. Descripción del antebrazo .....	117
5.4.1.5. Descripción del sistema de sujeción .....	118
5.4.1.6. Descripción del subsistema motor y de transmisión .....	119
5.4.2. SUBSISTEMA DE CONTROL .....	124
5.4.2.1. Unidad de control .....	124
5.4.2.2. Software de control .....	126
5.4.3. FABRICACIÓN DEL PROTOTIPO .....	128
<b>5.5. MÉTODOS Y MATERIALES .....</b>	<b>130</b>
5.5.1. EQUIPO DE ELECTROCONFORMADO .....	130
5.5.2. CONDICIONES OPERATIVAS .....	131
5.5.3. DEFINICIÓN DEL MODELO PARA ENSAYOS DE VALIDACIÓN .....	132
5.5.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	133
<b>5.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>136</b>
5.6.1. RELACIÓN DE ESPESOR ENTRE LA CARA SUPERIOR Y LA CARA FRONTAL .....	137
5.6.2. DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES DENTRO DE CADA CARA .....	139
5.6.3. CRECIMIENTO EN ARISTAS Y BORDES .....	140
5.6.4. ESPESOR EN EL FONDO DE LA RANURA .....	141
<b>5.7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>143</b>
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>145</b>
<b>6.1. CONCLUSIONES .....</b>	<b>145</b>
6.1.1. EFECTO DE LOS ADITIVOS ORGÁNICOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS ELECTROFORMAS .....	145
6.1.2. EFECTO DE DIFERENTES PARÁMETROS SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE ESPESORES Y CRECIMIENTO DE BORDE EN LAS ELECTROFORMAS .....	146
6.1.3. DESARROLLO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE UN DISPOSITIVO AUTOMÁTICO DE ORIENTACIÓN CATÓDICA (DAOC) .....	147
<b>6.2. TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>148</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>151</b>
<b>ANEXO I. IMÁGENES DE ENSAYOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>161</b>

<b>ANEXO II. PATENTE DE INVENCION .....</b>	<b>179</b>
<b>ANEXO III. PLANOS.....</b>	<b>193</b>



## Lista de Figuras

---

Figura 2.1. Célula de electrodeposición de níquel.[1].....	6
Figura 2.2. Esquema de los posibles modos de deshidratación del ad-i3n en diferentes zonas de la superficie cat3dica [3].....	8
Figura 2.3. Esquema del proceso de electroconformado.....	15
Figura 2.4.Molde de romoldeo y electrodo para electroerosi3n fabricados por electronconformado. (Laboratorio de fabricaci3n Integrada de la ULPGC) .....	18
Figura 2.5. Efecto cualitativo de las condiciones operativas sobre las propiedades de los electrodep3sitos de níquel [9]. .....	26
Figura 2.6. Formas de onda estudiadas por Wong et al. [75]: (a)rectangular; (b) rampa descendente; (c) triangular; (d) pico rampa descendente en onda rectangular; (e) pico rampa descendente en rampa descendente; (f) pico rampa descendente en onda triangular ...	36
Figura 2.7. Efecto del posicionamiento relativo 3nodo-cat3do y el empleo de 3nodos auxiliares sobre la uniformidad de espesor. ....	45
Figura 2.8. Mejora de la uniformidad de espesor mediante 3nodo conformado. ....	46
Figura 3.1. Cat3do antes y despu3s de la electrodeposici3n. ....	53
Figura 3.2. Zona de deposici3n del equipo de electroconformado.....	54
Figura 3.3. Equipo para la preparaci3n del ba3o electrol3tico.....	55
Figura 3.4. Ensayos preliminares con BD (a) 20 mg/L (b) 200 mg/L (c) 500 mg/L (d) 1000 mg/L .....	56
Figura 3.5. Ensayos preliminares con cumarina (a) 20 mg/L (b) 200 mg/L (c) 500 mg/L (d) 1000 mg/L .....	56
Figura 3.6. Estructuras columnar y fibrosa de dep3sitos de níquel [2].....	58
Figura 3.7. Estructuras de grano fino [2] y laminar [129] de dep3sitos de níquel.....	58
Figura 3.8. MO de secci3n transversal. Ba3o sin aditivos.....	60
Figura 3.9. MO de secci3n transversal. Aditivos: NTS (2 g/L) y BD (200 g/L). ....	61





Figura 3.30. Variación de de la la microdureza en función de la concentración de los abrillantadores combinados con Cumarina (200 mg/L).....	77
Figura 3.31. Comparativa del efecto sinérgico de abrillantadores y nivelantes sobre la microdureza de las electroformas de níquel.....	78
Figura 3.32. (a) Testigo para determinación de tensiones internas (b) Disposición en el equipo de ensayos de electroconformafo. ....	80
Figura 3.33. Efecto de la concentración de NTS sobre la tensiones internas de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.....	81
Figura 3.34. Efecto de la concentración de p-TSA sobre la tensiones internas de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.....	82
Figura 3.35. Efecto de la concentración de la sacarina sobre la tensiones internas de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina. ....	83
Figura 3.36. Comparativa del efecto sinérgico de abrillantadores y nivelantes sobre las tensiones internas de las electroformas de níquel. ....	84
Figura 4.1. Equipo de electroconformado de níquel.....	91
Figura 4.2. Distribución de espesores en la electroforma a distinta temperatura (a) 45°C (b) 55°C.....	93
Figura 4.3. Distribución de espesores en la electroforma a 8 A/dm <sup>2</sup> y orientación 0° (a) Distancia 210 mm (b) Distancia 105 mm.....	94
Figura 4.4. Distribución de espesores en la electroforma a 8 A/dm <sup>2</sup> y orientación 90° (a) Distancia 210 mm (b) Distancia 105 mm.....	94
Figura 4.5. Efecto de la distancia ánodo-cátodo a 8 A/dm <sup>2</sup> y orientación 0°/90° sobre (a) Coeficiente de variación (b) Crecimiento de borde.....	95
Figura 4.6. Crecimiento de borde en baño de sulfamato convencional.....	96
Figura 4.7. Crecimiento de borde en las electroformas depositadas a: (a) 2 A/dm <sup>2</sup> - 0° (b) 8 A/dm <sup>2</sup> - 90° .....	97
Figura 4.8. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre la uniformidad de espesor en baño de sulfamato convencional. ....	97
Figura 4.9. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre el espesor relativo en el punto central en baño de sulfamato convencional.....	98
Figura 4.10. Crecimiento de borde en baño de sulfamato concentrado. ....	99
Figura 4.11. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre la uniformidad de espesor en baño de sulfamato concentrado.....	100

Figura 4.12. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre el espesor relativo en el punto central en baño de sulfamato concentrado.....	100
Figura 5.1. Diagrama de componentes del DAOC.....	108
Figura 5.2. Esquema cinemático del subsistema mecánico .....	110
Figura 5.3. Partes principales de la estructura mecánica del DAOC. ....	111
Figura 5.4. Integración del DAOC en el equipo de electroconformado.....	112
Figura 5.5. Componentes principales del bastidor. ....	112
Figura 5.6. Despiece del cuerpo principal del bastidor.....	113
Figura 5.7. Alojamiento del cojinete de fricción y detalle del apoyo. ....	113
Figura 5.8. Vistas de los componentes del soporte del motor 1. ....	114
Figura 5.9. Componentes del brazo rotor. ....	115
Figura 5.10. Acoplamiento del cuerpo rotor.....	116
Figura 5.11. Componentes del antebrazo.....	117
Figura 5.12. Detalle de unión del cuerpo del antebrazo con el eje. ....	117
Figura 5.13. Esquema de sujeción de la pieza. ....	119
Figura 5.14. Curva par-frecuencia del motor Sanyo Denki 103H546-0440. ....	120
Figura 5.15. Sistema de transmisión del eje U.....	121
Figura 5.16. Sistema de transmisión del eje V.....	122
Figura 5.17. Unidad de control del DAOC.....	124
Figura 5.18. Elementos de la unidad de control. ....	125
Figura 5.19. Funciones de la pantalla de Mandos.....	127
Figura 5.20. Pantalla del Modo secuencia.....	128
Figura 5.21. Medición y mecanizado del cuerpo del bastidor. Carcasa en la máquina de FDM.....	129
Figura 5.22. Prototipo del subsistema mecánico del DAOC. ....	129
Figura 5.23. Tanque de deposición de la instalación de electroconformado de níquel. ....	130
Figura 5.24. Modelo empleado en los ensayos de validación del DAOC. ....	133
Figura 5.25. Movimientos de orientación durante los ensayos de validación del DAOC. ....	135
Figura 5.26. Localización de puntos de medición de espesore: (a) Caras planas (b) Fondo de la ranura.....	135
Figura 5.27. Modelo y electroforma de ensayos de validación del DAOC.....	136

Figura 5.28. Distribución de espesores en la cara superior de electroforma obtenida con aditivos (a) Estático (b) Tres posiciones 90 seg. ....	136
Figura 5.29. Relación entre el espesor medio de la cara superior y de la cara frontal. ....	138
Figura 5.30. Relación entre el espesor relativo en el punto central de la cara frontal y de la cara superior. ....	139
Figura 5.31. Coeficiente de variación de la cara frontal. ....	140
Figura 5.32. Coeficiente de variación de la cara superior. ....	140
Figura 5.33. Comparativa de crecimiento en bordes y aristas. ....	141
Figura 5.34. Espesor relativo en el fondo de la ranura. ....	142
Figura 5.35. Distribución de espesor en la sección transversal de la ranura. ....	142

## Lista de Tablas

---

Tabla 1.1. Soluciones electrolíticas típicas en electroconformado de Níquel.....	21
Tabla 3.1. Aditivos orgánicos empleados en la investigación.....	51
Tabla 3.2. Condiciones operativas de los ensayos.....	52
Tabla 3.3. Secuencia de pulido efectuada en la preparación de las muestras. ....	59
Tabla 3.4. Resultados de mediciones realizadas en la probeta 23 por digitalizado.....	66
Tabla 4.1. Resumen del diseño de experimentos.....	89
Tabla 4.2. Condiciones operativas de los ensayos.....	90
Tabla 4.3. Datos medios de electroformas obtenidas con cada tipo de baño.....	95
Tabla 5.1. Especificaciones técnicas del DAOC. ....	109
Tabla 5.2. Especificaciones técnicas de los motores paso a paso. ....	120
Tabla 5.3. Características de la transmisión por correas: eje U.....	121
Tabla 5.4. Características de los engranajes cónicos. ....	123
Tabla 5.5. Características de la transmisión por correas: eje V. ....	123
Tabla 5.6. Condiciones operativas de los ensayos.....	132
Tabla 5.7. Resumen del diseño de experimentos.....	134

# Capítulo 1

## Introducción

---

### 1.1. Motivación

El electroconformado (del inglés *electroforming*) es un método de fabricación único cuyo fundamento es muy simple: una capa de metal es depositada sobre un modelo o mandril, del cual es posteriormente separada, obteniéndose de esta forma una cáscara metálica o electroforma que reproduce con un alto grado de precisión la geometría y la textura del sustrato original. A pesar de esta simplicidad, se trata de una técnica muy potente que puede ser utilizada en circunstancias en que otros métodos de fabricación presentan problemas operativos, son excesivamente costosos o les resulta imposible abordar el problema.

Se trata de un proceso de fabricación que es indispensable en la producción de muchos artículos con los que tenemos contacto diariamente. Además es lo suficientemente versátil como para ser utilizado con éxito en la fabricación de grandes componentes de la industria aeroespacial o la industria del automóvil y sin embargo, es capaz de replicar a la perfección detalles superficiales de tamaño submicrónico.

En este proceso electrolítico, el níquel es el material de elección para la mayoría de aplicaciones. La razón es que este metal puede ser depositado con una amplia gama de propiedades mecánicas a partir del control de las condiciones de deposición, la incorporación de aditivos al baño electrolítico o la aleación con otros elementos. Otros metales como el cobre, el oro o la plata son menos rentables y tienen aplicaciones industriales que requieren propiedades específicas tales como reflectividad, elevada conductividad eléctrica o resistencia a la tracción, entre otras.

Los problemas más comunes encontrados en el proceso de electroconformado están relacionados con el control de la distribución del metal sobre la superficie catódica, las tensiones internas y la formación de nódulos en zonas de concentración de la densidad de corriente. Asimismo el desarrollo y la optimización de métodos para la mejora de las propiedades de los depósitos, especialmente la dureza y la resistencia mecánica, siguen focalizando la atención de numerosos trabajos de investigación.

La presente Tesis Doctoral surge como una continuación de la línea de investigación iniciada hace algunos años por el grupo de investigación Procesos de Fabricación de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y su motivación principal es profundizar en el conocimiento de la influencia de diferentes variables operativas sobre el proceso de electroconformado, así como el desarrollo y validación de propuestas de actuación que conduzcan a la mejora de la calidad de las electroformas.

## **1.2. Objetivos**

El primer objetivo planteado en la presente Tesis Doctoral es el análisis de los efectos individual y sinérgico de la presencia de aditivos orgánicos en el electrolito sobre la microestructura, propiedades mecánicas y distribución de espesores de electroformas de níquel obtenidas en baños de sulfamato convencional.

El segundo objetivo está orientado al estudio del efecto de la interacción de diferentes parámetros en la distribución de espesores y crecimiento nodular en electroformas de níquel. Los parámetros objeto de estudio serán: la temperatura del electrolito, la distancia ánodo-cátodo, la concentración de sulfamato de níquel en el baño, la densidad de corriente y la orientación del cátodo respecto al ánodo.

Por último se plantea el diseño y fabricación de un prototipo de un dispositivo automático de orientación catódica (DAOC) y el estudio del efecto de la aplicación de diferentes secuencias de movimiento efectuadas por dicho dispositivo sobre la distribución de espesor de níquel depositado sobre un modelo de referencia. Las variables analizadas serán: la uniformidad de espesor, el crecimiento nodular en bordes y esquinas y el espesor en áreas críticas como el fondo de ranuras.

## **1.3. Estructura del documento**

El documento se estructura en seis capítulos, siendo este el primero de ellos, y tres anexos. Se organizan de la siguiente forma:

- En el segundo capítulo se realizará una introducción a los aspectos electroquímicos de la electrodeposición de metales y los fundamentos del electroconformado. A

continuación se desarrollará una revisión bibliográfica de los estudios existentes en la literatura, atendiendo a los dos aspectos centrales de la tesis: métodos para la mejora de las propiedades mecánicas y métodos para la mejora de la uniformidad de espesor.

Cada uno de los tres capítulos siguientes contiene una descripción de la metodología experimental, resultados obtenidos y conclusiones:

- En el tercer capítulo se analizarán los efectos de diferentes combinaciones de aditivos orgánicos sobre la microestructura y propiedades mecánicas de las electroformas.
- En el cuarto capítulo se expondrá el estudio de la influencia de diferentes factores sobre la distribución de espesores y crecimiento de borde en electroformas de geometría plana.
- En el quinto capítulo se realizará una descripción del dispositivo de orientación catódica (DAOC) diseñado. Posteriormente se mostrarán los resultados y conclusiones de la fase de validación experimental del mismo.
- En el último capítulo se recogerán las conclusiones fundamentales de la tesis y se propondrán las posibles líneas de desarrollo futuro de los trabajos realizados.

En los anexos se mostrarán las imágenes de las muestras obtenidas en la fase de la investigación relacionada con los aditivos orgánicos, así como los mapas de color para la interpretación de la distribución de espesores en las electroformas correspondientes a los estudios desarrollados en los capítulos cuarto y quinto. Finalmente se incluirán el documento de la patente de invención del DAOC, así como los planos generales y de sección de conjunto.





## Capítulo 2

### Antecedentes

---

#### 2.1. Electrodeposición de metales

La electrodeposición de metales es el proceso electroquímico industrial más relevante en cuanto a volumen de producción e impacto económico, lo que justifica su gran interés tecnológico. Las principales aplicaciones de este proceso incluyen la obtención de recubrimientos con fines decorativos u orientados a mejorar la resistencia a la corrosión y/o propiedades funcionales superficiales de los materiales, así como la producción o reproducción de artículos, la recuperación de metales, etc. Su campo de actuación es muy variado y abarca casi todos los campos industriales de fabricación: joyería, automoción, aeronáutica, electrónica, matrices, equipos de comunicaciones, óptica, imprenta, etc.

El conocimiento práctico de los procesos de electrodeposición ha llegado a ser ampliamente caracterizado, alcanzado un desarrollo empírico considerable. Sin embargo, el conocimiento teórico es menos extenso, pues si bien se han dilucidado las etapas electroquímicas de los procesos, la interpretación de los fenómenos de cristalización que conducen al crecimiento y compactación de los depósitos presenta dificultades.

A continuación se ofrece una perspectiva general del fenómeno de la electrodeposición metálica, haciendo especial mención a los aspectos electroquímicos más destacables relacionados directamente con el objeto y desarrollo de la investigación.

##### 2.1.1. Fundamentos de la electrodeposición

El proceso de electrodeposición tiene lugar en un baño electrolítico de sales metálicas con dos electrodos sumergidos, un ánodo y un cátodo, por los que se hace pasar una

intensidad procedente de una fuente de corriente continua. Cuando la corriente circula por el circuito, los iones metálicos presentes en la solución se convierten en átomos que, al depositarse sobre el cátodo, crean una capa más o menos uniforme de depósito (ver Figura 2.1). En este tipo de reacciones, las partículas reaccionantes chocan con fuentes y sumideros de electrones independientes, produciéndose las siguientes reacciones:

Semirreacción del ánodo:  $A \leftrightarrow A^{Z+} + ze^{-}$  (Oxidación)

Semirreacción del cátodo:  $B^{Z+} + ze^{-} \leftrightarrow B$  (Reducción)

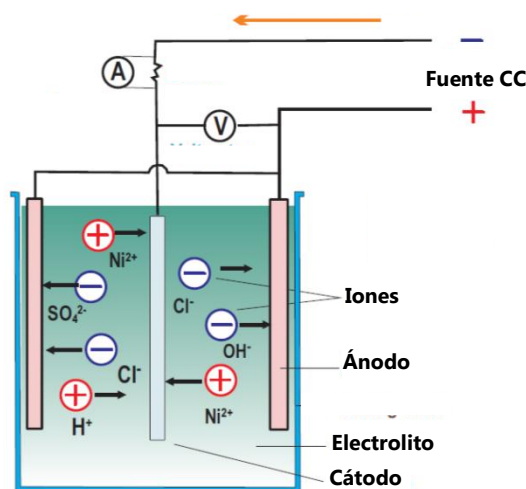


Figura 2.1. Célula de electrodeposición de níquel.[1]

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

### 2.1.2. Etapas de la electrodeposición

El mecanismo de estas reacciones catalíticas heterogéneas ocurre en la interfase metal-electrolito y suele ser complejo, constando de las siguientes etapas [3]:

- *Etapas de transporte* de la especie reaccionante desde la interfase o hacia la interfase.
- *Etapas de transferencia de carga* a través de la interfase.
- *Etapas de reacción química*, que puede preceder o seguir a la reacción de transferencia de carga.
- *Etapas de formación de una fase*, es decir, nucleación de un cristal o crecimiento del mismo.

A su vez, la nucleación para la formación de un macrodepósito puede desarrollarse en diferentes pasos [4]:

Formación de los núcleos.

Crecimiento aislado de los diferentes núcleos.

Solapamiento de los núcleos.

Formación de una capa continua sobre toda la superficie del cátodo.

Crecimiento de la capa.

A continuación se describirá brevemente la forma en que se desarrolla el proceso de la electrodeposición según las etapas ya mencionadas.

En el electrolito los iones metálicos están habitualmente en forma de hidratos, como es el caso, por ejemplo, del níquel en un electrolito de tipo sulfato ( $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ), o en forma de iones complejos. En principio, los iones metálicos se encuentran ocupando toda la masa o seno del electrolito. Sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico, se orientan, dirigiéndose hacia la región catódica. En esta etapa los fenómenos de convección y difusión presentan una importante influencia, sobre todo debido al empobrecimiento de esos iones, ya depositados sobre el cátodo, en la capa líquida que rodea al electrodo.

El ión metálico atraviesa la denominada *doble capa eléctrica* y se incorpora a la estructura cristalina del depósito. La doble capa eléctrica es la región de baño electrolítico adyacente a la superficie catódica y se caracteriza por poseer un aumento del número de cationes de disolución y un exceso de electrones en el metal. Aunque inicialmente se consideró esta región como un sistema rígido de dos capas paralelas de cargas positivas y negativas opuestas una a otra, posteriormente se asumió que existían dos capas formadas por iones solvatados y desolvatados: la capa interna de Helmholtz (regida por fuerzas de adsorción) y la capa externa de Helmholtz (fuerzas electrostáticas). Se estima que la doble capa eléctrica tiene un espesor de 10 °Å, siendo del orden de 2-3 °Å el correspondiente a la capa interna [5].

Una vez en este punto se pueden distinguir dos subetapas simultáneas:

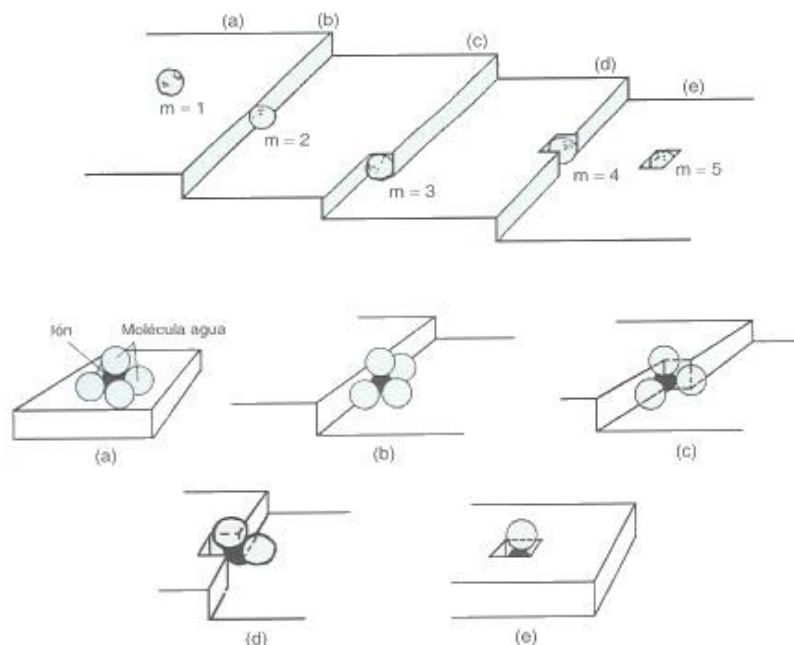
- *Adsorción del ión y electronación.*

El catión procedente de la primera etapa atraviesa la interfase electrodo-disolución, mediante una reacción de transferencia de carga, es decir se da el paso de uno o más electrones desde el cátodo al catión. Posteriormente, el ión neutralizado se posa sobre la superficie del cátodo, pero solamente se incorpora a su retículo cristalino cuando haya perdido el agua de hidratación que lo rodea.

▪ *Difusión superficial o deshidratación del ad-ión.*

Aunque existen dos formas en las que el ión puede presentarse adsorbido sobre la superficie del cátodo, como ad-átomo, sin carga eléctrica, o como ad-ión, con carga eléctrica residual, es precisamente ésta última la que se supone que aparece en la mayoría de las ocasiones. Por tanto, en esta subetapa, ese ad-ión se difunde sobre la superficie del cátodo buscando el lugar más favorable para su inclusión en la red. Es precisamente en estos momentos cuando pierde las moléculas de agua de hidratación y las sustituye, como vecinos, por los átomos metálicos de la superficie catódica.

Dado que la superficie donde se están depositando dichos iones ya deshidratados no es completamente lisa y de estructura uniforme, sino que presenta irregularidades tales como escalones, bordes de escalón, vacantes de escalón y cavidades, se hace necesario definir un parámetro cuyo valor nos indique el estado energético más adecuado para su ubicación. Ese parámetro se denomina número de coordinación cúbica y se designa por  $m$ . Es decir, para poder estar completamente en contacto con los átomos metálicos del cátodo, los ad-iones deberán pasar desde el plano ( $m = 1$ ) donde puede hallarse en caso extremo, hasta un escalón ( $m = 2$ ), desde aquí a un borde de escalón ( $m = 3$ ), desde ese borde a una vacante de escalón ( $m = 4$ ) y desde allí directamente a una cavidad u hoyo ( $m = 5$ ).



*Figura 2.2. Esquema de los posibles modos de deshidratación del ad-ión en diferentes zonas de la superficie catódica [3].*

La última fase en la electrodeposición de un metal supone el crecimiento del cristal previamente depositado. Los diferentes tipos de crecimiento son en forma de capas, en forma de escalones, en forma de pirámides y en forma dendrítica o arborescente.

En definitiva, el proceso de electrodeposición requiere dos fases: la formación de una estructura cristalina por nucleación y su desarrollo posterior, y el crecimiento de esta capa hasta alcanzar el espesor deseado. Se debe hacer notar que, si bien este segundo paso define la estructura del depósito independientemente del sustrato, características como la adherencia y la pauta de la estructura cristalina vienen definidas por la primera etapa.

### **2.1.3. Aspectos electroquímicos de la electrodeposición**

#### **2.1.3.1. Potencial de equilibrio**

Cuando un metal se introduce en una disolución que contiene iones de ese metal en disolución, se establece un equilibrio entre la tendencia del metal a entrar en la solución como iones y la tendencia opuesta de los iones a perder su carga y depositarse sobre una superficie conductora. Dependiendo de las condiciones del sistema esto puede ocurrir en una u otra dirección. En el punto de equilibrio, cuando las velocidades de deposición y disociación se igualan, también son iguales las fuerzas que impulsan al metal a entrar en la solución y a los iones metálicos a unirse con otros electrones y formar moléculas neutras. La diferencia de potencial entre el metal y la solución en estas condiciones es lo que se denomina diferencia de potencial de equilibrio.

El potencial de electrodo de equilibrio es el potencial eléctrico de un electrodo medido respecto de un electrodo de referencia cuando no circula corriente a través del electrodo. Este potencial también recibe el nombre de potencial de circuito abierto. El potencial de equilibrio entre un metal y una solución que contiene sus iones en disolución viene dado a través de la ecuación de Nernst. Se debe tener en cuenta que las reacciones electroquímicas dependen de la actividad de las especies involucradas, de la temperatura y de los potenciales estándar. Cuando las actividades no son 1M, los potenciales electrodo difieren de los potenciales estándar pero pueden calcularse a partir de ellos, como ya se ha comentado, mediante la denominada ecuación de Nernst [6], que se obtiene a partir de consideraciones termodinámicas:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a \quad (2.1)$$

siendo  $E^0$  la fuerza electromotriz estándar del electrodo,  $R$  la constante de los gases (8,3144 J/mol·K),  $T$  la temperatura absoluta (K),  $z$  el número de electrones involucrados en

la semirreacción,  $F$  la constante de Faraday (96487 C/mol) y  $a$  la actividad del ión metálico.

Sustituyendo los valores numéricos de  $R$  y  $F$ , considerando  $T=298$  K (25°C) y empleando logaritmo en base 10 en lugar de logaritmo neperiano, la ecuación de Nernst puede ser expresada como sigue:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \ln a \quad (2.2)$$

### 2.1.3.2. Potencial de polarización

Para poder superar la barrera que presenta un electrodo polarizado es necesario aplicar un exceso de energía conocido como *potencial de polarización* [3],  $\eta_{total}$ , cuyo valor resulta negativo en los procesos catódicos y positivo en los procesos anódicos. Matemáticamente se expresa como:

$$\eta_{total} = E_p - E_s \quad (2.3)$$

donde  $E_p$  es el potencial del electrodo polarizado y  $E_s$  el potencial electrodo no polarizado.

Conviene aclarar que un electrodo está totalmente polarizado cuando no permite el paso de ninguna partícula cargada eléctricamente a través de su superficie. Por el contrario los electrodos totalmente no polarizados son aquellos que permiten que las partículas cargadas eléctricamente atraviesen libremente su superficie sin oponer ninguna barrera u obstáculo.

Dado que todo el proceso tiene lugar en varias etapas, ya mencionadas anteriormente, la polarización total se puede expresar como la suma o aportación de los sobrepotenciales correspondientes a cada una de estas etapas, es decir [3]:

$$\eta_{total} = \eta_{conc} + \eta_{act} + \eta_{reacc} + \eta_{cristal} \quad (2.4)$$

siendo  $\eta_{conc}$ : sobrepotencial de concentración o de difusión correspondiente a la etapa de transporte de la especie reaccionante desde o hacia la interfase electrodo-disolución.

$\eta_{act}$  : sobrepotencial de activación o de transferencia de carga procedente de la etapa de transferencia de carga a través de la interfase.

$\eta_{reacc}$ : sobrepotencial de reacción consecuencia de la etapa de reacción química.

$\eta_{cristal}$ : sobrepotencial de cristalización correspondiente a la etapa de formación de una fase, es decir, nucleación de un cristal o crecimiento del mismo.

A continuación se describen brevemente cada una de las etapas indicadas:

a) *Sobretensión de concentración o de difusión*: Es la producida por el cambio de la concentración metálica que rodea a los electrodos y es la que contribuye en mayor medida al valor de la polarización total del electrodo. Dado que la disolución que se encuentra bañando el cátodo se va empobreciendo en iones metálicos a medida que transcurre la deposición, se puede afirmar que el potencial del electrodo se va haciendo cada vez más negativo, ya que las condiciones de equilibrio van desapareciendo.

Además, cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada menor será la concentración de iones metálicos cerca del cátodo y, por tanto, la polarización será mayor. A medida que la concentración de estos iones se aproxima a cero la sobretensión de concentración tenderá a infinito.

b) *Sobretensión de activación o de transferencia de carga*: La sobretensión de activación es aquella que está asociada con los procesos de electrodos que para desarrollarse precisan un aporte de energía de activación. Es el caso de la hidratación o deshidratación de los iones, la descarga de los iones en los electrodos y la formación de cristales o también moléculas gaseosas a partir de los átomos que se han adsorbido. No obstante, no se trata éste de un sobrepotencial exclusivamente causado por los procesos del cátodo, sino que también puede asociarse a procesos propios de los ánodos, como por ejemplo:  $O_2 + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow 2 OH^-$ .

c) *Sobretensión de reacción*: Esta sobretensión es causada como consecuencia de los efectos de polarización adicionales debidos a la posible existencia de películas conductoras en la superficie de los electrodos. Es el caso, por ejemplo, de la oxidación o reducción de agentes de naturaleza orgánica que acompañan a los procesos de deposición de níquel.

### 2.1.3.3. Ley general de la electrodeposición

Por otro lado, La ley general de la electrodeposición viene dada por:

$$V = E_{célula} + \text{Polarización catódica total} + \text{Polarización anódica total} + I \cdot R \quad (2.5)$$

siendo  $V$  la fuerza electromotriz mínima en voltios (V) a aplicar para conseguir una corriente  $I$  (A) en un baño electrolítico,  $E_{célula}$  la diferencia de potencial medida entre los dos electrodos con corriente nula (o potencial de equilibrio), e  $I \cdot R$  la caída de tensión óhmica debida a la circulación de una corriente  $I$  a través de un electrolito con resistencia eléctrica  $R$  en Ohmios ( $\Omega$ ).



**2.1.3.4. Densidad de corriente**

Otro parámetro importante en los procesos electrolíticos es la denominada *densidad de corriente* que provoca el desarrollo de las reacciones y que es decisiva en la definición de las propiedades del depósito. Se designa por  $i$  y se define como

$$i = \frac{I}{A} \quad (2.6)$$

donde  $I$  es la intensidad de corriente circulante en amperios (A) y  $A$  el área del electrodo ( $\text{dm}^2$ ).

**2.1.3.5. Velocidad de deposición**

La velocidad de deposición asociada a estas reacciones, en moles por segundo y por unidad de área de la superficie del electrodo, se puede expresar como función de la densidad de corriente  $i$ , en la forma:

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{i}{z \cdot F} \quad (2.7)$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente,  $z$  el número de cargas, y  $F$  la constante de Faraday (96.487 C/mol).

El cálculo de la cantidad de metal que se deposita al final de un tiempo determinado se calcula mediante las leyes de Faraday, cuyos enunciados son los siguientes [7]:

*La masa de cualquier sustancia depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución.*

*Las cantidades de las diversas sustancias liberadas en los electrodos por el paso de la misma cantidad de electricidad son proporcionales a los pesos equivalentes de las sustancias.*

Si se deposita en el electrodo más de una sustancia, por ejemplo, en los casos de codeposición de hidrógeno o de electrodeposición de aleaciones metálicas, las leyes de Faraday se deben aplicar, sin especificar proporciones, al número total de sustancias depositadas.

**2.1.3.6. Rendimiento de corriente catódica y anódica**

Dado que en los procesos de electrodeposición de metales, además de la deposición metálica propiamente dicha se pueden producir otras reacciones laterales, como por ejemplo, la producción de hidrógeno o la formación de hidruros, resulta que la cantidad

de metal depositada puede ser inferior a la obtenida tras la aplicación de las leyes de Faraday. Esto lleva a la definición de los denominados rendimientos de corriente.

Se define el rendimiento de corriente catódico (R.C.C.), como:

$$R.C.C. = \frac{\text{Cantidad de metal depositada realmente}}{\text{Cantidad de metal calculada a partir del equiv. electroq.}} \times 100 \quad (2.8)$$

Además, y dado que los ánodos o fuentes de iones metálicos también experimentan procesos de disolución parcial, se define el rendimiento de corriente anódico (R.C.A.), en la forma siguiente:

$$R.C.A. = \frac{\text{Cantidad de metal disuelta realmente}}{\text{Cantidad de metal calculada a partir del equiv. electroq.}} \times 100 \quad (2.9)$$

## 2.1.4. Propiedades de los electrolitos

### 2.1.4.1. Conductividad eléctrica

La conductividad de un electrolito debe diferenciarse de la conductividad eléctrica en los metales. En el primero la corriente fluye a través de un medio líquido que contiene sales en disolución (electrolito), cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de transportar la energía eléctrica si se somete el líquido a un campo eléctrico. Por su parte, en un conductor metálico (cuerpo sólido) son los electrones libres los que ocasionan el flujo de corriente al ser sometido el cuerpo a la acción de un campo eléctrico.

Sales tanto orgánicas como inorgánicas pueden ser empleadas para mejorar la conductividad del electrolito. La conductividad de un electrolito es función del grado de disociación, de la movilidad de los iones individuales (grado de activación), de la temperatura y la viscosidad, y por supuesto de la composición del propio electrolito.

La conductividad  $\sigma$  viene dada por la expresión

$$\sigma = e^{\left(\beta_0 + \frac{\beta_1}{T}\right)} \quad (2.10)$$

donde  $\beta_0$  y  $\beta_1$  son parámetros que dependen de la composición del electrolito y  $T$  es la temperatura del electrolito en Kelvin (K).

### 2.1.4.2. Poder de deposición

El poder de deposición (del inglés *throwing power*) es la relación entre la distribución de corriente en la superficie catódica y la uniformidad de espesor del metal depositado. Además de por factores geométricos (como la forma del cátodo y su posición relativa

respecto al ánodo), la distribución de metal se ve influenciada por las características electroquímicas de la solución electrolítica: la polarización catódica, la eficiencia catódica y la conductividad eléctrica [8]. La compleja relación entre dichos factores es lo que se denomina poder de deposición. Una solución con un alto poder de deposición implica que es capaz de depositar un espesor de metal casi igual en las zonas prominentes como en las zonas hundidas u ocultas del modelo.

Dado que en soluciones ácidas típicamente empleadas en la electrodeposición de níquel la polarización catódica es baja y la eficiencia de corriente alta y relativamente constante por encima de  $1 \text{ A/dm}^2$ , el poder de deposición puede mejorarse incrementando la conductividad eléctrica de la solución por medio de aditivos, tales como el cloruro de níquel. Además también puede mejorarse actuando sobre las condiciones operativas del proceso de electrodeposición: reduciendo la densidad de corriente, incrementando la distancia ánodo-cátodo y aumentando el pH y la temperatura [9].

#### **2.1.4.3. Poder de nivelación**

El poder de nivelación (o simplemente nivelación) ha sido definido como la capacidad de una solución para producir depósitos con tendencia a rellenar los microvalles de la superficie catódica, lo que da como resultado una reducción de la rugosidad del depósito. La nivelación se consigue por medio de aditivos orgánicos que son adsorbidos preferentemente en los micropicos superficiales, provocando un efecto inhibitor que favorece la deposición en los microvalles [10]. En ausencia de aditivos la densidad de corriente en micropicos y microvalles es uniforme, en especial en la mayoría de las soluciones empleadas en la electrodeposición de níquel, debido a su baja polarización y alta eficiencia catódica [9].

### **2.2. Electroconformado**

#### **2.2.1. Principios básicos**

El electroconformado es un proceso de electrodeposición por el cual una capa de metal es depositada sobre un modelo o mandril, del cual es posteriormente separada, obteniéndose de esta forma una cáscara metálica o electroforma que reproduce con un alto grado de precisión la geometría y la textura del sustrato original. La definición estándar según la norma ASTM B374 [11] es: Electroconformado o *electroforming* es la producción o reproducción de artículos mediante electrodeposición sobre un mandril o modelo que posteriormente es separado del depósito de metal.

Los pasos básicos de los que consta este proceso son los siguientes:

- Fabricación del mandril o sustrato con la geometría a reproducir.
- Colocación del mandril dentro de una solución que contenga el metal a depositar en sus iones
- Aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos: ánodo o polo positivo (fuente de iones metálicos) y cátodo o polo negativo (mandril sobre el que se depositarán los átomos de metal).
- Cuando el depósito de metal ha alcanzado el espesor deseado, se retira la diferencia de potencial y se extrae el electrodo del baño.
- La cáscara de metal electrodepositada es separada del mandril.

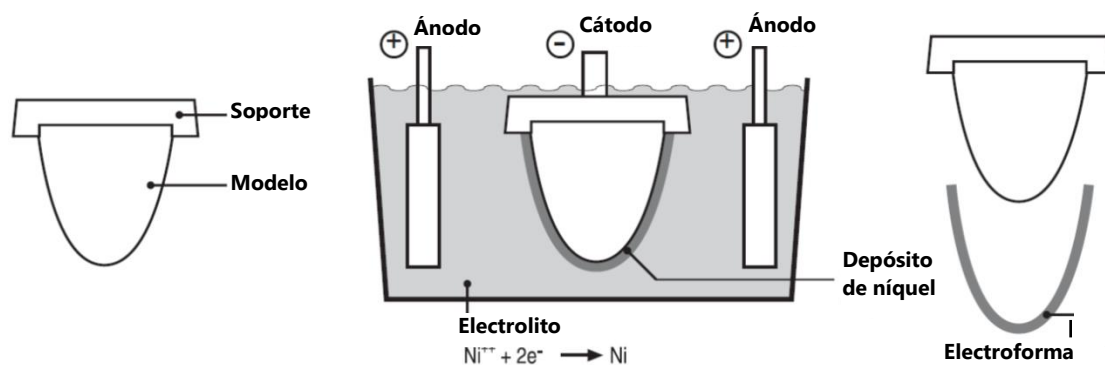


Figura 2.3. Esquema del proceso de electroconformado.

En sus orígenes el electroconformado fue aplicado a la reproducción de objetos de arte. Con el paso de los años, las tecnologías de electroconformado han experimentado un crecimiento constante, tanto en importancia, con el desarrollo de un gran número de nuevas aplicaciones, como en el grado de sofisticación alcanzado en el propio proceso.

### 2.2.2. Capacidades y limitaciones

Las características del electroconformado en comparación con los procesos tradicionales de conformación de metales dan lugar a una serie de ventajas significativas, que determinan el tipo de aplicaciones para las que se utiliza esta tecnología. Sus principales ventajas son [12],[13]:

- *Elevada precisión dimensional:* una vez se fabrica el modelo con las dimensiones requeridas, las electroformas replican con gran precisión (hasta 4  $\mu\text{m}$ ). Se trata pues de una tecnología adecuada para la microfabricación y la producción de componentes que requieren gran exactitud de forma, tales como moldes y matrices.

- *Reproducción de detalles superficiales:* el proceso puede ser también usado para lograr en la reproducción detalles superficiales con extremada precisión. Dicho nivel de reproducción puede alcanzar los 0,01  $\mu\text{m}$ , cota muy difícil de lograr con otros procesos de producción.
- *Producción de componentes de geometría compleja:* si el modelo es fabricado con el material y tecnología correctos, el electroconformado puede ser empleado para producir piezas muy complejas en una sola operación.
- *Producción de componentes de pared delgada:* una ventaja particular del electroconformado es la capacidad de producir cilindros de pared delgada sin línea de unión. Los productos de pared delgada representan una proporción elevada del uso comercial del proceso.
- *Amplio rango de tamaño de piezas:* por lo general el tamaño de pieza está limitado únicamente por la capacidad del equipamiento disponible. El tamaño de los productos pueden ir desde nivel microscópico a varios metros. No hay una relación directa entre tiempo de producción y el volumen o área de la pieza; la principal restricción es el tamaño del tanque de deposición.
- *Materiales compuestos:* se pueden producir componentes multicapa (tipo *sándwich*) de varios metales o de un mismo metal con diferentes propiedades, variando las propiedades finales en cada zona de la electroforma de una manera controlada.
- *Producción en masa:* pueden ser fabricadas múltiples piezas simultáneamente en un mismo baño electrolítico, reduciendo el tiempo de ciclo. Un modelo o máster que es separado de la electroforma, puede ser reutilizado de modo que es posible reproducir con facilidad piezas idénticas.

Como cualquier otro proceso de fabricación, el electroconformado tiene ciertas limitaciones que pueden dificultar su uso como proceso de producción viable en determinados casos. No obstante, a menudo estos inconvenientes pueden ser evitados o reducidos. Sus principales limitaciones son [14]:

- *Largos tiempos de deposición:* pueden verse reducidos operando en líneas paralelas de producción o aumentando la velocidad relativa entre el modelo y el electrolito, lo que aumenta la densidad de corriente y consecuentemente, se alcanza una tasa de deposición más alta.
- *Restricción de materiales:* restringido a metales puros como níquel, cobre, oro y plata y ciertas aleaciones. Se han desarrollado materiales compuestos con matriz metálica.

- *Separación modelo/electroforma:* normalmente se logra por medios mecánicos, químicos o térmicos. Para que el modelo no resulte dañado durante la separación deben tenerse en cuenta ciertas consideraciones de diseño.
- *Espesor no uniforme:* a pesar de que se emplean múltiples métodos para conseguir electroformas con espesores lo más uniforme posibles, no es un problema resuelto completamente.
- *Tensiones internas:* riesgo de aparición de tensiones internas, tanto de tracción como de compresión, en las electroformas si no se controlan adecuadamente las condiciones operativas, composición del electrolito, etc. Esto puede originar deformaciones en las mismas, fracturas o separación prematura del modelo.

### 2.2.3. Aplicaciones

La aplicación del electroconformado como proceso de fabricación especializado está orientado a la producción tanto de piezas finales como herramientas y moldes que resulta difícil o, en algunos casos, imposible producir por métodos convencionales.

El electroconformado se utiliza cada vez que la pieza o herramienta a fabricar cumple con alguna de las siguientes condiciones:

- La dificultad y el coste de producirla por tecnologías convencionales es inusualmente alta.
- Las tolerancias dimensionales son extremadamente estrechas en zonas interiores o en superficies con contorno irregular.
- Se requiere una reproducibilidad de detalles muy fina o complejas combinaciones de acabado superficial.
- La pieza no puede ser fabricada por otros métodos.

Los materiales más populares en electroconformado son el níquel, el cobre, el oro y la plata. El níquel es el material más ampliamente utilizado, debido que presenta la mejor relación entre propiedades y su coste. El cobre, el oro, o la plata, se pueden utilizar para cumplir con otras especificaciones de diseño como reflectividad, conductividad eléctrica, resistencia a la tracción, etc. En numerosas aplicaciones se combinan diferentes capas de materiales para optimizar las propiedades finales del componente fabricado.

Una de las principales aplicaciones del electroconformado de níquel es la fabricación de productos de rejilla. Este tipo de elementos abarca un gran número de usos, entre los cuales destacan las aplicaciones en la industria textil como rodillos o pantallas de

impresión para producir diseños complejos sobre las superficies de telas y alfombras. Otros productos de rejilla fabricados por este proceso incluyen tamices, filtros y electrodos porosos para baterías [14].

El electroconformado de níquel es frecuentemente empleado para la fabricación de moldes para la mayoría de procesos de transformación de plásticos: inyección, rotomoldeo, RTM o RIM. La producción de moldes y cavidades para obtener acabados superficiales especiales, tipo cuero o semejantes, sobre superficies plásticas inyectadas (*slush moulding*) y otros materiales moldeados ha encontrado en la técnica del electroconformado su mejor opción. Este tipo de moldes encuentran a sus mayores clientes en la industria del automóvil para la inyección de salpicaderos y paneles de instrumentos, paneles laterales y accesorios de puertas. Otro tipo de moldes en los que la capacidad de reproducir con gran precisión finos detalles constituye un factor crítico son también producidos por esta técnica. El caso más común, son los moldes empleados en la producción de dispositivos de almacenamiento de datos como CD, DVD y Blu-Ray.

Otro campo de aplicación importante para las cáscaras obtenidas por electroconformado de cobre es su empleo como electrodos en procesos de electroerosión.



*Figura 2.4. Molde de rotomoldeo y electrodo para electroerosión fabricados por electroconformado. (Laboratorio de fabricación Integrada de la ULPGC)*

El electroconformado es una solución para la fabricación de determinados componentes que requieren elevada precisión, propiedades mecánicas específicas o reducción de peso dentro de sectores como el aeroespacial o la electrónica, la instrumentación y fabricación de sensores o elementos ópticos. Ejemplos de este tipo de componentes son guías de onda y escudos de radiación, reflectores ópticos, muelles de precisión, mini contactos eléctricos, antenas, etc. En general, es una tecnología que tiene amplia aplicación en aquellos procesos donde la habilidad para reproducir hasta el más mínimo detalle es crítica como las planchas para reproducir imágenes holográficas [15].

Dentro del campo de la micro y nano fabricación en la actualidad destaca una variante del electroconformado denominado proceso *LIGA* (acrónimo alemán para *lithographie, galvanofornung, abformung*). Se trata de una tecnología de fabricación de bajo coste para la producción de microcomponentes de sistemas microelectromecánicos (*MEMS*) [16].

## 2.3. Electroconformado de níquel

### 2.3.1. Composición del baño electrolítico

Las soluciones electrolíticas de uso más generalizado en el electroconformado de níquel son las soluciones basadas en sulfato de níquel, comúnmente conocidas como Watts, y las soluciones basadas en sulfamato de níquel.

#### 2.3.1.1. Soluciones Watts

Una de las formulaciones más utilizadas para baños de electrodeposición de níquel fue establecido por Oliver P. Watts en 1916 y se conoce como solución de Watts. Está compuesta por una combinación de sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico y produce depósitos de apariencia mate con tensiones internas de tracción. Este tipo de baños son, con diferencia, los más empleados en galvanoplastia, en especial con la adición de agentes orgánicos para la obtención de depósitos semibrillantes y brillantes en recubrimientos decorativos. [17]

La mayor parte de los iones de níquel son aportados por las sales de sulfato. Se emplea esta sal porque es la sal de níquel menos cara con un anión estable que no es reducido en el cátodo, ni se oxida en el ánodo o volatiliza. Además es altamente soluble y fácilmente disponible a nivel comercial [8].

Las soluciones Watts son utilizadas para ciertas aplicaciones de electroconformado, pero generalmente con la adición de agentes reductores de tensiones [18].

#### 2.3.1.2. Soluciones de sulfamato convencional

La posición dominante de las soluciones Watts ha sido desafiada de tiempo a tiempo por formulaciones alternativas, pero solo las soluciones de sulfamato de níquel han conseguido establecerse en la industria a una escala lo suficientemente relevante como para considerarlas sus competidoras. El sulfamato de níquel es similar al sulfato de níquel excepto en que uno de los grupos hidroxilo es reemplazado por un grupo amida. La fórmula de la forma cristalizada normal de sulfamato de níquel es  $\text{Ni}(\text{SO}_3 \text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Debido a la gran solubilidad del mismo, son posibles mayores concentraciones de níquel que en otros electrolitos, permitiendo tasas de deposición más elevadas. No obstante,



cabe indicar que las soluciones de sulfamato de níquel son más sensibles a los efectos de las impurezas que las tipo Watts y deben ser cuidadosamente purificadas y después mantenidas en un estado puro [19].

Las primeras investigaciones acerca de soluciones de sulfamato para electrodeposición de metales, incluido el níquel, fueron realizadas en 1930 por R. Piontelli y L. Cambri. En 1943 fue concedida la primera patente a M. E. Cupery sobre baños que emplean sulfamato como electrolito para la electrodeposición de zinc, cadmio, níquel, cobre, plomo y hierro. En 1950, Richard C. Barrett describió una fórmula para galvanizado basada en sulfamato de níquel que se había utilizado en la industria de la electrotipia desde 1949. Poco tiempo después aparecieron muchas referencias a las aplicaciones comerciales de sulfamato de níquel.

Las soluciones de sulfamato de níquel son muy usadas en electroconformado debido al bajo nivel de tensiones internas de los depósitos, a las elevadas tasas de deposición que pueden alcanzarse y a la mejora del poder de deposición (*throwing power*) [18], [20]. Además los depósitos de níquel obtenidos en este tipo de baños son menos dúctiles y presentan una dureza ligeramente superior (en torno a 10HV) respecto a los obtenidos con baños Watts para las mismas condiciones operativas [19].

Las formulaciones de las soluciones electrolíticas empleadas en el electroconformado de níquel y las condiciones operativas típicas se resumen en la Tabla 1.1.

### **2.3.1.3. Soluciones de sulfamato concentrado**

El proceso de electroconformado con soluciones de níquel concentrado (*Ni-Speed*) fue desarrollado por la compañía *Inco Europe Ltd.* [21] y permiten la deposición de níquel a altas densidades de corriente y bajos niveles de tensiones en las electroformas. Es particularmente útil en casos en los que se requieren condiciones de tensiones internas nulas para reproducir electroformas perfectamente planas y/o con grandes espesores, que pueden ser obtenidos de forma más rápida que con soluciones convencionales. No precisan de la adición de compuestos orgánicos para reducir tensiones, por lo que no hay codeposición de azufre y se elimina el riesgo de comportamiento frágil de los electrodepositos al ser calentados por encima de los 200°C.

La composición de la solución se muestra en la Tabla 1.1 junto a los límites de las condiciones operativas aceptables. La concentración típica de sulfamato de níquel es 600 g/L. Tras una primera purificación con carbón activo y permanganato para eliminar las impurezas orgánicas, se somete a la solución a un acondicionamiento electrolítico preliminar en el que se usa un ánodo no activado. Tras realizar el pretratamiento se realiza

un ensayo de comprobación a 5 A/dm<sup>2</sup> y 60°C que debe dar como resultado un depósito brillante y con tensiones internas de compresión.

Con el objetivo de controlar las tensiones internas y otras propiedades, durante la operación se hace circular a la solución por un baño de acondicionamiento separado, con un 10-20% de la capacidad del baño principal, en el que es electrolizado de manera continua a baja densidad de corriente. El control de las tensiones a niveles próximos a cero depende de mantener la relación entre la densidad de corriente y la temperatura en unos valores específicos, por ejemplo: 50°C - 8 A/dm<sup>2</sup>; 60°C - 18 A/dm<sup>2</sup>; 70°C - 32 A/dm<sup>2</sup>.

*Tabla 1.1. Soluciones electrolíticas típicas en electroconformado de Níquel [21]*

	<i>Composición del Electrolito (g/L)</i>		
	Solución Watts	Sulfamato convencional	Sulfamato concentrado
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	255 - 300		
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		350 - 450	500 - 650
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	37 - 53	0 - 22	5 - 15
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 - 45	30 - 45	30 - 45
	<i>Condiciones operativas</i>		
Temperatura (°C)	44 - 66	32 - 60	60 - 70
Agitación	Por aire o mec.	Por aire o mecánica	Por aire o mecánica
Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	3 - 11	0,5 - 32	Hasta 90
pH	3,0 - 4,2	3,5 - 4,5	3,5 - 4,5
	<i>Propiedades mecánicas</i>		
Resistencia a tracción (MPa)	345 - 485	415 - 620	400 - 600
Elongación (%)	15 - 25	10 - 25	10 - 25
Dureza (HV <sub>100g</sub> )	130 - 200	170 - 230	150 - 250
Tensiones internas (MPa)	125 - 185	0 - 55	Nulas (ver texto)

Tal como se observa en la Tabla 1.1, es frecuente la adición de cloruro de níquel a las soluciones con el objetivo de minimizar la pasividad de los ánodos, especialmente a elevadas densidades de corriente, y mejorar la disolución de los mismos al reducir la polarización. Además la adición de este compuesto incrementa la conductividad de la solución y tiene efectos beneficiosos en la uniformidad de distribución de metal en el cátodo. Si no se añadiera cloruro de níquel, sería necesario emplear ánodos con contenido en azufre para evitar la oxidación anódica de los iones sulfamato [9]. No obstante, la presencia del cloruro aumenta las tensiones internas del depósito, con las complicaciones que ello implica. Según los resultados publicados por Watson [19] las tensiones internas

de tracción aumentan de 3 a 53 MPa al incorporar 30 g/l de cloruro de níquel al electrolito, de ahí la importancia de mantener su concentración a un nivel de compromiso entre los beneficios y las desventajas que genera su presencia en el depósito.

La incorporación de ácido bórico se realiza para que actúe en el sistema como solución tampón o reguladora para controlar el pH en la interfase cátodo-solución y suprime significativamente el desprendimiento de hidrógeno [22], reduciendo el riesgo de picado (del inglés *pitting*) hace referencia al defecto causado por la aparición de pequeños huecos en la superficie de los depósitos) en la electroforma. La ausencia de este producto provocaría que, en las zonas de densidades de corriente más altas, el pH exceda el valor de 6,0, con la consiguiente precipitación de hidróxido de níquel. Un indicador de que el contenido en ácido bórico del baño ha bajado es la presencia de picado o rugosidad en la electroforma, especialmente en regiones de altas densidades de corriente (protuberancias o salientes). En los últimos años, sin embargo, la necesidad de búsqueda de alternativas más respetuosas del medio ambiente que el ácido bórico, ha llevado a diversos investigadores a probar otros ácidos sustitutivos con el fin de controlar el pH del baño y al mismo tiempo mantener depósitos suave y dúctil. El ácido málico [23] y el ácido cítrico [24] han sido propuestos como alternativas en baños Watts para procesos de galvanizado.

En la mayoría de las aplicaciones se hace imprescindible la adición a la solución electrolítica de agentes humectantes aniónicos o agentes tensoactivos que reducen la tensión superficial de la solución de manera que las burbujas de aire y de hidrógeno no se adhieran a las superficie del metal durante la electrodeposición, lo que consigue evitar el efecto de picado en las electroformas [20].

### **2.3.2. Condiciones operativas**

#### **2.3.2.1. Densidad de corriente**

Los procesos de electrodeposición, y en concreto el electroconformado de níquel, son operados a una densidad de corriente específica cuya selección depende de diversos factores. Los rangos de densidades de corriente normales para cada tipo de baño son conocidos y se muestran en la Tabla 1.1. Para la selección de la densidad de trabajo se ha de tener en cuenta que trabajar con densidades de corriente altas supone mayores tasas de deposición, lo que implica menores tiempo de proceso para lograr un espesor establecido, y mayores tasas de nucleación, que tienen como consecuencia un decrecimiento del tamaño de grano, aunque algunos autores han publicado estudios que contradicen esto último [25]. Por otra parte, tiene la desventaja de reducir el poder de deposición (*throwing power*) de la solución [9], lo cual implica un empeoramiento de la

uniformidad de espesor del depósito y un incremento en la tendencia a la generación de crecimiento nodular o arborescente en zonas de concentración de corriente, como bordes y aristas. Además, en baños de sulfamato, el aumento de la densidad de corriente provoca un aumento de las tensiones internas y disminución de la resistencia a tracción de las electroformas. Así pues, la densidad de corriente seleccionada dependerá de las especificaciones de la pieza final y su complejidad geométrica. Dado que en electroconformado, conseguir depósitos con buena uniformidad de espesor y niveles bajos de tensiones suele ser prioritario, es común trabajar con densidades de corriente relativamente bajas (del orden  $2 \text{ A/dm}^2$  e incluso menores)[26].

La intensidad total requerida se calcula a partir del área de la superficie catódica (modelo) y la densidad seleccionada. Controlar la densidad de corriente catódica es esencial para predecir con precisión el espesor medio de níquel, para alcanzar un espesor uniforme en piezas con formas complejas y para producir depósitos con propiedades consistentes y predecibles [9]. En general, la operación con voltaje constante no es recomendada.

De forma genérica, se puede establecer que en las primeras etapas de la electrodeposición se ha de trabajar a densidades de corriente relativamente bajas, para posteriormente aumentar a valores que supongan una mayor velocidad de deposición. La causa de esta recomendación se encuentra en el hecho de que en las primeras capas se debe conseguir una reproducción fiel del modelo, así como evitar que se produzcan imperfecciones que puedan dificultar el crecimiento cristalino del metal.

La densidad de corriente límite es función de la concentración de níquel en la capa próxima a la superficie catódica, que a su vez depende de la concentración del ión metálico en el propio baño [8].

### **2.3.2.2. Temperatura**

En los procesos electroquímicos, la temperatura del electrolito tiene un efecto significativo en las propiedades de los depósitos y debe ser mantenida dentro de unos límites especificados ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) respecto al valor recomendado. En general la mayoría de los baños empleados en la electrodeposición de níquel operan a temperaturas entre  $40^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ .

Un aumento de temperatura del baño supone, por un lado, una disminución del desprendimiento de las burbujas de hidrógeno que aparecen en el cátodo. Por otro lado, y sobre todo si va acompañada de un aumento de la densidad de corriente, supone un

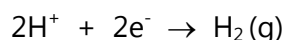
incremento de la movilidad de los iones metálicos y una disminución de la viscosidad, factores ambos que favorecen al refinamiento de la estructura del depósito.

El uso prolongado de las soluciones de sulfamato a temperaturas por encima de 70°C o a un pH de menos de 3,0 puede hidrolizar el sulfamato de níquel a la forma menos soluble de sulfato de amonio níquel y la aparición de los iones de amonio y sulfato aumenta las tensiones internas de tracción y la dureza de los depósitos [9].

### **2.3.2.3. Control del pH**

El pH del baño electrolítico es un parámetro muy importante a considerar. Por un lado, la solución debe contener suficientes iones  $H^+$  para evitar la formación de hidratos y sales básicas poco solubles, y al mismo tiempo no debe haber demasiada cantidad de dichos iones para evitar su descarga en el cátodo. Como se indicó anteriormente, para regular la cantidad de iones  $H^+$  en la interfase cátodo-electrolito se acostumbra a emplear sustancias que actúan como reguladoras o soluciones tampón.

En lo que respecta al pH, cabe decir que es importante que su valor en el baño se mantenga dentro del intervalo indicado (Tabla 1.1) para asegurar la reducción del metal antes de que se genere hidrógeno según la reacción:



La presencia de burbujas de hidrógeno en el baño electrolítico produce el defecto anteriormente mencionado de picado (*pitting*). Éste aparece cuando la burbuja se adhiere a la superficie del modelo e impide la deposición del metal.

Valores de pH superiores a 4.5 puede producir codeposición de hidruros, mientras que si son inferiores a 3.8 aumentan las tensiones internas, se reduce la dureza del níquel y el proceso de hidrólisis ocurre con mayor rapidez.

El pH de la solución aumenta durante la operación normal del baño, necesitando adiciones regulares de ácido para mantener el nivel de pH dentro de los límites prescritos. En soluciones Watts se suele añadir ácido sulfúrico para el ajuste del pH, mientras que en soluciones de sulfamato se usa ácido sulfámico [17].

### **2.3.2.4. Agitación y filtración del baño**

En electroconformado la presencia de rugosidades en el depósito es especialmente crítica, ya que da lugar a la formación de nódulos, crecimiento arborescente y pepitas. Estas formaciones se convierten en zonas de alta densidad de corriente y cuanto más grandes se vuelven más rápido crecen, robando metal a las áreas de la pieza que están a

su alrededor. Como consecuencia, las tasas de filtración usadas en electroconformado son altas, con el objetivo de eliminar partículas insolubles cuya principal fuente es la suciedad del aire. Se recomienda tasas que equivalgan a pasar el volumen total del baño a través del filtro varias veces a la hora [27].

Se debe emplear agitación por aire y/o mecánica, por separado o en combinación, siempre que sea posible para controlar el quemado del depósito y el efecto de picado en las zonas de alta densidad de corriente. Una agitación adecuada favorece el intercambio entre la zona catódica y el resto del baño electrolítico lo que contribuye a la obtención de un espesor de electrodeposición más uniforme, es decir, se consigue un mayor *throwing power*. Además, permite elevar la densidad de corriente y con ello la velocidad de electrodeposición sin que ese aumento suponga un incremento de depósitos nodulares o del tipo arborescente. En piezas con simetría de revolución, la rotación del cátodo es un medio eficaz de solución de agitación. No obstante, la agitación puede inducir a la aparición de rugosidad, a menos que la solución se mantenga limpia mediante una alta tasa de filtración.

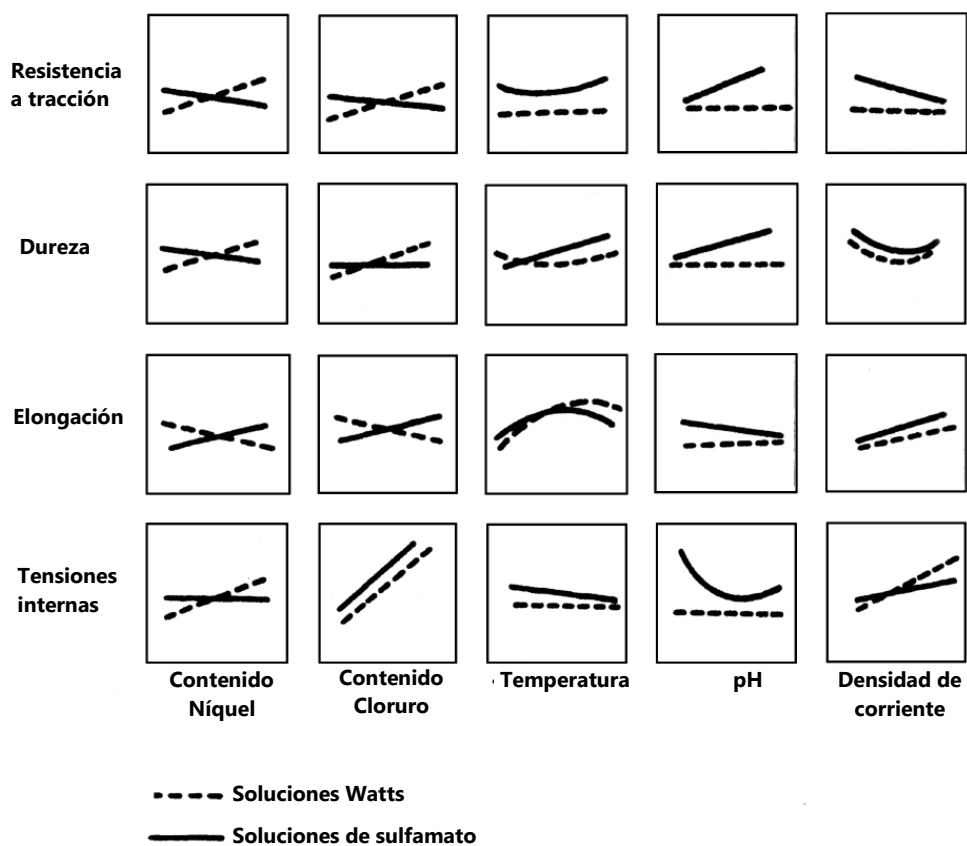
### **2.3.3. Propiedades del níquel electrodepositado**

Las propiedades mecánicas de los metales obtenidos por electrodeposición — resistencia a tracción, elongación, dureza y tensiones internas — están influenciadas por las variables operativas del proceso que han sido desarrolladas anteriormente temperatura, pH y densidad de corriente, así como por la densidad de corriente [28]. En la Tabla 1.1 se muestran las propiedades típicas de las electroformas de níquel para soluciones Watts y de sulfamato convencional y concentrado, depositadas dentro del rango de parámetros operacionales mostrado.

El efecto de las condiciones operativas sobre las propiedades mecánicas de los depósitos de níquel ha sido ampliamente estudiado [29]. Puede apreciarse en la Figura 2.5 un esquema simplificado de los efectos cualitativos para los dos tipos de soluciones principales.

En soluciones Watts la resistencia a la tracción es relativamente independiente a la temperatura del baño, a la densidad de corriente catódica y a variaciones de pH operando dentro de los límites indicados. La elongación crece con la temperatura hasta los 55°C y decrece ligeramente a temperaturas superiores a este valor, mostrando un comportamiento opuesto a la evolución de la dureza. Esta propiedad decrece significativamente al incrementar la densidad de corriente hasta los 5,4 A/dm<sup>2</sup> y para valores superiores aumenta con la densidad de corriente. En cuanto a las tensiones

internas, son relativamente independientes de la temperatura y pH, y aumentan al incrementar la densidad de corriente.



*Figura 2.5. Efecto cualitativo de las condiciones operativas sobre las propiedades de los electrodepuestos de níquel [9].*

En soluciones de sulfamato de níquel, la resistencia a la tracción decrece al incrementar la densidad de corriente y al elevar la temperatura hasta 49°C, cambiando la tendencia a temperaturas superiores. La elongación disminuye al aumentar el pH y crece moderadamente al aumentar la densidad de corriente. Por su parte, la dureza de los depósitos aumenta al aumentar el pH y la temperatura dentro de los límites establecidos y alcanza un mínimo a 13 A/dm<sup>2</sup>. Por último, las tensiones internas disminuyen al aumentar la temperatura y, sin embargo, aumentan al aumentar la densidad de corriente. Además la presencia de cloruro de níquel en el baño en concentraciones de hasta 10 g/L provoca que las tensiones aumenten, tomando valores típicos dentro del rango de 20 a 70 MPa [20].

Tal como se desarrolla en la siguiente sección, las propiedades mecánicas del níquel electrodepositado pueden mejorarse mediante diferentes métodos tales como, la adición de agentes orgánicos al baño electrolítico, el uso de corriente pulsante o pulsante inversa, la aleación con otros metales o la codeposición de partículas sólidas inertes.

## 2.4.Estado de la técnica

En esta sección se presenta una revisión del estado actual y los últimos avances relacionados con la electrodeposición y el electroconformado de níquel. De entre las referencias consultadas se seleccionaron los datos, conclusiones, resultados, métodos y patentes de interés para la contextualización del trabajo de investigación planteado en la presente tesis. Se organizan en dos apartados principales vinculados con los objetivos y las fases del desarrollo experimental propuestos en el Capítulo 1: la mejora de las propiedades mecánicas de los depósitos de níquel y la mejora de la uniformidad de espesor.

### 2.4.1.Métodos para la mejora de las propiedades mecánicas

#### 2.4.1.1. Aditivos orgánicos

Es ampliamente conocido que la adición de determinados compuestos orgánicos al baño electrolítico en muy pequeñas cantidades influye significativamente en el mecanismo de cristalización y crecimiento de grano, y por consiguiente, genera modificaciones en la microestructura y las propiedades de los electrodepuestos. [15], [28], [30].

Existe una amplia variedad en la formulación de los compuestos orgánicos o aditivos para baños de níquel, que son responsables de la calidad final del depósito. Su uso en soluciones acuosas de galvanoplastia es muy importante por el efecto que tienen en el crecimiento y la estructura de los depósitos. Entre sus beneficios se podrían destacar los siguientes: aumento del brillo, reducción del tamaño de grano, mejora de la nivelación del depósito [10], [31] o reducción de la tendencia a formar estructuras dendríticas o arborescentes, aumento del rango de trabajo de densidad de corriente, cambio de las propiedades mecánicas y físicas, reducción de tensiones internas y reducción del efecto de picado. La selección idónea del aditivo o combinación de los mismos dependerá del tipo de depósito que se desee obtener.

La clasificación de los aditivos orgánicos empleados en la electrodeposición de níquel no está estandarizada, pero de manera general pueden establecerse dos grupos principales [15], [18], [26], [32]:

- *Abrillantadores (abrillantadores clase-I)*: Son generalmente compuestos orgánicos aromáticos y su función principal es el refinamiento de grano y el incremento del brillo con respecto a los baños sin aditivos, aunque para producir depósitos con brillo espejo necesitan ser combinados con otros aditivos. El rango típico de



concentraciones va desde 1 a 25 g/L, dependiendo del compuesto específico. Los abrillantadores son la principal fuente de azufre codepositado con el níquel, lo que provoca la evolución de la reducción de tensiones internas (en dirección de compresión) de los depósitos. También se conocen como reductores de tensiones y en soluciones de sulfamato de níquel los más comunes son los ácidos bencen sulfónicos y sus derivados, los ácidos naftalen sulfónicos y sus derivados, *p*-toluensulfonamida y la sacarina [32].

- *Nivelantes (Abrillantadores clase-II)*: Nivelan la densidad de corriente en los micropicos y microvalles de la superficie, reduciendo la rugosidad de los depósitos. En aplicaciones decorativas se combinan con abrillantadores primarios para producir depósitos brillantes o semibrillantes. Los nivelantes aumentan las tensiones internas en la dirección de tracción por lo que se suelen emplear en bajas concentraciones (0,005-0,02 g/L) [18]. El uso de agentes nivelantes en electroconformado de níquel puede mejorar la distribución de metal sobre el modelo, debido a la supresión del crecimiento de nódulos y a la prevención de la aparición de zonas debilitadas en esquinas interiores [20]. Los agentes nivelantes más utilizados en la electrodeposición de níquel son formaldehído, hidrato de cloral, *o*-sulfo benzaldehído, ácido sulfónico alilo, cumarina, ácido *o*-hidroxi-cinámico, maleato de dietilo, *p*-aminoazobenceno, cianhidrina de etileno, tiourea, 2-butino-1,4-diol (BD) y ácido 2-butino-1,4-disulfónico [26]. En electroconformado el más usado es el BD [18], [32].

Muchos investigadores, tratando de determinar el rol jugado por los aditivos orgánicos en la electrodeposición de níquel, concluyeron que las modificaciones en orientación de los cristales ocurridas durante el proceso pueden ser explicadas a través de un proceso de adsorción-hidrogenación-desorción. La adsorción de la molécula orgánica en la superficie metálica bloquea ciertos sitios la red cristalina de níquel, modificando los índices de crecimiento de las diferentes caras del cristal. Las tasas de adsorción/desorción de los diferentes tipos de aditivos en la interface níquel-electrolito así como el porcentaje de hidrogenación del aditivo adsorbido, dependen de la naturaleza de los grupos insaturados presentes en la molécula orgánica [30]. Además, la actividad de una molécula orgánica depende de la presencia de enlaces insaturados, de diferentes grupos químicos, de anillos aromáticos, de su estructura estereoquímica, etc.

De acuerdo con estudios publicados previamente, la naturaleza de la insaturación presente en los compuestos orgánicos, así como su estructura estereoquímica influyen significativamente en el mecanismo de cristalización del níquel y modifican las propiedades de los depósitos. Así por ejemplo, Durose en 1968 [30] descubrió que los

compuestos orgánicos que tienen un triple enlace entre los átomos de carbono pueden actuar como abrillantadores en la electrodeposición de níquel, en contraste con los que tienen doble enlace cuya influencia en el brillo de los depósitos es poco significativa.

Con el objetivo de revelar el mecanismo de acción de los aditivos orgánicos, numerosas investigaciones se han centrado en la determinación de los productos secundarios formados en la reacción catódica de los mismos durante la electrodeposición, así como la incorporación de azufre, carbono y aditivos en los depósitos metálicos. En el caso de la electrodeposición de níquel, uno de los primeros trabajos centrados en el estudio de las reacciones catódicas de los aditivos fue el realizado por Rogers y Taylor [33] en 1966 con cumarina, 2-butino-1,4-diol (BD) y alcohol propargílico. Mimani et al. [34] identificaron las reacciones electroquímicas principales que tienen lugar en el ánodo y el cátodo en baños Watts e incidieron en la importancia de realizar una preparación cuidadosa del baño si se desean obtener depósitos con una calidad controlada, debido a la influencia de los aditivos en dichas reacciones. Más recientemente, Mockute y Bernotiene [35] estudiaron la interacción con el cátodo y efectos sinérgicos de la sacarina, el BD y la ftalimida, obteniendo los principales productos de transformación producidos en las reacciones catódicas y verificando su adsorción en los electrodepuestos. En 2002 Mockute et al. [36] publican un nuevo trabajo en el que determinaron, también en baños Watts, el mecanismo de reacción de algunos aditivos derivados de sulfonamida benceno, entre ellos el p-tolueno sulfonamida, y de la sacarina.

A pesar de los esfuerzos de la comunidad científica destinados al desarrollo de una teoría completa sobre el papel y el mecanismo de acción de los aditivos utilizados como agentes de nivelación y abrillantadores en los procesos de electrodeposición, la complejidad del proceso y la gran cantidad de variables que interactúan en el mismo hacen que sea una tarea difícil. Por desgracia, las teorías existentes explican estos mecanismos sólo parcialmente y ofrecen explicaciones satisfactorias sólo para algunos efectos de los aditivos [37]. Muchas de estas investigaciones están recogidas en revisiones tales como la publicada por Franklin [38] y posteriormente por Oniciu y Muresan [37].

En resumen, el importante rol de los aditivos como reductores de tamaño de grano está basado en [39]:

1. El efecto inhibitor producido por el bloqueo de la superficie debido a la reducción del aditivo en compuestos complejos, lo que aumenta la frecuencia de nucleación, hace decrecer la superficie de difusión de los iones de níquel absorbidos en la superficie del cátodo y, por consiguiente, retarda el crecimiento de grano [35], [38].
2. La evolución y/o adsorción del hidrógeno [40].

### 3. El cambio del sobrepotencial catódico [41]

En cuanto al mecanismo de nivelación de los depósitos, se ha descubierto que también está basado en el efecto inhibidor generado por la adsorción en determinadas posiciones de la superficie catódica de productos secundarios provenientes de la reducción catódica de los aditivos, así como la incorporación de carbono al depósito [42]. Además ha sido demostrado que las variaciones sistemáticas en el espesor de la capa límite de difusión sobre una superficie rugosa son un factor esencial en la producción de la acción de nivelación de metales electrodepositados en presencia de aditivos nivelantes [31]. Madore y Landolt [43] desarrollaron un modelo para la nivelación catódica sobre la base de un mecanismo de difusión de adsorción-reducción del agente nivelante que se puso a prueba experimentalmente por electrodeposición de níquel en una ranura semicircular en la presencia de cumarina.

#### ▪ Baños Watts

La mayor parte de las referencias encontradas en la literatura relacionadas con el efecto de los aditivos orgánicos son estudios realizados con baños Watts, generalmente orientados a la obtención de recubrimientos brillantes o semibrillantes con fines decorativos.

La primera referencia data de 1934, cuando la comercialización por parte de Schlotter de una solución Watts que incluía aditivos orgánicos, tales como los ácidos naftalen di- y trisulfónicos, para lograr electrodeposiciones de níquel brillante, supuso un antes y un después en el desarrollo comercial del galvanizado de níquel con fines decorativos [44]. Posteriormente, en 1945, Durose introdujo las soluciones para el recubrimiento de níquel semibrillante, empleando la cumarina como aditivo, lo que permitió el desarrollo de revestimientos de doble y triple capa con mucho mayor resistencia a la corrosión [45].

En las décadas posteriores la cumarina y su efecto fue el foco de estudio de numerosos autores [10]. Rogers y Taylor, 1962 [31] centraron su investigación en el estudio del poder nivelador de este aditivo y verificaron que su presencia reduce la eficiencia de corriente en la electrodeposición de níquel y aumenta la eficiencia de corriente para la evolución de hidrógeno. Años más tarde los mismos autores [42] comprobaron que la inhibición producida a partir de una cobertura crítica de ciertos sitios de la superficie de la deposición provoca un cambio de estructura columnar a grano fino. Además concluyeron que el efecto inhibidor es similar a otros aditivos insaturados aunque menos marcado.

En los últimos tiempos el empleo de la cumarina como agente nivelante ha caído en desuso y ha sido sustituida por otros compuestos orgánicos, en especial los acetilénicos [26]. En la actualidad los aditivos de mayor uso comercial de baño Watts para producir depósitos de níquel brillante y nivelados son la sacarina y 2-butino-1,4-diol (BD), los cuales son los principales representantes de las dos clases distintas de aditivos enumerados como abrillantadores clase I y clase II (o nivelantes) respectivamente [46]. El estudio de la influencia de ambos aditivos y sus mezclas en la electrodeposición de níquel ha sido ampliamente discutido en la literatura [35].

La investigación publicada por Kruglikov et al. [47] se distingue por ser una de las primeras en analizar el efecto de abrillantadores primarios (p-toluenosulfonamida, sacarina) y secundarios (cumarina, tiourea). Los autores demostraron que ambos tipos de aditivo aumentan la polarización catódica y reducen la capacitancia diferencial.

Gao et al. [48] obtuvieron depósitos brillantes, nivelados y con refinamiento de grano en baño Watts con 2-butino-1,4-diol y bencen sulfonato de sodio. Entre los trabajos más recientes, concretamente del año 2010, destaca el realizado por Yang et al. [49], que estudiaron el efecto del polietilenglicol (PEG) y sacarina, tanto en baños de sulfamato como Watts. En ambos casos, el tamaño de grano disminuyó por la adición de los agentes orgánicos y aumentó la dureza del depósito, siendo mayor la obtenida con el baño Watts.

En los últimos años, una parte sustancial de la investigación sobre los procesos de galvanoplastia y electroconformado ha estado dirigida a entender el efecto de los aditivos orgánicos sobre la microestructura, la morfología y textura de la superficie y la orientación de grano. La mayoría de los estudios publicados evaluaron la morfología de los granos por métodos de análisis indirectos, tales como la difracción de rayos X (DRX) análisis o microscopía electrónica de barrido (SEM) y en menor medida métodos directos, fundamentalmente la microscopía electrónica de transmisión (TEM). La técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), cuyo desarrollo es relativamente reciente, ha sido sondeada en los últimos años como una oportunidad para caracterizar la microestructura de metales electrodepositados nanoestructurados, pero la resolución de esta técnica es de alrededor de 10 a 40 nm. Este punto limita la comparación con otros métodos y se necesitan investigaciones adicionales.

Weil y Paquin [50] fueron los primeros autores en comprobar que la presencia de 2-butino-1,4-diol (BD) favorece la predominancia de la textura [211], mientras que la presencia de la cumarina favorece la [100]. En 1996, casi cuatro décadas después, Macheras et al. [30] encontraron que la presencia de compuestos acetilénicos (BD y propino-2-ol) conduce a la predominancia de altos modos de inhibición del crecimiento

de cristales. El propino-2-ol se mostró más activo debido a que la geometría de su molécula favorece la adsorción del aditivo sobre la superficie metálica y, por lo tanto, su hidrogenación es más rápida. En el caso de la cumarina, la complejidad de su molécula hace que su adsorción sea más difícil, lo que resulta en el desarrollo de depósitos de textura [100] incluso a altas concentraciones del aditivo. Finalmente, cuando se añadieron abrillantadores primarios (con contenido en azufre) como la sacarina, observaron que la presencia de azufre en sus moléculas influyó en el proceso de electrodeposición de níquel a través de un mecanismo diferente.

Estudios más recientes, como el publicado por Szeptycka [51] en 2001 con numerosos aditivos orgánicos: sacarina, BD, etc. mostraron que hay una relación directa entre el grado de orientación aleatoria y el brillo. La orientación al azar se atribuyó a la predominancia de la inhibición en el plano de la red cristalina donde normalmente el crecimiento es más rápido. Por otra parte, los resultados obtenidos por Ciszewski et al. [40] indicaron que la combinación de sacarina y ciertos tipos de sales de amonio elegidos dan lugar a una buena calidad de níquel depositado y alta eficiencia de corriente.

Rashidi y Amadeh [39], año 2009, obtuvieron recubrimientos de níquel nanocristalino en baño Watts por corriente continua (CC) con objeto de estudiar el efecto de la adición de sacarina (0-10 g/L) y la temperatura del baño (45-65°C) sobre el tamaño de grano promedio de los depósitos mediante análisis DRX. Los resultados mostraron una disminución del tamaño de grano promedio a medida que se aumentaba la concentración de sacarina en el rango 0 a 3 g/L, mientras que por encima de este límite el aumento de concentración no tuvo un efecto significativo.

En un artículo publicado en el presente año, Nam et al. [52] investigaron los efectos de la cumarina y el cis-2-buteno-1,4-diol sobre la morfología de superficie y microestructura en depósitos de níquel obtenidos a altas densidades de corriente. Obtuvieron depósitos de grano fino y demostraron la sinergia de ambos aditivos en el efecto de nivelación.

#### ▪ Baños de sulfamato

Las referencias encontradas en la literatura focalizadas en el estudio del efecto de los aditivos en baños de sulfamato son relativamente recientes. Una de las más completas, es la guía de Watson [32] publicada por el NiDI (del inglés *Nickel Development Institute*). En este trabajo se estudia el efecto de la concentración de tres aditivos: ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico (NTS), sacarina y ácido *meta*-bencen disulfónico; sobre la dureza y tensiones internas de los depósitos. La sacarina se reveló como el reductor de tensiones

más potente y con mayor dureza, en torno a 520 HV. Además se demuestra que la adición de 20 mg/L de BD para aplicaciones de electroconformado reduce el crecimiento de nódulos en bordes y esquinas exteriores y produce redondeos en esquinas interiores, reduciendo el riesgo de zonas débiles en dichas zonas.

En el año 2001, Lim et al. [53] investigaron acerca de las propiedades y microestructura de níquel electrodepositado de un baño de sulfamato que contiene iones amonio. En 2009 los mismos autores publicaron un artículo [15] en el que se analizó el efecto sobre la estructura y propiedades mecánicas de los depósitos de níquel producidos por la adición de dos mezclas de agentes orgánicos, entre los que se encuentran el ácido propino sulfónico, el sulfonato de sodio alilo y el BD. Se obtuvieron depósitos con menor grado de cristalización y tamaño de grano, lo cual se tradujo en una mejora de las propiedades mecánicas: mayor dureza (máximo 638,2 HV), límite de fluencia (máximo 1200 MPa) y resistencia al desgaste.

Rasmussen et al. [54], en un artículo del año 2002, demostraron que el uso del aditivo ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico (NTS) en un baño de sulfamato de níquel dio lugar a la reducción del tamaño de grano y una mayor dureza en el níquel depositado, pasando de 200 HV a valores por encima de los 500 HV para una concentración de 4 g/L de NTS.

En el presente año, Zhu et al. [55] publicaron un trabajo focalizado en el efecto de la cumarina y la sacarina en la electrodeposición llevada a cabo en un electrolito basado en líquido iónico hidrofóbico. Se observó una mayor suavidad en la superficie de los depósitos y se justificaron las diferencias en cuanto a morfología generadas por cada aditivo debido a las diferencias entre los grupos insaturados de cada compuesto.

#### ▪ Desventajas

El control de las tensiones internas por medio de la adición de agentes orgánicos requiere un nivel óptimo de concentración de los aditivos, reposición regular de los mismos a medida que se consumen y filtración frecuente (o continuo) con carbón activo para controlar la concentración de los productos de descomposición formados como resultado de la reacción de reducción del aditivo en el cátodo [20].

Los abrillantadores o reductores de tensiones introducen azufre en los depósitos de níquel, y esto limita la temperatura a la que la electroforma puede ser usada. La codeposición de azufre afecta a la ductilidad y otras propiedades mecánicas del depósito. A partir de un 0,035% de contenido en azufre [56], los electrodepositos de níquel muestran comportamiento frágil cuando son calentados a temperatura superiores a los

200°C, aunque la temperatura exacta a la que puede producirse la fragilización depende del contenido en azufre, el tiempo que permanezca a dicha temperatura y otros factores.

Los agentes nivelantes, en cambio, son efectivos a la hora de aumentar la dureza del níquel electrodepositado sin introducir azufre, pero la presencia de éstos en el baño tiende a elevar las tensiones internas en el sentido de tracción. Con referencia al BD [9], los productos secundarios de su reacción pueden ser eliminados por filtración continua del electrolito con carbón activo, lo cual ayuda a controlar el nivel de tensiones internas.

#### **2.4.1.2. Tipos de corriente**

Durante la última década, buena parte de la investigación acerca de la electrodeposición de metales se ha centrado en el estudio de las mejoras en el proceso que supone el uso de corriente pulsante (PC, del inglés *Pulse Current*) y corriente pulsante inversa (PRC, del inglés *Pulse Reverse Current*) frente a la corriente continua (CC) convencional y la búsqueda de los parámetros idóneos para lograr la mejora de la calidad de los depósitos [57]. Durante este periodo la electrodeposición pulsante ha ido ganando aceptación dentro de algunos sectores como el metalúrgico, automotriz, electrónico y aeronáutico, ya que mediante esta técnica se pueden obtener mejoras en la pureza y en las propiedades funcionales de los depósitos [58]–[61]. Las instalaciones y equipamientos necesarios para generar pulsos de corriente para la deposición electrolítica de metales se tratan en la literatura [62].

En la electrodeposición pulsante el potencial o la intensidad son alternados rápidamente entre dos valores diferentes. En el caso de la PC da como resultado series de pulsos de igual amplitud, duración y polaridad, en el que cada pulso se compone de un tiempo de impulso ( $T_{ON}$ ) durante el cual se aplica un potencial/corriente, y un tiempo de pausa ( $T_{OFF}$ ) durante el cual se aplica corriente cero. Si se trata de PRC, la fase de tiempo de apagado es reemplazada por una fase de corriente con polaridad invertida, también conocida como corriente anódica [57]. Se ha descubierto que este tipo de ondas de corriente son un medio eficaz para alterar tanto los fenómenos de adsorción-desorción como los de electrocristalización que ocurren en la superficie catódica, lo cual ofrece la oportunidad de controlar la microestructura de los electrodepuestos. [63], [64].

El efecto y las ventajas del uso de PC y PRC en la electrodeposición de metales se resumen de manera general en los siguientes puntos:

- En el proceso convencional con CC, la formación de una capa de carga negativa alrededor del cátodo, denominada capa de difusión, obstruye la llegada de iones hasta el área de deposición. El uso de PC permite la reposición de los iones metálicos

en dicha capa durante la fase  $T_{OFF}$  lo cual hace que aumente significativamente la densidad de corriente límite. En el caso de PRC esta reposición se produce de manera continua [65].

- La electrodeposición pulsante, favorece el inicio de nucleación de grano y aumenta en gran medida el número de granos por unidad de área, lo que resulta en un depósito de grano más fino con mejores propiedades que los depósitos obtenidos mediante la aplicación de corriente continua convencional [66]. Es posible controlar la composición, microestructura y porosidad del depósito mediante la regulación de los parámetros de pulso [67].
- Con PC se reduce la cantidad de aditivo requerida en un 50-60%, mientras que PRC mejora la estabilidad y la eficiencia del baño con un consumo de aditivos insignificante [57], [68].
- Durante la fase de inversión, PRC elimina el crecimiento excesivo en zonas de alta densidad de corriente, logrando una considerable mejora en la uniformidad del espesor de depósito al reducir la producción de crecimiento de borde, proyecciones o porosidades.

Existen numerosas referencias sobre la investigación de la electrodeposición pulsante de níquel y sus aleaciones, la mayoría centradas en baños watts y aplicaciones de galvanoplastia. En 1996 Devaraj y Seshadri [69] publicaron un estudio comparativo de la electrodeposición de níquel en baños tipo Watts sin aditivos empleando corriente pulsante cuadrada y corriente continua en el que se demuestra que empleando corriente pulsante con altas densidades de corriente pico y bajas frecuencias (entre 10 y 100 Hz) se producen depósitos con tamaño de grano más pequeño, con aumento en la dureza y disminución de la porosidad que los obtenidos empleando corriente continua. Para el mismo tipo de baño, El-Sherik et al. [70] han revelado que operando con ondas pulsantes de tiempos de impulso ( $T_{ON}$ ) cortos, se producen depósitos superficiales lisos y con ausencia de poros, mientras que operando con  $T_{ON}$  largos se produce un aumento en el número y tamaño de poros sobre la superficie de los depósitos. En esa misma línea Bakonyi et al. [71] establecieron que para lograr un refinamiento de grano significativo, los tiempos de apagado  $T_{OFF}$  deben ser más largos que  $T_{ON}$ . Awad et al. [72] encontraron que en un baño de sulfamato, aplicando PRC pueden producirse películas de depósito ultrafinas y libres de porosidad, adecuadas para aplicaciones de alta resolución, trabajando a densidades de  $1.2 \text{ A/dm}^2$ , ciclo de trabajo del 90% y 400 kHz.

En el campo del electroconformado de níquel, empleando baños basados en sulfamato, destacan los estudios teóricos y experimentales realizados por Wong et al. [73]



acerca de los efectos de los diferentes tipos de forma de onda sobre el acabado de la superficie de electroformas, en los que se muestra cualitativa y cuantitativamente que la forma de onda rectangular no produce la mejor superficie final en la electrodeposición pulsante de níquel, ya que esta forma de onda está relacionada con una alta densidad de corriente pico continua, lo cual facilita el crecimiento de nuevos granos y disminuye la velocidad de formación de nuevos núcleos sobre la superficie del cátodo. En estudios más recientes [74], [75], se encontró que el empleo de ondas de corriente en forma de rampa con deceleración o en forma triangular produce un depósito con una estructura de grano fino.

El empleo de electrodeposición pulsante para la obtención de níquel nanocristalino, con tamaño de grano inferior a 100 nm, ha despertado un notable interés dadas las diversas aplicaciones industriales de este material en sectores como el aeroespacial, la fabricación de sistemas microelectromecánicos (MEMS), superespejos, monocromadores de múltiples capas y recubrimientos magnéticos debido a su excelente uniformidad de composición, resistencia a la corrosión y buena soldabilidad. Existen referencias tanto con baños Watts [76]–[78] como con baños de sulfamato.

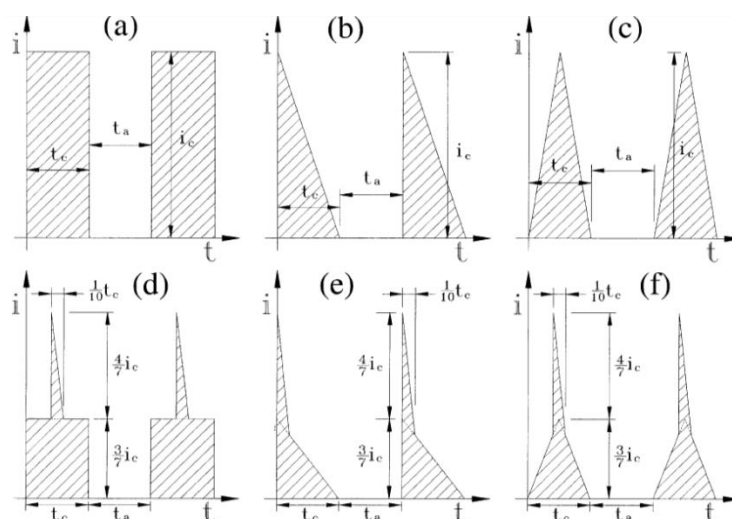


Figura 2.6. Formas de onda estudiadas por Wong et al. [75]: (a) rectangular; (b) rampa descendente; (c) triangular; (d) pico rampa descendente en onda rectangular; (e) pico rampa descendente en rampa descendente; (f) pico rampa descendente en onda triangular

Dentro de este último campo, cabe reseñar el estudio publicado por Qu et al. [79] en el que se desarrolló un nuevo generador de pulsos que puede producir pulsos de duración ultracorta, con  $T_{ON}$  de 10  $\mu s$ , y trabajando a elevada densidad de corriente de pico. Se demostró que el tamaño de grano disminuye al incrementar la densidad de corriente de pico, obteniendo un tamaño de 50 nm a una densidad de 300 A/dm<sup>2</sup>.

También se comprobó que la dureza obtenida es significativamente mayor que con DC y que ésta está relacionada con el cambio de tamaño de grano, tensiones internas y porosidad.

En un artículo más reciente, Shao et al. [80] investigaron la microestructura y propiedades mecánicas de níquel nano cristalino obtenido por electroconformado con PRC. Los resultados indicaron que las electroformas obtenidas exhiben mayor densidad y que los mejores resultados en cuanto a refinamiento de grano, microdureza y resistencia al desgaste se obtienen para una densidad de corriente positiva de  $20 \text{ A/dm}^2$  y una densidad de corriente negativa de  $2 \text{ A/dm}^2$ . Además se comprobó que dichas propiedades se incrementan al aumentar ambas densidades de corriente.

Con respecto al uso de PED con aleaciones de níquel, podrían citarse algunos trabajos de interés como los realizados con la aleación Ni-Mo [81], [82] y níquel-alúmina [83]. Para la aleación Ni-Cu, entre 0,05-0,1 kHz, 20-40  $\text{A/dm}^2$  y 10% de ciclo de trabajo, se obtuvieron depósitos nanocristalinos con una resistencia superior a la corrosión mejorada [84]. Utilizando PRC con la aleación Fe-Ni, la variación del contenido de hierro en función de la densidad de corriente de pulso, es menor que con PC o DC [85], [86]. Detor y Schuh [87] exponen que trabajando con la aleación Ni-W los tiempos de pulso deben ser tales que operen a nivel monocapa, produciendo una aleación homogénea con reducido nivel de tungsteno.

El estudio del efecto de PC y PRC en presencia de aditivos orgánicos también ha sido abordado por diversos autores [88]. Refiriéndonos al caso concreto de PED de níquel, de acuerdo con Pavlatou et al. [46] con el incremento de las cantidades de 2-butino-1,4-diol (BD), la dureza de los depósitos aumenta (220–420 HV) debido a la reducción del tamaño de grano. Además también se incrementa la concentración de BD adsorbida durante  $T_{\text{ON}}$  debido a la reposición durante  $T_{\text{OFF}}$ .

Las desventajas de la corriente pulsante y pulsante inversa son las siguientes[89]:

- En la mayoría de los casos, el costo de un rectificador pulsante es mucho mayor que una unidad de CC. Es un diseño muy regulado y sofisticado con costes de fabricación más elevados.
- La tecnología requiere una planificación de una serie de procedimientos a seguir para obtener los mejores resultados.
- Para los fabricantes de productos químicos, se reduce la necesidad de aditivos.

#### **2.4.1.3. Aleaciones de níquel**

El uso de aleaciones base níquel tales como Ni-P, Ni-Co y Ni-Fe en electrodeposición surgió de la búsqueda de propiedades específicas de recubrimientos en aplicaciones avanzadas. Actualmente este tipo de aleaciones son empleadas en una amplia gama de sectores tales como el aeroespacial o la generación de energía, especialmente como solución contra la corrosión en ambientes en los que los materiales tienen que soportar altas temperaturas y condiciones que aumentan el riesgo de oxidación [58]. Entre estos materiales, las aleaciones de Ni-Co han ido ganando popularidad debido a que presentan otras ventajas funcionales además de la resistencia a la corrosión, como por ejemplo, en sus propiedades magnéticas y electrocatálisis en hidrometalurgia [90]. Además, debido a su extraordinaria dureza combinada con una alta resistencia a la corrosión, las aleaciones de Ni-Co, han sido estudiadas como una alternativa potencial de sustitución del cromo duro. Las aleaciones de Ni-Co se pueden producir fácilmente por electrodeposición a partir de medios acuosos, siendo los más comunes los baños con sales de sulfato, sulfamato, y cloruro de níquel [58].

A pesar de que existen numerosas referencias a cerca de la electrodeposición de aleaciones de níquel, están en su gran mayoría centradas en aplicaciones de revestimiento. Entre los trabajos enfocados específicamente en el electroconformado de níquel, destaca la revisión elaborada por Silaimani y John [91], en la que aparecen referencias de interés como las que se citan a continuación. Li Qing et al. (1992) estudiaron el efecto de la composición de la solución electrolítica y las condiciones operativas sobre las tensiones internas, dureza, resistencia a tracción y elongación de la aleación Ni-Co. Para esta misma aleación Hyang (1993) investigó el efecto de aditivos orgánicos sobre las propiedades mecánicas en baño de sulfamato. Por su parte, Huang et al. (1999) discutieron los efectos de la adición de aditivos reductores de tensiones en baños de electroconformado de níquel-tungsteno. La aplicación al electroconformado de la aleación níquel-cobre fue estudiada por Silaimani et al. (1999), mientras que el trabajo realizado por Fath et al. (2000) se centra en el análisis de las propiedades de la aleación níquel-hierro en electroconformado, aplicada a moldes para la inyección de microestructuras de plástico de altas prestaciones.

Según la guía de Watson [32] publicada por el NiDI (del inglés *Nickel Development Institute*), para la fabricación de moldes de la aleación Ni-Co por electroconformado a una densidad de corriente entre 3 y 5 A/dm<sup>2</sup>, una concentración de cobalto en la solución electrolítica concentrada (600 g/L de sulfamato de níquel) en el rango de 1,25 a 1,50 g/L da electroformas con dureza de 350-400 HV. Golodnitsky et al. [92] estudiaron el efecto de la composición del electrolito y las condiciones operativas en la constitución de la aleación Ni-Co y su mecanismo de electrodeposición y fabricaron piezas de forma

compleja (moldes, miniboquillas y componentes electrónicos) mediante electroconformado.

Dentro del campo de la microfabricación de componentes, Chou et al. [93] estudiaron la aplicación de la aleación Ni-Co en procesos LIGA, combinado con la aplicación de un cátodo secundario para mejorar la uniformidad de espesores. Yang et al. [94] por su parte investigaron el electroconformado de dicha aleación orientado a la fabricación de microestructuras para aplicaciones que requieren elevadas durezas y mejoras en la resistencia al desgaste y tiempo de vida, tales como micromotores, micro herramientas de conformación y microinsertos para moldes de conformación de materiales cerámicos. En dicha publicación se desarrolla un material compuesto formado por Ni-Co y partículas de SiC con tensiones internas próximas a cero y elevada dureza (superior a 500 HV).

Según Watson [32], el consumo de cobalto se puede monitorizar con precisión mediante técnicas analíticas. Es necesario hacer una comprobación diaria en el contenido de cobalto debido al efecto muy marcado del contenido de cobalto en las tensiones internas de los depósitos.

La aleación con cobalto como método para aumentar la dureza de las electroformas de níquel presenta ventajas y limitaciones en comparación con el uso de aditivos orgánicos. La principal ventaja es que no existe riesgo de comportamiento frágil de la electroforma a temperaturas superiores a los 200°C, como sucede con aditivos con contenido en azufre. Además, como no existen productos secundarios procedentes de las reacciones de reducción, no se hacen necesarios un control y una filtración del baño tan exhaustivos para mantener los niveles de tensiones iniciales. No obstante, hay que señalar que la presencia del cobalto tiende a elevar las tensiones, por lo que según Watson [32], es preciso mantener un contenido de cobalto en el depósito dentro del rango de 12% a 15%, ya que si se superara el nivel de tensiones no permitiría la aplicación para trabajos de electroconformado de precisión. Con este contenido en cobalto se obtienen depósitos con una dureza de entre 350 y 400 HV, inferior a la que se puede alcanzar por medio de aditivos orgánicos (más de 500 HV).

Existen referencias acerca de la electrodeposición de otras aleaciones base níquel en el área del electroconformado. Por ejemplo, Hou et al.[95] estudiaron la aplicación al desarrollo de nanocomponentes por electroconformado de la aleación Ni-P, un material de alta dureza y resistencia mecánica, con buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Al aplicar corriente pulsante las tensiones internas se vieron reducidas respecto a las obtenidas con corriente continua: 39-60 MPa con un contenido en fósforo de 8,7-13,8% en masa y una microdureza de 573-766 HV.

Yeh et al. [16] realizaron análisis por simulaciones numéricas y verificación experimental del proceso UV (*ultra violet*)-LIGA con la aleación Ni-Fe aplicado a la fabricación de un inserto de micromolde. En la guía de Watson [32] por su parte se da constancia del uso de la aleación base níquel con manganeso en baños de sulfamato concentrado, empleando un reductor de tensiones como la sacarina.

#### **2.4.1.4. Codeposición de partículas inertes**

La codeposición electrolítica de partículas inertes tales como metales puros, óxidos, carburos, nitruros o materiales poliméricos, junto con metales o aleaciones ha sido objeto de investigación y aplicación industrial durante los últimos treinta años [96], [97]. Las partículas usadas son mantenidas en suspensión en el baño electrolítico y deben ser inertes, es decir, no reaccionar químicamente con el baño durante el proceso. Esta técnica permite la producción de una amplia gama de materiales compuestos con propiedades únicas, dada la amplia gama de combinaciones de tipos de partículas con los diferentes metales. La inclusión de partículas sólidas inertes en una matriz metálica puede mejorar significativamente sus propiedades mecánicas, tribológicas y aumentar la resistencia a la corrosión y oxidación. En general dichas mejoras dependen del tamaño, porcentaje, y la distribución de partículas codepositado en la matriz metálica [98]. Además, se ha estudiado experimentalmente la influencia de muchos factores sobre el proceso de codeposición, incluyendo condiciones operativas, composición del baño electrolítico y la geometría y contenido de las partículas; lo que ha conducido a una cierta comprensión del mecanismo. Incluso se han desarrollado modelos [99], [100] para predecir la tasa de codeposición, sin embargo sólo han logrado un éxito relativo.

La mayor parte de las investigaciones publicadas en las que el níquel hace de metal base están centradas en la aplicación de revestimientos por galvanoplastia y las partículas inertes más comunes son carburos y óxidos tales como SiC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, SiO<sub>2</sub>, y diamante [101]; lubricantes sólidos tales como teflón (PTFE) [102], grafito y MoS<sub>2</sub>; y materiales metálicos como el cromo [103]. La primera referencia sobre el recubrimiento por electrodeposición de materiales compuestos es un estudio realizado por Frink y Prince en 1928 para producir un revestimiento de grafito-cobre para superficies autolubricantes de motores de automóviles. A principios de la década de 50 y finales de los 60, el desarrollo de recubrimientos compuestos por electrodeposición se desarrolló progresivamente y ya durante los años 70 y 80, las investigaciones se centraron en la necesidad de producir recubrimientos con una mejora de las propiedades mecánicas y tribológicas y resistencia a la corrosión. Las propiedades físicas avanzadas de los recubrimientos compuestos se hicieron evidentes rápidamente y, durante la década de los

90, se consideraron nuevas áreas tales como electrocatalizadores y fotoelectrocatalizadores. Con la aparición de los materiales nanocrystalinos en la última década, las técnicas de electrodeposición han proporcionado una vía para la producción de una variedad importante de nuevos nanomateriales [104]. Pueden consultarse numerosas referencias acerca de aplicaciones como revestimientos compuestos reforzados, resistencia eléctrica mejorada en placas de circuito impreso, la mejora de la magnetorresistencia gigante en sistemas de almacenamiento de memoria o el aumento de microdureza en sistemas microelectromecánicos [105].

En el área del electroconformado de níquel, predominan en la literatura las publicaciones focalizados en la combinación con partículas de carburo de silicio (SiC), un material muy común en la obtención de materiales compuestos con matriz metálica debido a su alta resistencia al desgaste y bajo coste. En 2005, Liu et al. [106], publican una investigación sobre la electrodeposición del compuesto Ni-SiC, en la que se valora la introducción de materiales compuestos como un método que añade un potencial añadido a la tecnología del electroconformado. El estudio se centró en el análisis del efecto de tratamientos térmicos posteriores sobre la microestructura, resistencia a la tracción, reacciones interfaciales, y aparición de fracturas. Entre otras conclusiones se establece que se obtienen propiedades óptimas en términos de resistencia a la tracción (701 MPa) cuando se somete al material a un tratamiento térmico a 300°C durante 24 horas.

También en 2005, Hu y Chan [98] investigaron el comportamiento y morfología del mismo compuesto electroconformado con ondas de tipo triangular, en lugar de con corriente continua convencional. Se encontró que el tamaño de grano de la matriz de níquel decreció al aumentar la densidad de corriente media, produciendo a su vez un incremento en la dureza del material.

#### **2.4.2. Mejora de la uniformidad de espesor**

Uno de los parámetros de calidad más importante en la electrodeposición de metales es la uniformidad de la distribución del metal sobre la superficie de la pieza o modelo. El espesor del metal en cualquier punto de la superficie depende directamente de la densidad de corriente en dicho punto [9]. Por tanto la variación de espesor de material depositado está determinada por cómo se distribuye la corriente sobre la superficie del modelo o pieza sobre la que se está realizando la electrodeposición, y ésta depende de factores geométricos (forma y dimensiones de la célula electrolítica, geometría de la pieza, posición relativa con respecto al ánodo) y componentes electroquímicos relacionados con el fenómeno de polarización catódica (composición del electrolito) [107]. Así pues, la densidad de corriente, y por consiguiente el espesor de metal, será alta en aquellas áreas

prominentes y cercanas al ánodo, debido a la baja resistencia al flujo de corriente con distancias ánodo-cátodo pequeñas. Contrariamente la densidad de corriente y espesor será baja en áreas deprimidas y de sombra y en aquellas que presenten una distancia ánodo-cátodo mayor, debido al incremento de la resistencia impuesto por el electrolito al flujo de corriente.

Las investigaciones acerca del origen de la no uniformidad de espesores del metal en los procesos de electrodeposición, así como del estudio del efecto de los diferentes factores que intervienen en el proceso y la búsqueda de soluciones al problema ha constituido históricamente uno de los principales retos en el campo de la electrodeposición de metales en general, y en el electroconformado en particular. Seguidamente se recogen las principales técnicas y métodos que aparecen en la literatura y que se emplean actualmente en electroconformado para lograr la uniformidad de los depósitos.

#### **2.4.2.1. Diseño adecuado del modelo**

Con objeto de reducir los efectos indeseados de la no uniformidad de espesor durante el proceso de electroconformado, a menudo se pueden realizar cambios en el diseño del modelo que no perjudiquen el funcionamiento de la pieza final. Existen diversas guías en la literatura en las que se muestran las formas geométricas que requieren una especial consideración y se resumen las recomendaciones de diseño más importantes que han de tenerse en cuenta.

El fenómeno de concentración de la distribución de corriente alcanza su máxima expresión en los ángulos salientes y bordes de la pieza, dando lugar a la acumulación excesiva de material en dichas zonas, lo que puede producir la formación de nódulos o arborescencias. Estos crecimientos descontrolados se convierten en áreas de alta densidad de corriente, así que cuanto más grandes se hacen, más rápido crecen, distorsionando la electrodeposición y provocando pérdidas importantes de material. Por tanto, para minimizar el riesgo de que se produzca éste fenómeno, una de las principales recomendaciones de diseño es redondear los ángulos exteriores con un radio lo más generoso posible [9].

El caso opuesto ocurre con las esquinas interiores, son áreas de baja densidad de corriente y, por tanto, con espesores muy bajos respecto a las zonas adyacentes, convirtiéndose en zonas débiles de la electroforma. Se recomienda aplicar un ángulo de empalme con un radio de al menos 0,05 cm por cada 5 cm de longitud de un lado del ángulo [20].

Por los motivos anteriormente descritos, rasgos geométricos tales como ranuras de fondo plano o curvo, muescas o protrusiones con forma de V, agujeros ciegos, aletas y nervios pueden causar problemas en la distribución de espesor del metal a menos que las esquinas interiores y exteriores estén redondeadas con un radio apropiado.

#### **2.4.2.2. Escudos o pantallas aislantes**

Los escudos o pantallas se fabrican de materiales no conductores y se sitúan entre el ánodo y el cátodo a fin de obstruir el flujo de corriente hacia determinadas zonas del cátodo. Son especialmente empleados para contrarrestar el exceso de deposición de metal en bordes y esquinas salientes.

John et al. [108] desarrollaron un escudo formado por una lámina de plástico con una serie de agujeros distribuidos que ejercen de guía para los iones del metal durante la electrodeposición. De este modo se aumenta la resistencia entre ánodo y cátodo, minimizando el efecto de concentración de corriente debido a la geometría de la pieza. Por su parte, Lee et al. [109] emplearon métodos de análisis numérico para evaluar la influencia de la forma del escudo y de la posición en la uniformidad de espesor, y compararon los resultados de la simulación con los datos experimentales para la deposición de níquel en un baño de sulfamato de níquel. Por último, Pei et al. [110] estudiaron los efectos de la presencia de un escudo y otros factores sobre la uniformidad de espesor en el electroconformado de la aleación Ni-Co.

Entre los dispositivos patentados que emplean este método pueden revisarse los inventos de Broadbent [111] y Ma [112].

#### **2.4.2.3. Cátodos auxiliares o de sacrificio**

La disposición adecuada de cátodos auxiliares en zonas en las que la deposición de metal es excesiva ayuda a corregir y disminuir las variaciones de espesor y evitar el crecimiento nodular o arborescente. Al tratarse de elementos activos, los cátodos auxiliares actúan como “ladrones” atrayendo los iones del metal y reduciendo la densidad de corriente en aquellas áreas más expuestas, tales como aristas y esquinas exteriores. Sin embargo este procedimiento representa un derroche de energía y material que se pierde, ya que no es empleado en el crecimiento de la electroforma. Por este motivo el empleo de cátodos auxiliares es una opción a valorar sólo cuando los métodos anteriores no son válidos.



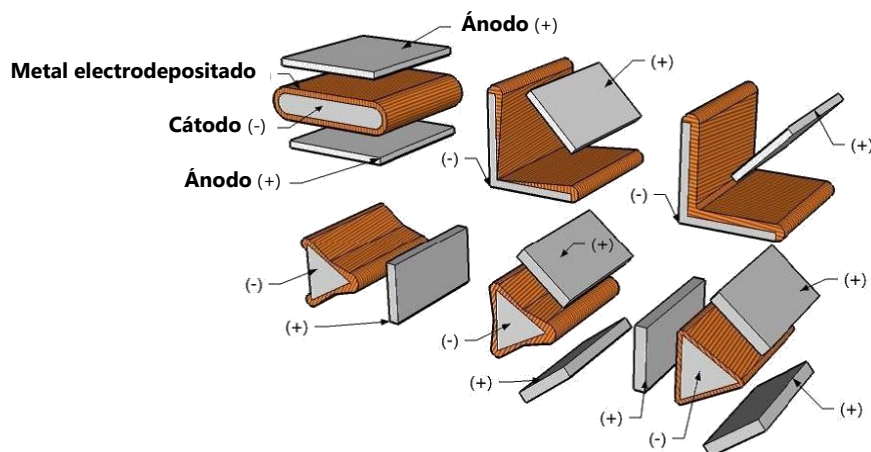
En el campo del electroconformado, los autores Yang y Kang [113] y Yang et al. [94] aplicaron este método de manera experimental para mejorar la uniformidad de espesor de moldes de níquel y NiCo/SiC respectivamente fabricados mediante tecnologías LIGA.

En la literatura aparecen trabajos basados en modelos numéricos, como el publicado por Mehdizadeh et al. [114] en el que se analiza la importancia de factores geométricos como el tamaño y posición de un cátodo auxiliar plano colocado en posición paralela al cátodo. Oh et al. [115] por su parte, realizan simulaciones numéricas a partir del modelo basado en la ecuación de Laplace en electrodeposición de cobre y se estudia el efecto de factores tales como agitación del electrolito, presencia de un cátodo auxiliar, tamaño del ánodo y distancia entre ánodo y cátodo sobre la uniformidad de espesor.

#### **2.4.2.4. Posicionamiento relativo ánodo-cátodo**

En el trabajo publicado por Yang y Kang [113] con soluciones de sulfamato de níquel, se investigó la influencia debida a separaciones ánodo-cátodo de 2, 4, 6, 8, y 10 cm, no encontrándose mejoras en la uniformidad de espesor. Sin embargo, en la investigación realizada por Tan y Lim [116], se demostró que al aumentar la distancia entre electrodos de 4 a 30 mm la uniformidad aumentó significativamente. Por su parte, Oh et al. [115] establecen, a partir de una simulación numérica basada en el método de elementos finitos, que el efecto tiene una relación con las características dimensionales del sistema (tamaño y geometría del depósito, electrodos, etc.) y especialmente de la relación de tamaño ánodo/cátodo, pudiéndose obtener para un sistema dado una distancia óptima que maximice la uniformidad. Esta distancia será mayor a medida que decrece la relación ánodo/cátodo mencionada.

Entre los dispositivos patentados cabe destacar el desarrollado por Greenspan [117] que proporciona un movimiento de agitación a la cesta anódica, así como un sistema de distribución de la corriente al hacerla pasar a través de una rejilla de control dispuesta entre el ánodo y el cátodo. Dicha rejilla de control está configurada para reducir sustancialmente la variación en el campo eléctrico a través del cátodo. Además, Lee et al. [118] desarrollaron un novedoso diseño de célula de electrodeposición horizontal para galvanoplastia que cuenta con un soporte que es capaz de variar la posición del modelo al desplazarlo verticalmente a través de un conducto que lo aísla parcialmente del ánodo durante el proceso de metalización, consiguiendo mejorar la distribución de corriente en la superficie del sustrato.



*Figura 2.7. Efecto del posicionamiento relativo ánodo-cátodo y el empleo de ánodos auxiliares sobre la uniformidad de espesor.*

#### 2.4.2.5. Ánodos auxiliares

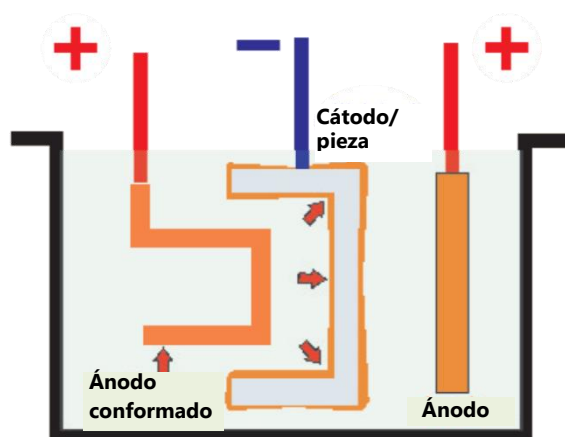
Los ánodos auxiliares suelen colocarse en las cercanías de la superficie catódica con el fin de dirigir la corriente hacia áreas que requieran un aumento en el espesor de la capa de metal depositado. Pueden estar conectados al rectificador principal o uno auxiliar para controlar la intensidad de corriente de manera independiente al ánodo principal [1].

Para obtener el resultado deseado, la posición debe ser muy precisa. Por este motivo, generalmente se emplean paquetes de software comerciales que permiten realizar simulaciones para calcular la distribución de espesores y determinar la configuración óptima de los ánodos y su combinación con escudos aislantes o cátodos auxiliares. También se han desarrollado métodos probabilísticos [119] que fueron validados a partir de ensayos experimentales.

#### 2.4.2.6. Forma y tamaño del ánodo

Algunas de las guías consultadas hacen referencia a la mejora de la distribución de espesor en procesos de electrodeposición debida al empleo de ánodos o cestas anódicas conformadas, es decir, diseñadas para seguir la forma de la pieza o modelo. Con este método se consigue una distancia ánodo-cátodo constante, lo que contribuye a una mejora en la uniformidad de la distribución de la corriente en la superficie catódica [1], [20].

Los autores Zhang et al. [120] proponen un nuevo método para optimizar el diseño del perfil del ánodo, mientras que Yang y Leu [121] patentaron un proceso para la producción rápida de útiles y herramientas mediante electroconformado en el que se incluye la fabricación de ánodos conformados.



*Figura 2.8. Mejora de la uniformidad de espesor mediante ánodo conformado.*

En geometrías de revolución, es posible mejorar la uniformidad de los depósitos, así como incrementar la tasa de deposición sobre el cátodo aplicando sobre éste un movimiento de rotación. Esta rotación tiene como consecuencia un reordenamiento continuo de la distribución de densidad de corriente sobre la superficie catódica, lo que se traduce en unas diferencias de espesores menores que las que resultarían entre zonas de altas y bajas densidades de corriente cuando se trabaja con el cátodo estático. La rotación del cátodo permite obtener depósitos “uniformes” en todos aquellos puntos situados en la misma órbita, pudiendo combinarse con ánodos conformados [122]. Las variaciones de espesores obtenidas a lo largo del eje de rotación deberán ser corregidas por otros medios, tales como el pulido simultáneo propuesto por Zhu et al. [123].

#### **2.4.2.7. Composición, temperatura y agitación del baño electrolítico**

Algunos de los trabajos publicados en esta área se centran en el estudio del efecto de la concentración de la solución electrolítica. Por ejemplo, Tan y Lim [116] establecen que, en un baños Watts, la uniformidad de distribución de espesores mejora al aumentar la concentración de sulfato de níquel, al aumentar la temperatura y con una apropiada agitación del baño.

En referencia al empleo de aditivos, está demostrado que el uso de agentes nivelantes, tales como el 2-butino-1,4-diol, en electroconformado de níquel puede mejorar la distribución de metal sobre el modelo al suprimir el crecimiento de nódulos y previniendo la formación de un plano de debilidad en esquinas interiores [20]. Según Abdel-Hamid [95], el poder de deposición de un baño Watts aumenta por la adición de iones de sodio, especialmente en forma de hipofosfito de sodio, que pueden aumentar la reducción de los iones de níquel.

Otra investigación reseñable es la realizada por Leith y Schwartz [124] para la deposición de la aleación Ni-Fe con baño de sulfamato de níquel/cloruro de hierro, en la que determinan que la composición óptima es aquella que minimiza el efecto producido por la agitación del baño. Dentro del campo del electroconformado, Malone y Winkelman [125] determinaron que para la aleación Ni-Mn la uniformidad de deposición, que a su vez afecta a la distribución de la concentración de manganeso, es afectada por la resistencia de la solución y agitación de la misma, así como por los efectos geométricos. La concentración de manganeso en el depósito debe estar entre 2.000 y 3.000 ppm para obtener propiedades físicas óptimas.



## Capítulo 3

# Efecto de los Aditivos Orgánicos sobre las Propiedades de las Electroformas

---

### 3.1. Introducción

El estudio de la influencia de los aditivos orgánicos sobre las propiedades de los electrodepositos de níquel ha sido abordado por diversos autores, sin embargo de la recopilación de trabajos publicados expuesta en el capítulo 2 se desprende que la mayor parte de las investigaciones han estado centradas fundamentalmente en baños Watts para la obtención de recubrimientos por galvanoplastia, la mayoría con funciones decorativas, en las que el objetivo es obtener recubrimientos brillantes, nivelados y con buenas propiedades mecánicas, según su funcionalidad. Las referencias basadas en baños de sulfamato están en franca minoría respecto a las anteriores, y entre las que se han consultado, resulta difícil establecer de una manera clara qué combinaciones de aditivos ofrecen mejores prestaciones para aplicaciones típicas de electroconformado, en las que los espesores de depósito son sustancialmente mayores que en el resto de procesos de electrodeposición, lo cual se convierte en un factor relevante.

El objetivo del estudio experimental presentado en este capítulo es determinar el efecto que genera la incorporación de pequeñas concentraciones de una serie de aditivos orgánicos en baños electrolíticos de sulfamato de níquel convencional sobre las propiedades mecánicas y la distribución de espesor de las electroformas obtenidas. Para ello, se ensayaron un total de cinco compuestos orgánicos de forma individual y combinados, de tal modo que se pudieran analizar también los efectos sinérgicos de los mismos. El análisis se centró en las siguientes propiedades: uniformidad de espesor y crecimiento de bordes, microestructura, microdureza y tensiones internas.

A lo largo del capítulo se describen tanto la metodología desarrollada en la fase de experimentación como los equipos y materiales empleados para la obtención las electroformas, dando especial relevancia a los compuestos orgánicos y las condiciones de operación empleadas en la electrodeposición. Posteriormente, se describen los procedimientos y los equipos utilizados en la preparación de muestras y medición de cada una de las propiedades objeto de estudio, se presentan y analizan los resultados de mayor relevancia y se indican las conclusiones extraídas en esta fase de la investigación.

## **3.2. Desarrollo experimental**

### **3.2.1. Selección de aditivos orgánicos**

La fase de selección de los aditivos orgánicos que iban a ser objeto de investigación comenzó con una búsqueda bibliográfica de los compuestos utilizados en baños de sulfamato de níquel y los rangos de concentraciones comunes. Entre referencias consultadas, las más destacadas en esta fase de selección fueron las publicadas por Safranek [126], Di Bari [9] y Watson [32]. Se decidió incluir en el estudio experimental aditivos abrillantadores (o de clase I), cuya principal función es reducir el tamaño de grano y aumentar el brillo, en combinación con aditivos nivelantes (o abrillantadores de clase II), característicos por producir depósitos brillantes con buenas características de ductilidad y nivelación. Finalmente se escogieron un total de cinco aditivos orgánicos, tres abrillantadores: ácido-1,3,6-naftalen trisulfónico (sal de sodio) (NTS), p-Toluensulfonamida (p-TSA) y sacarina; y dos nivelantes: 2-butino-1,4-diol (BD) y cumarina. Las estructuras moleculares pueden consultarse en la Tabla 3..

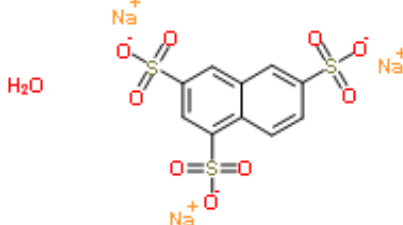
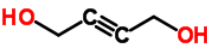
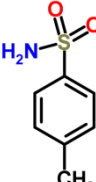
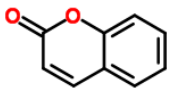
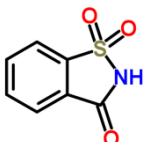
### **3.2.2. Diseño de experimentos**

Se realizó un diseño de experimentos factorial de dos factores: aditivos abrillantadores y nivelantes. Los tres abrillantadores anteriormente indicados se combinaron a tres niveles de concentración con los dos nivelantes a concentración constante, tal como se especifica en la Tabla 3.2. Según la bibliografía consultada, las concentraciones investigadas de los abrillantadores NTS y p-TSA en baños de sulfamato de níquel oscilan entre los 2 y 11,25 g/L. De ahí que se establecieran los niveles en 2, 4 y 8 g/L. En cambio los valores de concentración para la sacarina son notablemente inferiores. W. H. Safranek [22] hace referencia al uso de sacarina en concentraciones de 0,5 a 4 g/L (obteniendo tensiones de compresión), mientras que S. A. Watson [32] por su parte señala que con adiciones superiores a los 2 g/L de este compuesto los efectos sobre las tensiones internas y microdureza son poco significativos. Esta tendencia es corroborado por Xuetao et al. [61] y Yang et al. [127], que sin embargo establecen el valor límite en 3

g/L. Teniendo en cuenta estas referencias, se decidió emplear la sacarina en concentraciones de 0,5; 1 y 2 g/L.

Además de las combinaciones descritas, se efectuaron tres ensayos adicionales al diseño de experimentos en las que se empleó cada uno de los aditivos abrillantadores sin nivelantes a una concentración fija de 2 g/L con el objetivo de extraer resultados adicionales que permitieran efectuar un análisis más completo del efecto sinérgico de ambos tipos de aditivos sobre cada una de las propiedades estudiadas. Para determinar la concentración óptima de los nivelantes se realizó una serie de ensayos preliminares que se describen en el apartado 3.2.2.3. En total, incluyendo los ensayos preliminares, se realizaron un total de 48 ensayos.

*Tabla 3.1. Aditivos orgánicos empleados en la investigación.*

Abrillantadores (Clase I)	Nivelantes (Clase II)
<p>Ácido-1,3,6-naftalen trisulfónico (NTS)</p> 	<p>2-butino-1,4-diol (BD)</p> 
<p>p-Toluensulfonamida (p-TSA)</p> 	<p>Cumarina</p> 
<p>Sacarina</p> 	

### 3.2.2.1. Condiciones operativas

El baño empleado consistió en una solución de sulfamato de níquel convencional cuya composición se muestra en la Tabla 3.2. Se escogió este electrolito debido a las ventajas que presenta frente a los baños Watts, principalmente las bajas tensiones internas en las electroformas, así como una dureza mayor y alta velocidad de deposición. Además, el control de su composición es sencillo y permite operar con una gran cantidad de



aditivos. Para realizar la formulación se partió de una disolución comercial de sulfamato de níquel concentrado de la marca comercial *Ampere system ibérica* (con una concentración de níquel de 180 g/L), cloruro de níquel hexahidratado *Selnic®* y ácido bórico granular (99,9%) marca *EtiBorik Asit*. Se efectuaron valoraciones periódicas como procedimiento de control de la concentración de los distintos componentes del baño y su adecuación a los valores óptimos.

El intervalo común de densidades de corriente en procesos de electrodeposición de níquel empleando baños de sulfamato convencional es de 1 – 10 A/dm<sup>2</sup>. Para este trabajo, se mantuvo un valor constante de densidad de corriente medio de 4 A/dm<sup>2</sup> y el tiempo de deposición elegido fue de 24 horas. El objetivo era lograr un espesor teórico superior a 1 mm sobre un cátodo de dimensiones 30x30mm. El pH del baño electrolítico se mantuvo en un intervalo de 4 a 4,5. Se realizaron controles regulares antes de cada ensayo mediante un pH-metro digital *Hanna*, modelo *HI9811-5*.

*Tabla 3.2. Condiciones operativas de los ensayos.*

<b>Composición del electrolito</b>	
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	400 g/L
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50 g/L
<b>Abrillantadores (Clase I)</b>	
Ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico (NTS)	2; 4; 8 g/L
p-Toluensulfonamida (p-TSA)	2; 4; 8 g/L
Sacarina	0,5; 1; 2 g/L
<b>Nivelantes (Clase II)</b>	
2-butino-1,4-diol (BD)	200 mg/L
Cumarina	200 mg/L
<b>Condiciones de electrodeposición</b>	
pH	4,5
Temperatura	45°C
Densidad de corriente	4 A/dm <sup>2</sup>
Tiempo de deposición	24 horas

### 3.2.2.2. Métodos y materiales

#### ▪ Cátodos

El material de la zona activa de los cátodos fue una superficie plana acero inoxidable AISI 316 de geometría cuadrada con dimensiones 30x30 mm. Esta elección se debe a que

se requerían electroformas de geometría simple, pero con tamaño suficiente como para realizar los posteriores ensayos de análisis de las propiedades de las mismas: medida de espesores, microdureza y análisis metalográfico. Se optó por cátodos permanentes que fueran fabricación sencilla y facilitaran la agilidad en el proceso de separación de las probetas y preparación para el siguiente ensayo. En la fase de preparación se sumergía el conjunto en barniz pelable para posteriormente cortar, por medio de una plantilla, la zona activa de acero inoxidable con dimensiones mencionadas, quedando el resto aislado, tal y como se observa en la Figura 2.6.

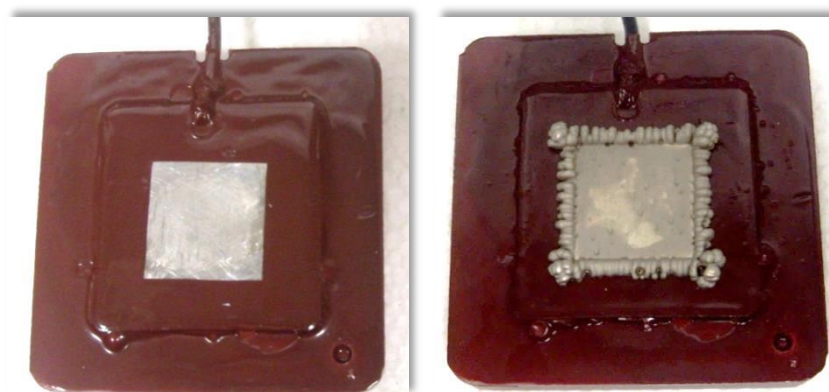


Figura 3.1. Cátodo antes y después de la electrodeposición.

#### ▪ Ánodos

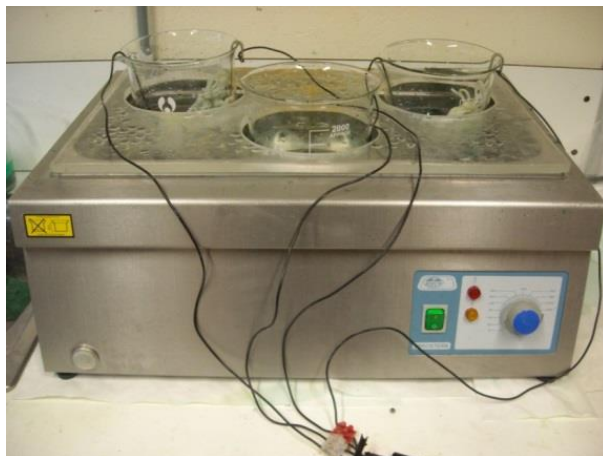
Se emplearon ánodos comerciales de la marca Inco, modelo "*S-Rounds Electrolytic Nickel*". Se trata de piezas individuales redondeadas de unos 25 mm de diámetro y 6.5 mm de espesor que no presentan las esquinas o bordes afilados característicos de las piezas cuadradas, lo cual garantiza un mejor asentamiento en las cestas y una manipulación más segura. Además, el modelo seleccionado contiene una pequeña cantidad de azufre que eleva la activación electroquímica de la reacción de disolución del ánodo. Durante la disolución del ánodo, el azufre permanece en forma de sulfuro de níquel extremadamente insoluble.

Las cestas anódicas eran de titanio y estaban forradas con bolsas de polipropileno cuya función es retener las partículas insolubles derivadas de la disolución de los ánodos, pero permitiendo el paso de los iones de níquel.

#### ▪ Equipo de electroconformado

El equipo de ensayos de electroconformado utilizado estaba constituido por una zona de deposición y una zona de regulación y control. La primera es donde tuvo lugar la electrodeposición de las electroformas y estaba formada por dos vasos reactores de vidrio introducidos en un baño termostático para mantener la temperatura requerida para el

proceso, además de los ánodos y cátodos y un sistema de conexiones con la zona de regulación y control (Figura 3.2). Los vasos reactores contenían 1,2 litros de solución electrolítica cada uno y durante la electrodeposición se cubrieron para evitar la pérdida excesiva de agua de la solución por evaporación. Ensayo y réplica se realizaron simultáneamente con dos rectificadores diferentes.



*Figura 3.2. Zona de deposición del equipo de electroconformado.*

La zona de regulación y control estaba formada por los dos rectificadores de corriente y el equipo para la preparación y control de la solución electrolítica. Como se indicó anteriormente se utilizaron dos rectificadores con objeto de reproducir ambas réplicas simultáneamente. Entre las características técnicas del rectificador 1 cabe señalar un rango de voltaje en corriente continua de 0-16 V e intensidad máxima de 50 A, mientras para el rectificador 2 eran 0-30 V y 10 A respectivamente. En ambos equipos la regulación es continua por volante y la refrigeración por aire. Durante los ensayos suministraban una intensidad regulada de 0,36 A, que para las dimensiones del cátodo indicadas (30x30 mm) suponen una densidad de corriente 4 A/dm<sup>2</sup>.

Por otra parte, la preparación y el control del baño electrolítico se realizó en un equipo independiente que disponía de un sistema de recirculación para mantener en todo momento cierta homogeneidad del mismo y asegurar la correcta disolución del cloruro de níquel y del ácido bórico. Este equipo (ver Figura 3.3) constaba de un depósito de vidrio de unos 12 litros de capacidad, atemperado por medio de un baño termostático. El sistema de bombeo estaba compuesto por una bomba de arrastre magnético y por un filtro de polipropileno.



Figura 3.3. Equipo para la preparación del baño electrolítico.

### 3.2.2.3. Procedimiento experimental y ensayos preliminares

A continuación se describe el procedimiento seguido en cada uno de los ensayos definitivos de electrodeposición durante la fase experimental:

4. Preparación de los cátodos.
5. Preparación de la solución electrolítica cuando era necesario y valoraciones para el control y ajuste de las concentraciones de sus componentes en los valores óptimos. Se comprobaba a su vez que el pH estuviera dentro de los límites previamente establecidos y mantenía a una temperatura de 45°C.
6. El volumen de baño electrolítico contenido en cada uno de los vasos-reactores en los que tenía lugar la electrodeposición era de 1,2 litros. Una vez en los vasos, se disolvía la cantidad adecuada de aditivos en cada ensayo para alcanzar las concentraciones deseadas.
7. Una vez hechas todas las conexiones necesarias con los rectificadores, se ponían éstos en marcha, haciendo circular una intensidad de corriente de 0,36 A en cada uno de los baños contenidos en los dos vasos.
8. Transcurrido un tiempo de 24 horas, se sacaba el conjunto cátodo-electroforma del baño y se procedía a su separación.
9. Se determinaba la masa de los depósitos obtenidos, haciendo uso de una balanza electrónica de precisión de AND, modelo GR-200, con capacidad y resolución de 210 g x 0,1 mg.

Inicialmente se llevó una serie de ensayos preliminares con el objetivo de determinar la concentración de nivelantes que ofrecía mejores resultados y que después se establecería como constante en la serie de ensayos definitivos. Los ensayos preliminares

se realizaron usando como abrillantador el NTS a concentración de 2 g/L y se fijó una serie de cuatro concentraciones para los nivelantes: 20; 200; 500 y 1000 mg/L. Tras efectuar un análisis comparativo de las características de las electroformas obtenidas se determinó que, tanto para el BD como para la cumarina, la concentración de 200 mg/L ofrecía los mejores resultados en brillo, nivelación y tensiones internas. Tal como se aprecia en las siguientes imágenes, concentraciones más elevadas de nivelante no mejoran la nivelación en el crecimiento de borde y sin embargo pueden conducir a la aparición de precipitaciones en los depósitos. Además en el caso del BD el efecto de incremento de las tensiones internas es notable, llevando a la fractura de la electroforma a 1000 mg/L.



*Figura 3.4. Ensayos preliminares con BD (a) 20 mg/L (b) 200 mg/L (c) 500 mg/L (d) 1000 mg/L*



*Figura 3.5. Ensayos preliminares con cumarina (a) 20 mg/L (b) 200 mg/L (c) 500 mg/L (d) 1000 mg/L*

### **3.3. Estructura metalográfica**

#### **3.3.1. Introducción**

El proceso de cristalización en la electrodeposición de metales implica la incorporación de adátomos en red la cristalina, lo que se traduce en (1) la formación de nuevos cristales o (2) el crecimiento de cristales antiguos. Los principales factores que favorecen el caso (1) son tres: una elevada cantidad de adátomos, un alto sobrepotencial y una baja tasa de difusión superficial; y viceversa para el caso (2) [89]. A su vez estos factores se ven afectados por la composición del electrolito, las condiciones operativas, la naturaleza del sustrato y en particular por sustancias extrañas inhibidoras de crecimiento, tales como los aditivos orgánicos [128].

La estructura macroscópica resultante dependerá de que haya habido una formación continua de núcleos nuevos o del hecho de que se haya producido un crecimiento de dichos núcleos. Cuando las condiciones en que se produzca el depósito favorezcan la

formación de nuevos núcleos se obtendrán estructuras de grano fino, que contendrán un gran número de cristales pequeños. Por el contrario, cuando se den condiciones que favorezcan el crecimiento de los cristales inicialmente formados, se obtendrán cristales grandes, aunque en número pequeño.

En definitiva, y teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, en los depósitos metálicos se pueden distinguir tres tipos diferentes de grupos cristalinos:

- Estructuras caracterizadas por el crecimiento de los cristales inicialmente formados, sin la aparición de otros nuevos.
- Estructuras en las que sólo una parte de los cristales depositados continuó su crecimiento, apareciendo núcleos nuevos.
- Estructuras con apenas crecimiento cristalino, sino caracterizadas por la aparición continua de nuevos núcleos.

Para los recubrimientos metálicos más comunes, las estructuras que podemos encontrar son las cuatro siguientes [2]:

- Estructura Columnar.

Son características de soluciones ácidas de iones simples que no contienen aditivos. Los depósitos con esta estructura muestran las resistencias a tracción y las durezas más bajas, así como alta ductilidad. Sus tamaños de grano son los más grandes, tal como se observa en la primera imagen de la siguiente figura.

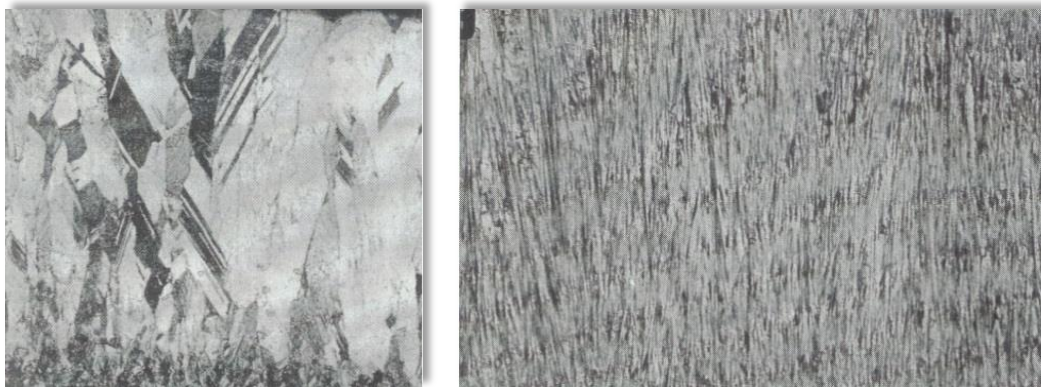
- Estructura Fibrosa.

Esta estructura se obtiene cuando se emplean determinados aditivos en el baño, o se emplean bajas temperaturas con altas densidades de corriente, lo que favorece la formación de nuevos núcleos más que el crecimiento de los ya existentes. Sus propiedades mecánicas suelen ser intermedias entre las estructuras columnar y de grano fino.

- Estructura de grano fino.

Esta estructura suele obtenerse en baños de iones complejos o con ciertos agentes de adición. Son depósitos menos duros, menos densos y muestran resistividades eléctricas más altas debido a la presencia de impurezas depositadas. En lo que respecta a las propiedades mecánicas se cumple que son relativamente duros y fuertes y algunos de ellos bastante dúctiles (30% de elongación). Se forman fundamentalmente por la presencia de impurezas.

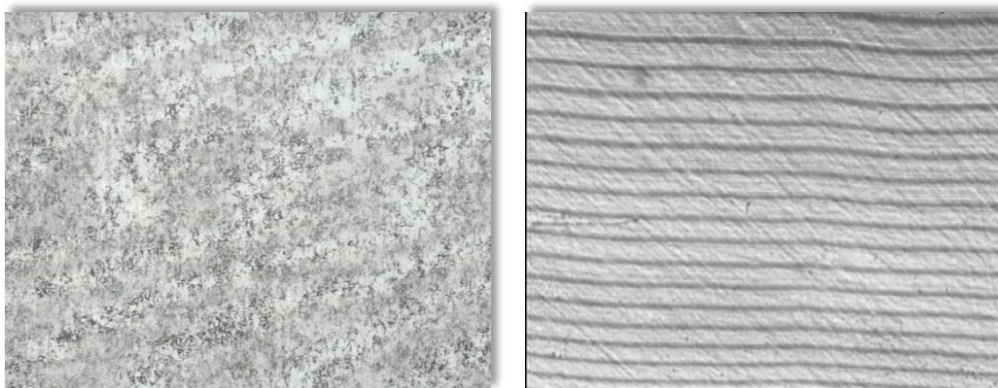




*Figura 3.6. Estructuras columnar y fibrosa de depósitos de níquel [2].*

- Estructura Laminar.

Los granos de este tipo de estructura se distribuyen en el interior de láminas o bandas. Son características de depósitos brillantes que resultan de la adición de sustancias que contienen azufre. Son los que presentan mayor resistencia a tracción y dureza, aunque con baja ductilidad.



*Figura 3.7. Estructuras de grano fino [2] y laminar [129] de depósitos de níquel.*

Este tipo de estructura es pues la más interesante para aquellas aplicaciones en las que las electroformas vayan a estar sometidas a altas exigencias mecánicas. Sin embargo la presencia de azufre codepositado podría también suponer un inconveniente, ya que provocaría un aumento de la fragilidad de las cáscaras en especial cuando se opere a altas temperaturas, por encima de los 200°C [32], [56]. Esta consideración debe tenerse muy presente a la hora de seleccionar los aditivos adecuados en función de la aplicación final de la electroforma.

Otro aspecto que tiene una importancia significativa en el desarrollo de la estructura metalográfica del depósito es la naturaleza de la superficie del sustrato sobre el que se realiza la electrodeposición, es decir, el cátodo del sistema [130], [131]. De forma general, se puede afirmar que cuanto más pulida y brillante sea la superficie del cátodo es más fácil

obtener una estructura de tamaño de grano más reducido.

### 3.3.2. Métodos y materiales

El estudio de la influencia de los aditivos orgánicos sobre la estructura metalográfica se centró en el análisis de las imágenes de microscopía óptica tomadas en la sección transversal de los diferentes especímenes tras realizar un ataque químico. El procedimiento seguido en la preparación de las réplicas y caracterización de la estructura metalográfica fue el siguiente:

1. Se cortaron los bordes de la electroformas por medio de una tronzadora de disco abrasivo, de tal forma que las dimensiones de la muestra para el posterior montaje en pastillas fuera aproximadamente de unos 25 x 5mm.
2. Se realizó el montaje pastillas de resina fenólica de 40mm de diámetro. El proceso de embutido se ejecutó mediante una prensa automática de la marca Buehler, modelo Simplimet 1000.
3. Se sometió el conjunto a un pulido con la secuencia mostrada en la Tabla 3.3. Se empleó una pulidora automática de la marca Buehler, modelo Phoenix 4000.

*Tabla 3.3. Secuencia de pulido efectuada en la preparación de las muestras.*

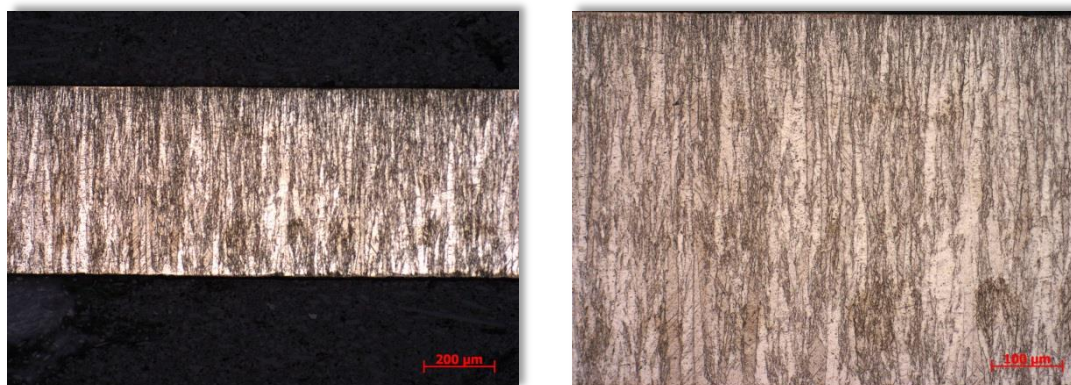
Tamaño de abrasivo	P320	P500	P1200	9 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
<b>Lubricación</b>	Agua	Agua	Agua	Pulverizado	Pulverizado	Pulverizado
<b>Tiempo (s)</b>	30-60	30-60	30-60	180-300	120-300	60-120
<b>Fuerza (N)</b>	20	20	20	25	25	15
<b>Velocidad (rpm)</b>	300/150	300/150	150/150	150/150	150/150	150/150

4. Se realizó un ataque químico con el reactivo denominado Marble siguiendo la recomendación de la norma ASTM E407-07 Microetching Metals and Alloys para níquel y sus aleaciones. El reactivo es una solución compuesta por 50mL de agua, 50 mL de HCl y 10 g de CuSO<sub>4</sub>. El ataque se efectuó por inmersión en cuatro fases de 5 segundos cada una, realizándose un aclarado con agua destilada entre cada una de ellas.
5. Las muestras fueron observadas en un microscopio polarizador de la marca Carl Zeiss, modelo Axio Scope.A1, que dispone de seis objetivos 5x, 10x, 20x, 50x, 100x y luz halógena de 50W.



### 3.3.3. Resultados y discusión

En primer lugar, se muestran las micrográficas que corresponden a la probeta obtenida con un baño sin aditivos (Figura 3.8). Como puede observarse, se trata de una estructura columnar formada por granos paralelos a la dirección de crecimiento del depósito; estrechos, por debajo de las 20  $\mu\text{m}$  de ancho; y alargados, la longitud de algunos abraza el espesor total de la electroforma. Los granos columnares son característicos de depósitos obtenidos en soluciones ácidas [2], como es el caso del sulfamato de níquel, y coincide con la morfología observadas para densidades de corriente similares publicadas por Banovic et al. [132] y Godon et al. [104], que emplearon este tipo de baño sin aditivos. Además, cabe destacar que, de acuerdo a lo publicado por Rasmussen et al [29] y Nam et al. [133] con baños Watts, el ancho de grano va aumentando a medida que crece el espesor de depósito y se aleja del sustrato.



*Figura 3.8. MO de sección transversal. Baño sin aditivos.*

Como se indicó con anterioridad, el refinamiento de grano es el resultado de condiciones que favorecen la formación de nuevos núcleos de cristales durante la electrodeposición. Según afirma Dini [2], tales condiciones están generalmente relacionadas con factores que incrementan la polarización catódica, como es el caso de los aditivos orgánicos. Por ejemplo, las curvas de polarización para baños Watts presentadas por Nakamura et al. [41] indicaron que la adición de 5 mM de sacarina al electrolito aumentó el potencial catódico en alrededor de 100 mV. Este fenómeno es debido al efecto de inhibición sobre la reducción de los iones de níquel provocado por los compuestos orgánicos, cuyos enlaces insaturados hacen que se adsorban en la superficie catódica, bloqueando los lugares libres para la deposición de níquel [134]. Así pues, el crecimiento del sobrepotencial tiene como resultado el aumento de la tasa de nucleación y, por consiguiente, la disminución del tamaño de grano [135].

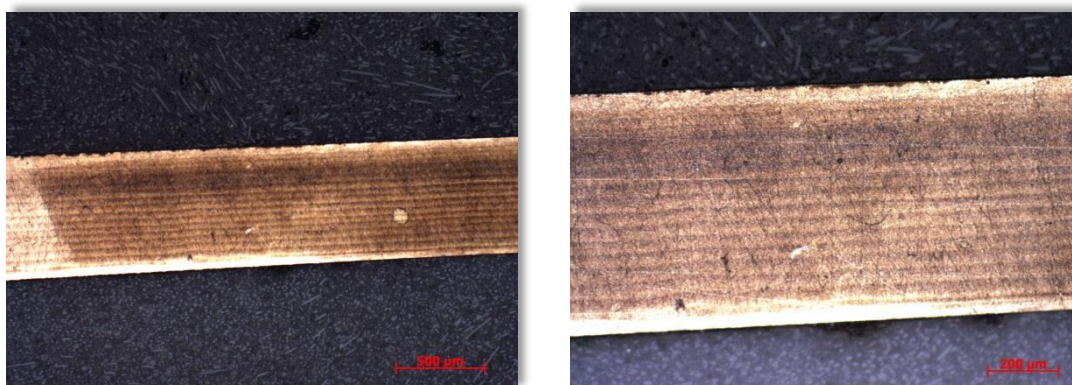


Figura 3.9. MO de sección transversal. Aditivos: NTS (2 g/L) y BD (200 g/L).

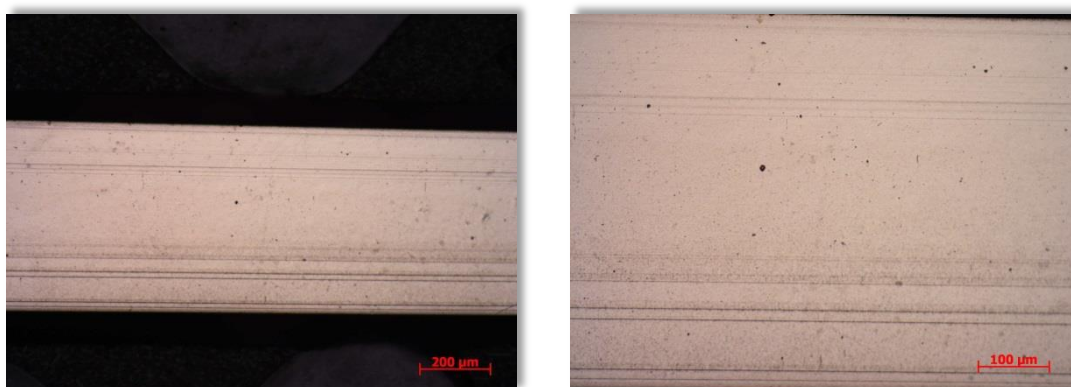


Figura 3.10 MO de sección transversal. Aditivos: p-TSA (2 g/L) y BD (200 g/L).

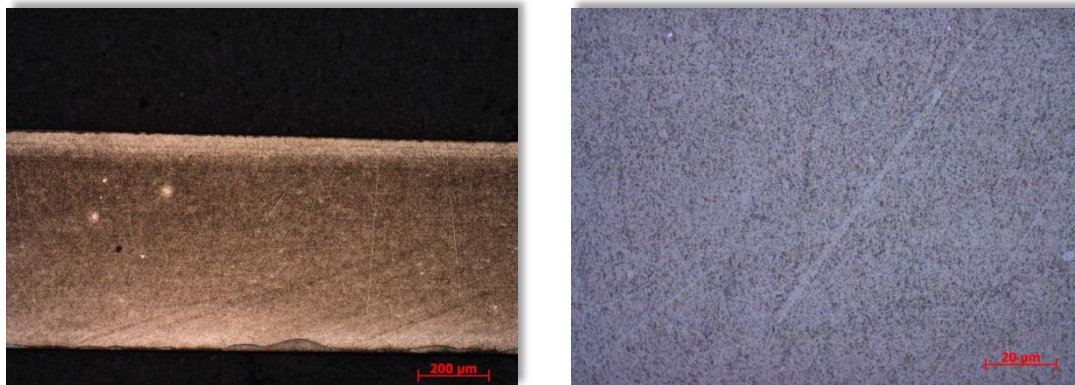


Figura 3.11. MO de sección transversal. Aditivos: Sacarina (0,5 g/L) y BD (200 g/L).

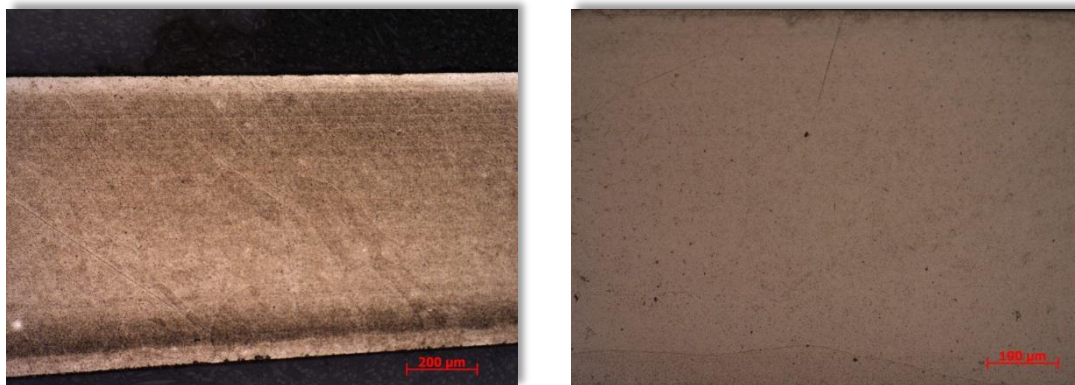
Las muestras depositadas en presencia de p-TSA y Sacarina combinados con BD (200 mg/L) presentaron en su sección transversal estructura estratificada o de bandas similar a la obtenida por Banovic et al. [136] a  $0,5 \text{ A/dm}^2$  en baño de sulfamato sin aditivos. La formación de estas bandas ha sido atribuida a una combinación de refinamiento de grano y codeposición de ciertos iones extraños, tales como azufre y carbono, provenientes de los agentes aditivos [26]. Se aprecia que la distribución de las bandas no es uniforme, especialmente en el testigo depositado en presencia de p-TSA, en el que se concentran en

la zona cercana a la superficie externa de la electroforma (la más alejada de la superficie del modelo).

Las electroformas obtenidas en presencia de NTS (Figura 3.9) muestran una estructura laminar más definida en la que la separación entre las bandas es constante. Se trata de una morfología similar a las publicadas en la tesis realizada por Marrero [129], en la que se justifica la idoneidad de este tipo de estructuras para aplicaciones de fabricación rápida de moldes de inyección. Es de esperar pues que la microdureza sea superior a la obtenida con los otros dos abrillantadores.



*Figura 3.12. MO de sección transversal. Aditivos: NTS (2 g/L) y Cumarina (200 g/L).*



*Figura 3.13. MO de sección transversal. Aditivos: p-TSA (2 g/L) y Cumarina (200 g/L).*

Por otra parte la combinación de los tres abrillantadores con cumarina en concentración de 200 mg/L da como resultado depósitos con estructura de grano fino, tal como se muestra en las Figura 3.12Figura 3.13Figura 3.14. Se comprueba pues que existe una concordancia entre efecto de la adición de cumarina en baños de sulfamato y las numerosas referencias de este tipo de estructura para baños Watts, algunas de reciente publicación [133]. Las electroformas con estructura de grano fino presentan menor dureza que los de estructura laminar obtenidos con BD como nivelante, en cambio conservan cierta ductilidad propia de los depósitos sin aditivos, lo cual puede resultar



interesante para ciertas aplicaciones.

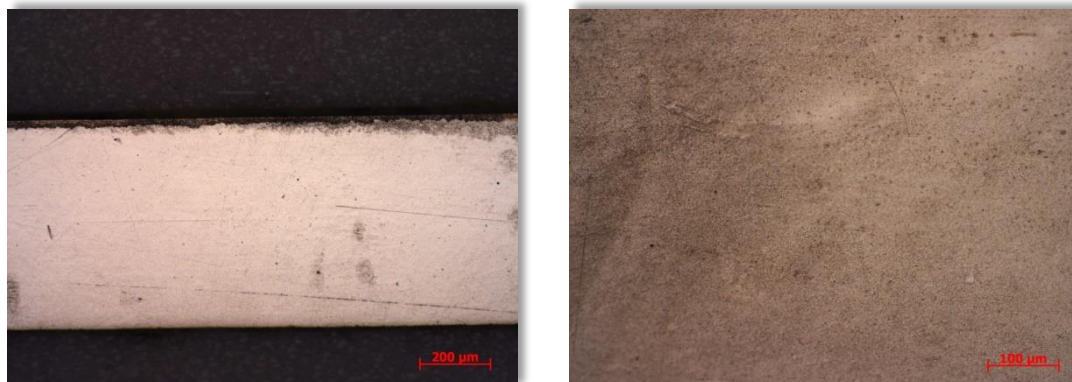


Figura 3.14. MO de sección transversal. Aditivos: Sacarina (0,5 g/L) y Cumarina (200 g/L).

Los resultados demuestran que el efecto del aditivo nivelante tiene una importante influencia sobre la estructura metalográfica de los depósitos. El refinamiento de grano es mayor en presencia de BD que con cumarina, lo cual tiene que ver con la diferencia de capacidad de adsorción del aditivo, que depende a su vez de la estructura molecular del compuesto orgánico y del tipo de enlaces insaturados que posea [37]. Esta teoría es contrastada por Macheras et al. [30], que proclaman que la geometría de la molécula de BD favorece la adsorción del aditivo sobre la superficie metálica, mientras que en el caso de la cumarina, la complejidad de su molécula hace que su adsorción más difícil.

### 3.3.4. Conclusiones

La observación y análisis por microscopía óptica de la estructura metalográfica en la sección transversal de las electroformas de níquel muestran que la presencia de aditivos orgánicos tiene un efecto de refinamiento de grano importante sobre la estructura columnar típica de los depósitos en baños de sulfamato de níquel sin aditivos.

Los aditivos nivelantes tienen un efecto más decisivo que los abrillantadores en la tipología de estructura. Así lo demuestra el hecho de que todas las combinaciones con cumarina presentan una estructura de grano fino, mientras que con BD la estructura es de tipo laminar, lo que constata además que también en baños de sulfamato el efecto inhibitor de la cumarina es menos marcado que el del BD [137].

El efecto sinérgico más importante se genera en la combinación de NTS con BD, obteniéndose una estructura laminar más definida y uniforme que para el resto de mezclas.

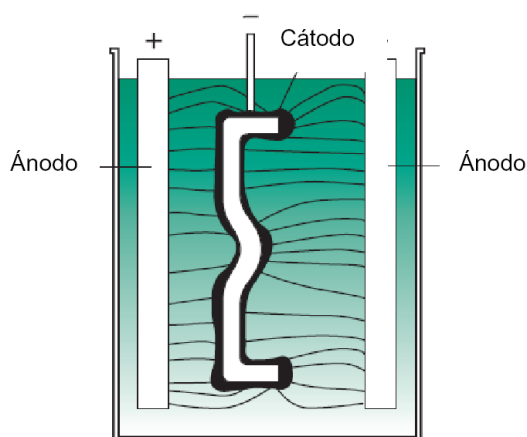
### **3.4. Uniformidad de espesor y crecimiento de borde**

#### **3.4.1. Introducción**

Tal como se mencionó en el capítulo 2, uno de los mayores problemas asociados al proceso de electroconformado es el control de la uniformidad del espesor de las electroformas obtenidas. La variación del espesor de metal depositado en distintos puntos de la electroforma se relaciona a la distribución de la corriente eléctrica sobre la superficie catódica, la cual está determinada fundamentalmente por factores geométricos tales como la forma de la pieza, la localización relativa de la misma respecto del ánodo, así como respecto de otras piezas en el caso de que se depositen varias piezas a la vez (configuraciones en rack). La densidad de corriente será alta en aquellas áreas prominentes o cercanas al ánodo, debido a la baja resistencia al flujo de corriente con distancias ánodo-cátodo pequeñas. Contrariamente la densidad de corriente será baja en las zonas valle y en aquellas que presenten una distancia ánodo-cátodo mayor, debido al incremento de la resistencia impuesto por el electrolito al flujo de corriente. Estas variaciones en la densidad de corriente inevitablemente implican que aquellas áreas totalmente enfrentadas y cercanas a la superficie anódica recibirán un espesor de depósito mayor que aquellas áreas más alejadas del ánodo o que se encuentran en sombra respecto de la orientación principal definida por la superficie anódica. La no uniformidad en la distribución de corriente, así como los diferentes gradientes de concentración de los iones metálicos, puede afectar significativamente a la composición y a la microestructura de las electroformas, y por lo tanto, a sus propiedades mecánicas.

El fenómeno explicado anteriormente, tiene su máxima expresión en los bordes y esquinas del modelo, en ángulos agudos y en general en las aristas cortantes. Las esquinas exteriores y bordes dan lugar a una concentración de las líneas de corriente sobre ellas como consecuencia de la acumulación de cargas en estas zonas (efecto de las puntas). Así pues, la electrodeposición en estas zonas se caracteriza por tener lugar a velocidades de deposición más altas que en el resto de la pieza, haciendo que este efecto sea cada vez más pronunciado que puede derivar, especialmente en los bordes, en crecimientos de tipo arbóreo o nodular, un defecto que supone la pérdida de una cantidad notable de metal depositado. En cambio, en las aristas interiores se produce el efecto contrario, dando lugar a la denominada debilidad de esquina.

Las soluciones convencionales para mejorar la uniformidad del depósito pasan por seguir las recomendaciones de diseño adecuado del modelo y el uso de cátodos de sacrificio, pantallas y/o ánodos auxiliares [20].



*Figura 3.15. Distribución no uniforme de corriente y espesores sobre la superficie del cátodo.*

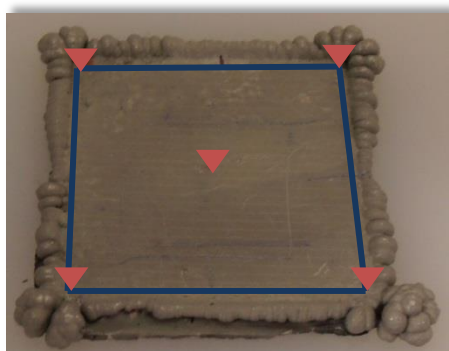
En las referencias consultadas, centradas mayoritariamente en el estudio del proceso de electrodeposición para pequeños espesores, no aparecen estudios que valoren de una manera cualitativa o cuantitativa la mejora que puede suponer el efecto de nivelación producido por los aditivos sobre la distribución de espesor del depósito y el crecimiento de borde. En electroconformado, donde los espesores de metal son notablemente superiores al resto de procesos de electrodeposición, el estudio comparativo del efecto de diferentes combinaciones de aditivos sobre estas dos variables tiene un especial interés a la hora de reducir la pérdida de material y los tiempos de fabricación.

### **3.4.2. Métodos y materiales**

- Uniformidad de espesor

En primer lugar, el objetivo fue analizar la uniformidad del espesor en aquellos puntos situados dentro del área central de la electroforma, delimitada por las líneas azules en la Figura 3.16, para cada una de las electroformas obtenidas. No se consideró pues en esta primera fase el crecimiento de bordes, que se analizará en la siguiente sección. El procedimiento consistió en tomar cinco medidas en cada una de las piezas: cuatro de ellas en cada una de las esquinas y otra el centro de la superficie indicada (indicadas con un triángulo rojo en la Figura 3.16), haciendo uso de un micrómetro analógico de exteriores de contacto esférico con un rango de mediciones de 0 a 25 mm y una resolución de 0,01 mm. Para hallar la posición del punto central, se midieron el largo y el ancho en cada pieza por medio de un pie de rey.

El indicador elegido como representación de la distribución de espesores es el coeficiente de variación, que se define como la relación entre la desviación estándar y la media aritmética de las cinco medidas tomadas.



*Figura 3.16. Superficie y puntos de medida del espesor.*

- Crecimiento de borde

Por otra parte, se efectuó la evaluación cuantitativa del efecto de los aditivos sobre el crecimiento de borde. Este análisis se realizó tomando como referencia la masa del crecimiento de borde, obtenido por diferencia de masas entre la total de la electroforma y la de la zona central medida con anterioridad. La masa de la zona central se obtuvo de manera indirecta a partir del espesor medio y el peso específico del níquel ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ).

El método para calcular el espesor medio de la zona central a partir de las cinco mediciones antes señaladas se describe a continuación. En primer lugar, se procedió a la digitalización 3D de una de las electroformas (en concreto la número 23, electrodepositada en un baño sin aditivos), obteniéndose las dimensiones mostradas en la Tabla 3.4.



*Figura 3.17. Digitalizado de la zona central de la probeta 23.*

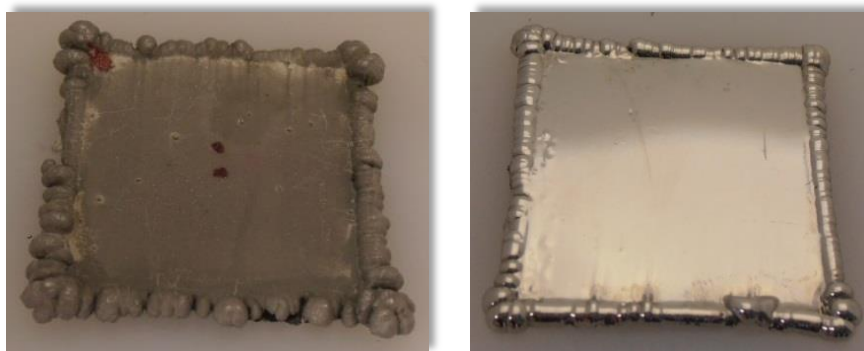
*Tabla 3.4. Resultados de mediciones realizadas en la probeta 23 por digitalizado.*

<b>Espesor medio (mm)</b>	<b>Desviación típica (mm)</b>	<b>Ancho (mm)</b>	<b>Alto (mm)</b>	<b>Área (mm)</b>
0,731	0,048	26,541	26,541	709,308

En base al resultado de espesor medio determinado en el digitalizado para la pieza 23 y las mediciones realizadas con micrómetro en los cinco puntos anteriormente indicados, se estableció un porcentaje de distribución de espesor en el que el 60% correspondía a las medidas tomadas en las esquinas (un 15% para cada una) y el 40% al espesor en el punto central. Se aplicó este criterio a fin de estimar su espesor medio de todas las probetas a partir de las cinco mediciones realizadas con el micrómetro.

### 3.4.3. Resultados y discusión

Durante la realización de los ensayos de electrodeposición se pudo constatar visualmente el efecto de nivelación en la zona de los bordes de las electroformas provocado por la presencia de los aditivos. Este efecto se traduce en una disminución y uniformidad del tamaño de los nódulos a lo largo del borde, tal como puede apreciarse claramente en las imágenes de la Figura 3.18.



*Figura 3.18. Efecto de borde en las electroformas obtenidas (a) sin aditivos (b) en presencia de 0,5 g/L de sacarina y 200 mg/L de BD.*

Seguidamente se analizan los resultados del efecto de los aditivos sobre el crecimiento de borde, definido como el porcentaje de la masa de los bordes respecto a la masa total de las probetas. En las electroformas depositadas en baño sin aditivos el crecimiento de borde medio fue de un 44% y corresponde al primer punto de las gráficas mostradas a continuación. El gráfico de la Figura 3.19 muestra que el aumento de la concentración de los dos nivelantes tiene una incidencia poco significativa sobre el crecimiento de borde, tal como corrobora el análisis estadístico. El efecto de la cumarina es ligeramente mejor que el de BD, alcanzando un mínimo del 32% a 200 mg/L.



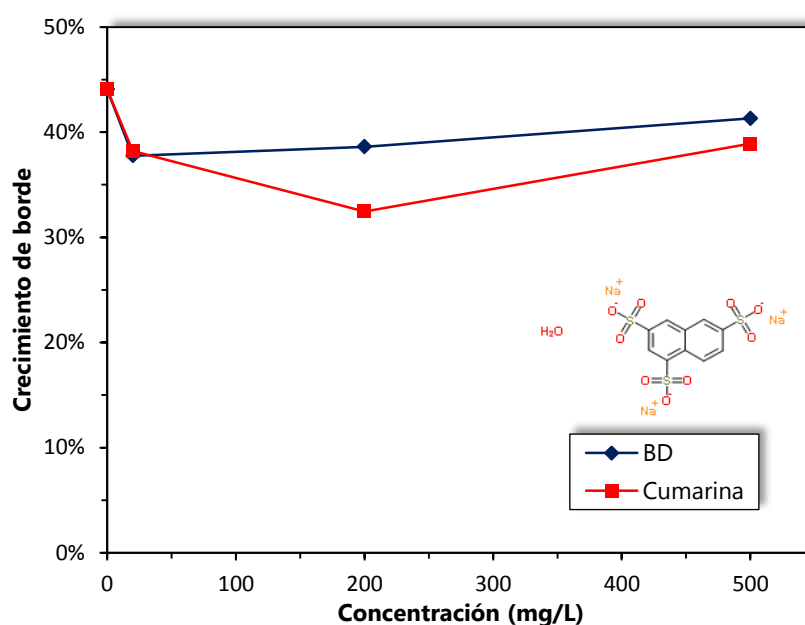


Figura 3.19. Crecimiento de borde en función de la concentración de BD y cumarina en electrolito con 2 g/L de NTS.

Los efectos de la concentración de los abrillantadores aparecen en las Figura 3.20 y 3.21. En la primera de ellas se combinaron con BD y se aprecia que la tendencia general es la reducción del efecto de borde en primera instancia y una estabilización a medida que aumentan las concentraciones. El p-TSA y el NTS dan los mejores resultados, con una reducción de hasta un 14%, aunque en el caso del segundo este mínimo no se alcanza hasta los 4 g/L. Por su parte, con la sacarina la reducción del porcentaje de masa de los bordes se estabiliza en un 10%.

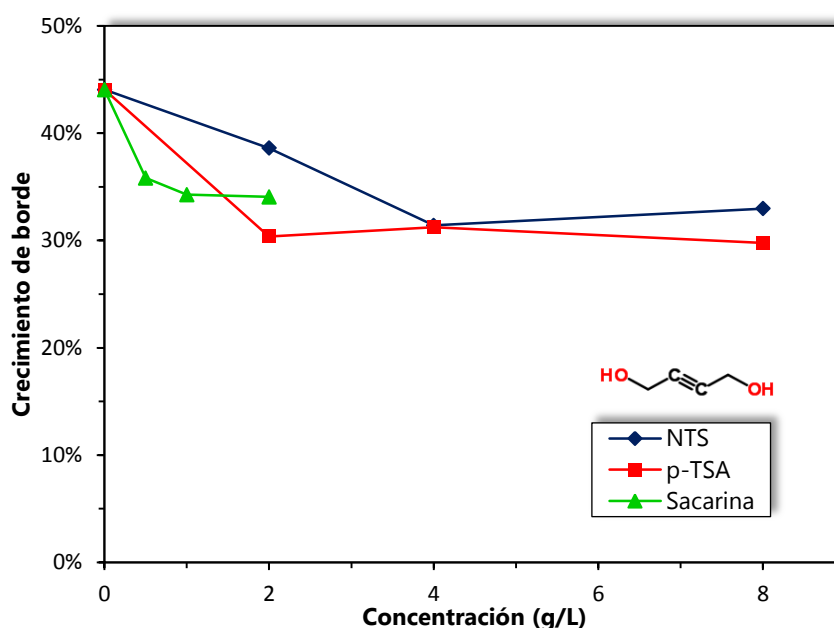


Figura 3.20. Efecto de la concentración de abrillantadores sobre el crecimiento de borde en presencia de BD (200 mg/L).

La influencia de los abrillantadores en el crecimiento de borde en presencia de cumarina (Figura 3.21) es similar a la mostrado con BD salvo en el caso de la sacarina. El efecto sinérgico de ésta y la cumarina ofrece resultados equiparables a los de los otros dos abrillantadores, esto es, una reducción de bordes entorno al 11-13%.

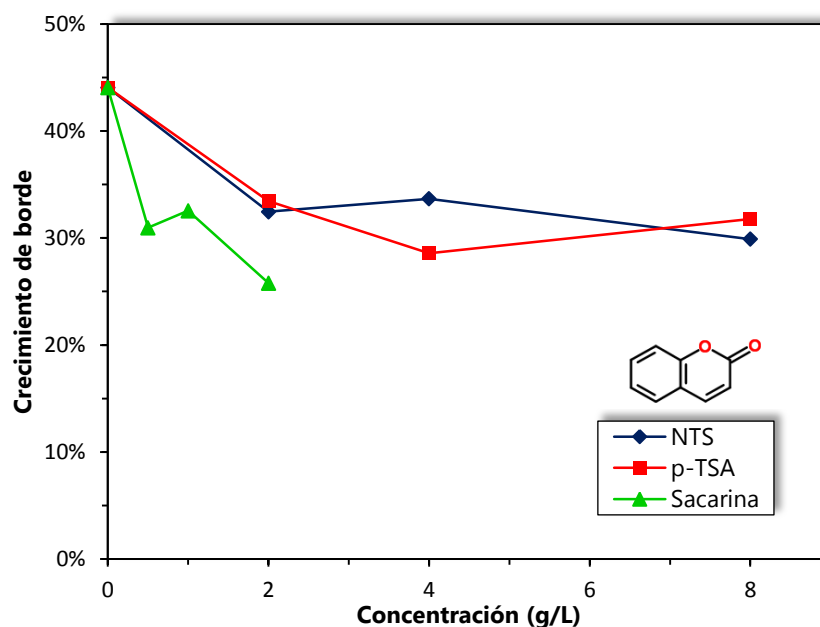


Figura 3.21. Efecto de la concentración de abrillantadores sobre el crecimiento de borde en presencia de cumarina (200 mg/L).

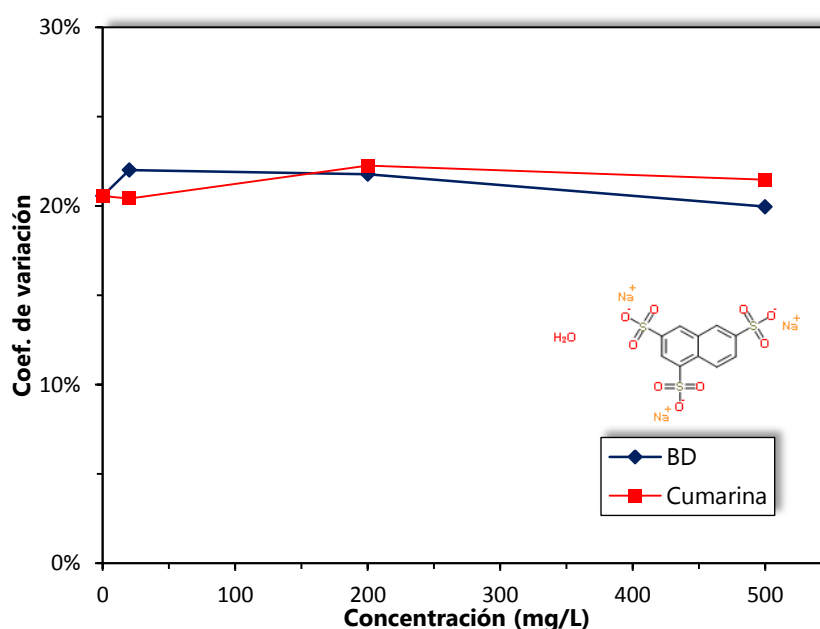


Figura 3.22. Uniformidad de espesor en función de la concentración de BD y cumarina en electrolito con 2 g/L de NTS.

La evolución del coeficiente de variación (Figura 3.22), que es inversamente proporcional a la uniformidad de espesor, en función de la concentración los nivelantes indica que la incidencia no es significativa. Este análisis concuerda con el realizado para el

crecimiento de borde, lo que permite afirmar, contrastado con la observación visual de las probetas de los ensayos preliminares, que el aumento de concentración de los nivelantes mejora el brillo y la textura superficial, pero no produce efectos significativos en la distribución de los depósitos.

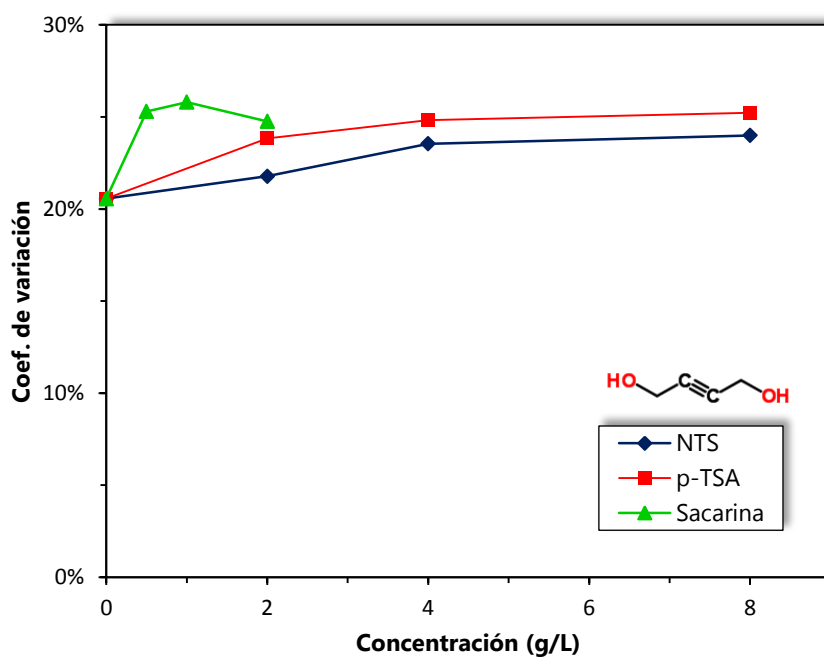


Figura 3.23. Efecto de la concentración de abrillantadores sobre la uniformidad de espesor en presencia de BD (200 mg/L).

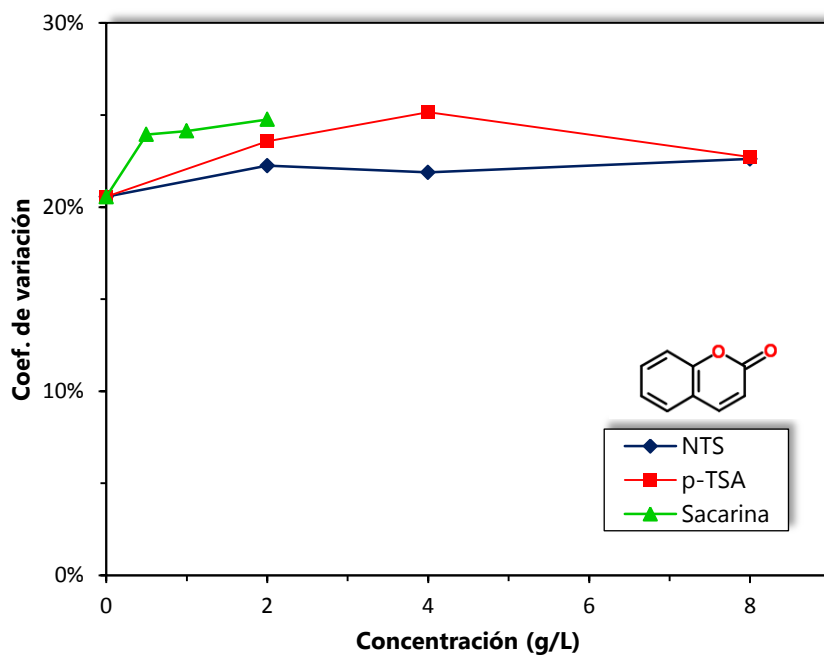


Figura 3.24. Efecto de la concentración de abrillantadores sobre la uniformidad de espesor en presencia de cumarina (200 mg/L).

La media del coeficiente de variación en las probetas obtenidas en baño sin aditivos es de un 21%. La presencia de aditivos tiende a aumentar ligeramente este coeficiente, es decir que empeora levemente la uniformidad de espesor, según se desprende de los gráficos mostrados en las Figura 3.23Figura 3.24. Este fenómeno puede explicarse por el efecto de nivelación de los bordes comentado con anterioridad, lo que hace que el salto en términos de espesores entre la zona de bordes y la adyacente sea más suave. Esto implica el aumento del espesor medido en los cuatro puntos de las esquinas y por consiguiente el aumento de la desviación típica de la muestra.

Al mismo tiempo, se comprueba que el espesor en el punto central también se ve incrementado, tal como se muestra en la siguiente gráfica. En ella se representa, empleando la cumarina como nivelante, la relación entre la masa calculada como si la electroforma tuviera espesor uniforme e igual al medido en el punto central y la masa real. Para un baño sin aditivos dicha relación alcanza el 41% y la adición de todas las combinaciones de aditivos provoca que ascienda hasta valores comprendidos entre el 48% y 50%.

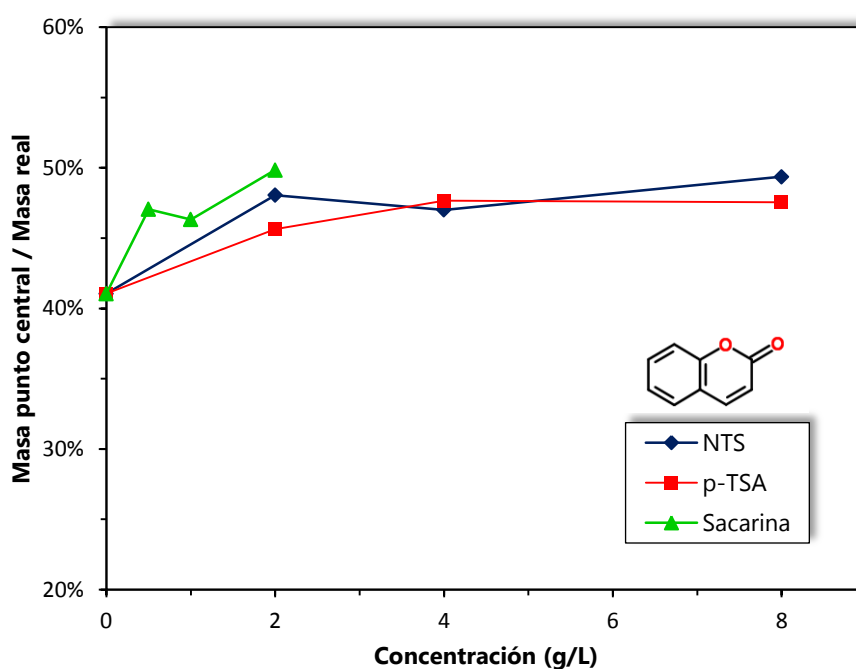


Figura 3.25. Efecto de la concentración de abrillantadores sobre el espesor en el punto central en presencia de cumarina (200 mg/L).

### 3.4.4. Conclusiones

A la vista de los resultados la presencia de todas las combinaciones de aditivos producen un decrecimiento (entorno al 10-13 %) de la relación de la masa de los bordes respecto a la masa total respecto a las electroformas obtenidas en un electrolito libre de

aditivos. El efecto sinérgico de los dos nivelantes con NTS y p-TSA es muy similar en cuanto a reducción del crecimiento de borde, mientras que en el caso de la sacarina, su combinación con cumarina ofrece los mejores resultados.

La uniformidad de la distribución de espesores se ve ligeramente empeorada por el efecto de nivelación de los bordes provocada por la presencia de los aditivos, sin embargo este efecto se ve compensado por el crecimiento del espesor en el punto central, que es el punto de menor espesor. Esto podría implicar una reducción de tiempo de fabricación de las electroformas cuya aplicación requiere asegurar un espesor mínimo en toda su superficie. Sin embargo, no se puede asegurar que esta reducción de tiempo sea significativa en todos los casos dado que la distribución de espesores depende en gran medida de la geometría del modelo.

### **3.5. Dureza**

#### **3.5.1. Introducción**

Una buena parte de los trabajos de investigación orientados al estudio y mejora de las propiedades mecánicas de los electrodepositos metálicos han estado focalizados en la dureza. En el caso específico del electroconformado de níquel, para muchas aplicaciones la dureza de las cáscaras obtenidas en soluciones de sulfamato de níquel convencional son satisfactorias, sin embargo no es así para ciertas aplicaciones. Entre éstas últimas, un ejemplo característico es la fabricación rápida de moldes y matrices que, en general, requieren una dureza superior a los 350 HV [32] mientras que los valores de dureza en baños de sulfamato en condiciones operativas normales no superan los 230 HV [20].

Es bien conocido, y existen numerosas referencias al respecto tal como se mostró en el capítulo 2, que la microdureza de los electrodepositos de níquel se ve fuertemente influenciada por la presencia de aditivos orgánicos [15], [126], [138] y que la causa de este efecto está relacionado con la reducción del tamaño de grano y la degradación en el proceso de cristalización [127], [139]. También existen referencias recientes que demuestran que la combinación de corriente pulsante o corriente pulsante inversa con aditivos orgánicos [46] y codeposición de partículas [140] logran mejoras significativas en la dureza de los depósitos. Sin embargo, la gran mayoría de dichos trabajos se centran en aplicaciones de recubrimiento, depósitos de pequeño espesor obtenidos en soluciones Watts.

En el estudio presentado en esta sección se analiza el efecto individual y sinérgico de los aditivos seleccionados sobre la microdureza medida en la cara interna de las electroformas, esto es, la estaba en contacto con el modelo durante la electrodeposición.

### **3.5.2. Métodos y materiales**

La medición de la microdureza se efectuó por medio un indentador piramidal según el método Vickers. Los ensayos se llevaron a cabo con un microdurómetro modelo Micromet 5124VD de la firma Buehler. Se realizaron cinco indentaciones en la cara interna de cada una de dos réplicas aplicando una carga de 100 gramos durante 15 segundos [20], [56]. Los valores representados en el apartado de resultados corresponden a la media aritmética de las diez mediciones realizadas para cada ensayo.

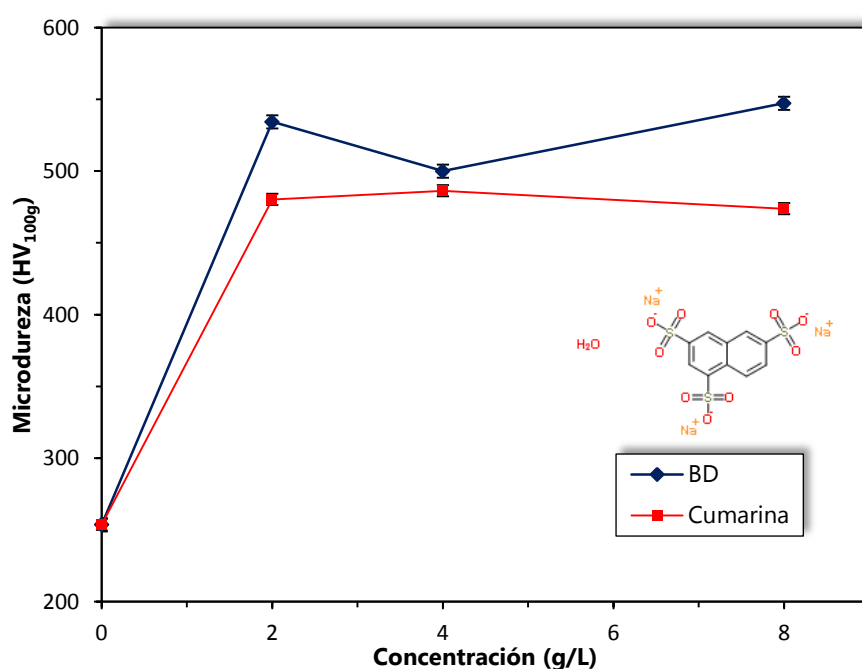
El procedimiento seguido para la determinación de la microdureza de las electroformas comenzó con la fase de preparación de las probetas. La primera operación que se realizó fue un corte con cizalla de los bordes de cada una de las muestras con el objeto de lograr un buen apoyo durante la medición. Con el mismo fin, se pulió con disco abrasivo la cara exterior de las electroformas, eliminando rugosidades y protuberancias que dificultaran la estabilidad de la sujeción en el microdurómetro, lo que produciría medidas distorsionadas.

### **3.5.3. Resultados y discusión**

A continuación se muestran y analizan los resultados obtenidos en términos de microdureza. Las Figura 3.26Figura 3.27 Figura 3.28 muestran las gráficas que representan la influencia sobre la microdureza de la concentración de cada uno de los tres abrillantadores ensayados, en combinación con los dos nivelantes a una concentración de 200 mg/L. El primer punto con 254 HV representa el valor de dureza del testigo depositado en un baño sin aditivos, una cifra ligeramente superior a las típicas aparecidas en las referencias empleando baños de sulfamato con las mismas condiciones operativas [134], que oscilan entre 170 y 230 HV. Como puede apreciarse, en todas las mezclas de aditivos los resultados indican, en concordancia con Watson [32], que la microdureza aumenta rápidamente con una pequeña concentración de los agentes aditivos y que, a partir de ahí, el incremento de la concentración de los mismos produce un efecto menos significativo, manteniéndose constante en muchos casos. Este fenómeno podría ser atribuido a la nivelación del aumento de potencial catódico [141] y/o a la saturación de las localizaciones para adsorción en la superficie del cátodo debida al incremento de la concentración de aditivo [142].

La Figura 3.26 muestra el gráfico que representa la variación de la microdureza en función de la concentración de NTS en presencia de 200 mg/L de BD. El máximo valor de dureza es de 547 HV y se obtiene para una concentración de 8 g/L de NTS. Este valor es superior a los 500 HV obtenidos por Watson [32] para una concentración de 7,5 g/L a 4 A/dm<sup>2</sup> en un electrolito de composición muy similar y a los publicados por Rasmussen et

al. [138] que obtuvieron 450 HV con una concentración de 4 g/L de NTS a 4 A/dm<sup>2</sup> y un máximo de 500 HV con 20 g/L. Esta diferencia positiva se justificaría teniendo en cuenta el efecto sinérgico generado al añadir el aditivo nivelante. Para 2 g/L la dureza alcanza los 534 HV, apenas un 2% inferior a la máxima, mientras que para 4 g/L disminuye entorno al 6%. Respecto a la combinación con cumarina, el análisis estadístico muestra que, con un 95% de confianza, no existen diferencias significativas entre las medias de valores para concentraciones de 2 y 4 g/L. Al aumentar la concentración a 8 g/L, cae ligeramente hasta los 474 HV. Comparando los valores máximos obtenidos con ambos nivelantes, se advierte que con BD se consigue una dureza un 12,5% mayor que la cumarina.



*Figura 3.26. Efecto de la concentración del NTS sobre la microdureza de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.*

En el caso del p-TSA (Figura 3.27) se aprecia que la respuesta de la dureza a la concentración del aditivo es más progresiva que con los otros dos abrillantadores. Este efecto es especialmente marcado en la combinación con cumarina, mostrando una relación prácticamente lineal hasta los 4 g/L, en los que se alcanza un máximo de 438 HV que se mantiene constante al aumentar la concentración hasta 8 g/L. El máximo valor es 490 HV, en presencia de BD. La diferencia respecto al valor máximo de las probetas depositadas en presencia de cumarina es de un 11,9%.

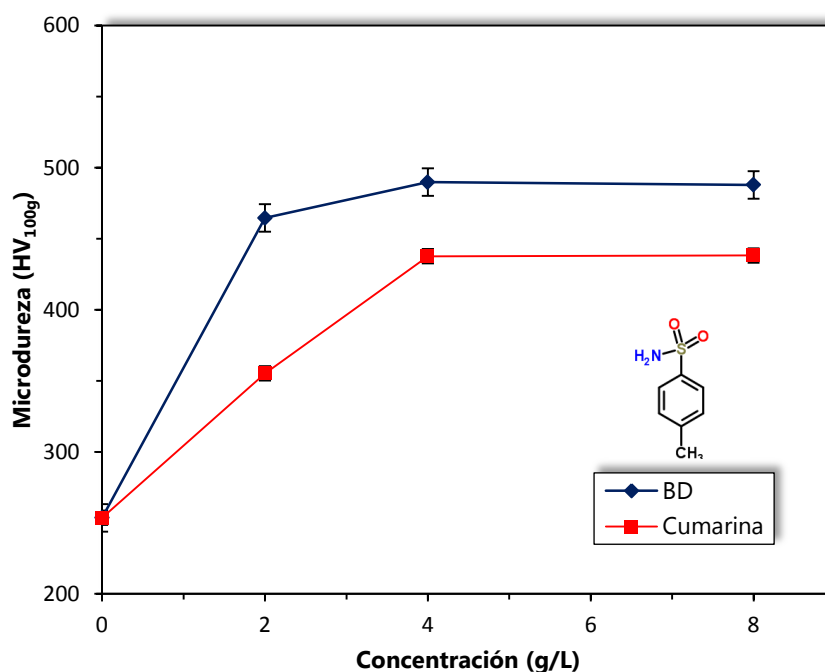


Figura 3.27. Efecto de la concentración de *p*-TSA sobre la microdureza de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.

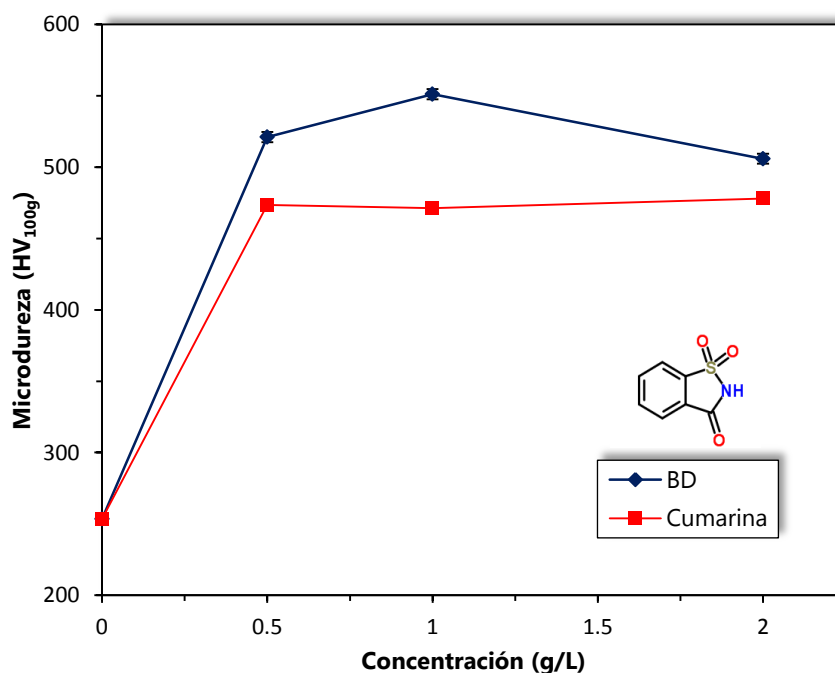


Figura 3.28. Efecto de la concentración de la Sacarina sobre la microdureza de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.

La variación de la microdureza de las electroformas en función de la concentración de sacarina es similar a la anteriormente analizada con el NTS. Tal como se aprecia en la Figura 3.28, en combinación con cada uno de los dos nivelantes, con la concentración más baja (0,5 g/L) se produce un gran incremento en la dureza y posteriormente, los cambios son menos significativos. En el caso de la mezcla con cumarina, el estudio estadístico



demuestra que no hay diferencias significativas entre las durezas medidas para las tres concentraciones ensayadas (471-478 HV). Por su parte, en presencia de BD se observa un máximo de 551 HV para una concentración de sacarina de 4 g/L. Esto supone un incremento de un 16,2% respecto al valor constante indicado para la cumarina. Se trata de un valor superior al máximo publicado por Watson [32] (530 HV) en un baño de sulfamato con sacarina, sin nivelantes y con una densidad de corriente 10 A/dm<sup>2</sup>.

En las Figura 3.29Figura 3.30 se presentan los gráficos anteriormente analizados, pero agrupando los resultados de los tres abrillantadores combinados con un mismo aditivo nivelante, lo que permite comparar con mayor claridad el efecto de los abrillantadores sobre la microdureza de los depósitos. La primera conclusión que puede extraerse del análisis de ambos gráficos es que los valores de dureza alcanzados en presencia de p-TSA, con ambos nivelantes, son menores que con NTS y sacarina. Como dato interesante, destaca que la dureza con p-TSA y BD está en el mismo orden que con sacarina o NTS combinado con cumarina, entre 475-485 HV. El máximo absoluto asciende a 551 HV con la mezcla de 0,5 g/L de sacarina y 200 mg/L de BD. Le sigue muy de cerca el obtenido con de 8 g/L de NTS y BD (547 HV).

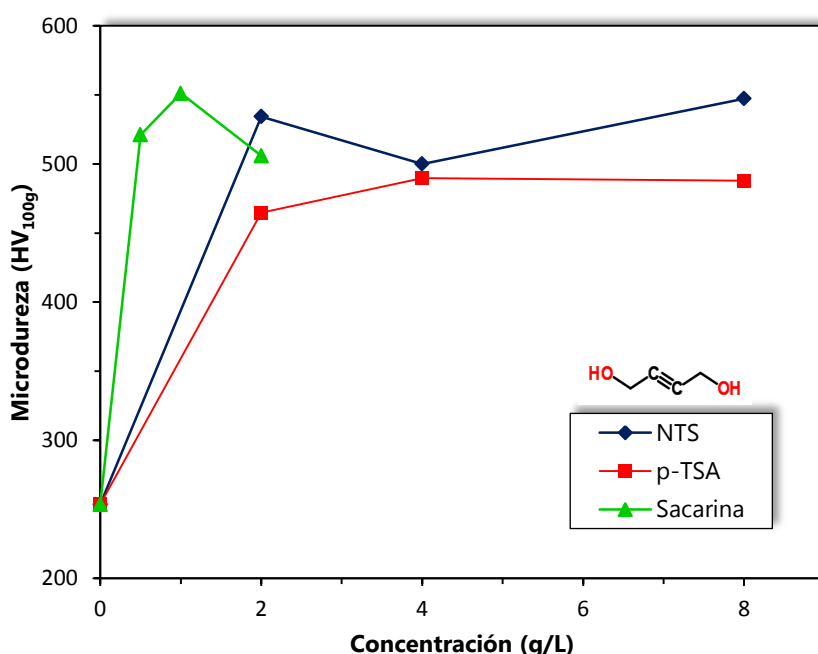


Figura 3.29. Variación de de la la microdureza en función de la concentración de los abrillantadores combinados con BD (200 mg/L).

Entre las numerosas referencias consultadas solo tres publican valores de microdureza en electrodepositos de níquel comparables a éstos. La primera es el trabajo de Shao et al. [80] con corriente pulsante inversa en electrolitos de sulfamato en el que se superan ligeramente los 550 HV para densidades de corriente pico positivas por encima de 15

A/dm<sup>2</sup>. La segunda referencia es la investigación realizada por Xuetao et al. [61] en la que también se superan los 550 HV en depósitos obtenidos en baño Watts con 3 g/L de sacarina y corriente pulsante. Por último cabe citar el artículo de Monzón et al. [143] en el que con un baño electrolítico de idéntica composición al empleado en el presente trabajo se alcanzaron valores cercanos a los 560 HV para la misma densidad de corriente y usando el aditivo comercial Allbrite SLA (30 cc/L), un derivado de toluensulfonamida.

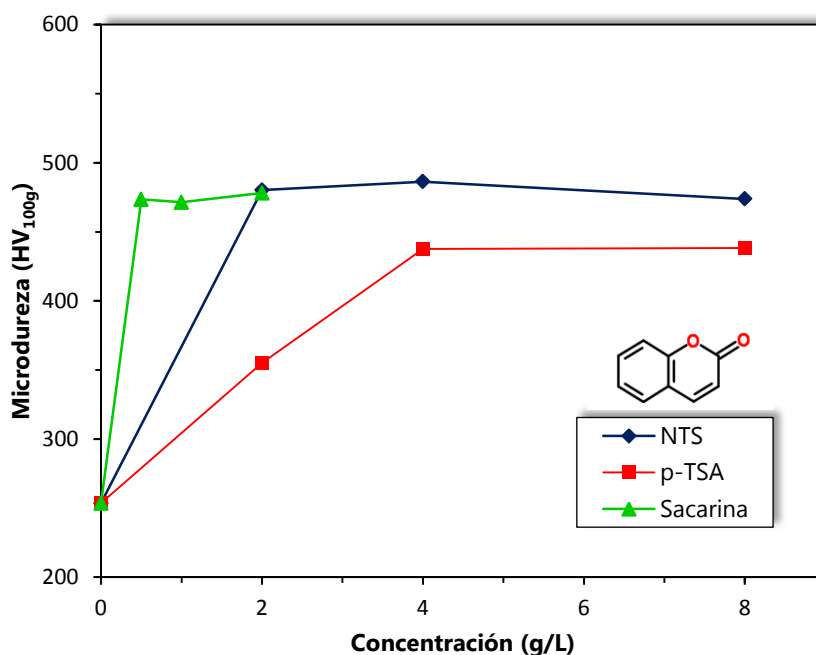
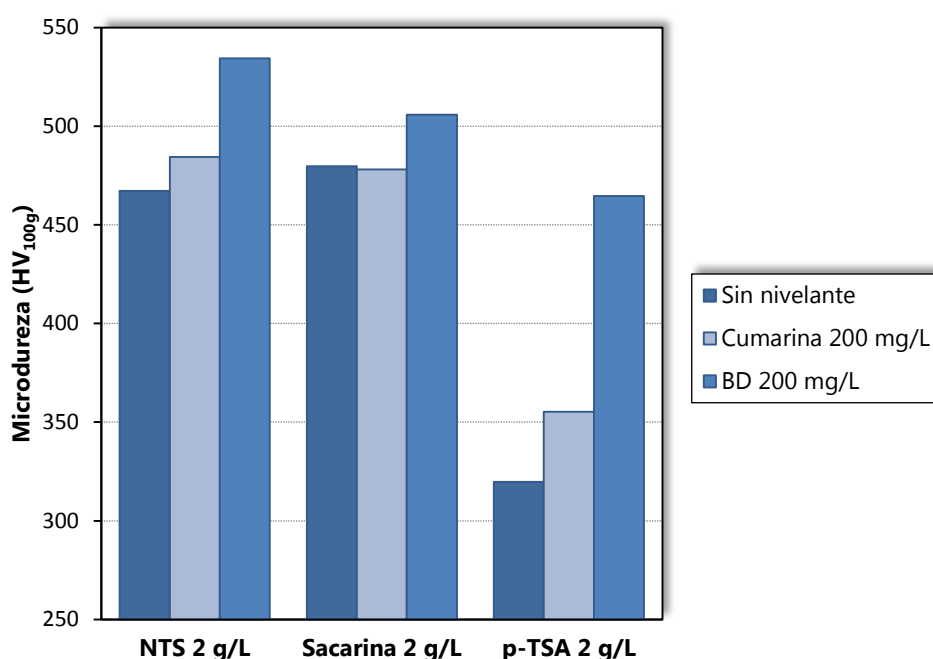


Figura 3.30. Variación de la microdureza en función de la concentración de los abrillantadores combinados con Cumarina (200 mg/L).

En la Figura 3.31 se resume en un gráfico comparativo el efecto sinérgico de los abrillantadores (en concentración constante de 2 g/L) y nivelantes objeto de estudio. Si se comparan primeramente los resultados para cada abrillantador sin nivelantes se concluye que la sacarina con 480 HV es el aditivo que da mejor resultado en términos de dureza. Le sigue de cerca el NTS con 467 HV y en último lugar, con una diferencia notable respecto a los dos anteriores, estaría el p-TSA (320 HV). En el caso de la sacarina se advierte que la adición de cumarina no tiene efectos relevantes sobre la dureza (478 HV), mientras que al añadir BD aumenta hasta los 506 HV, un incremento del 5,4%. En referencia al NTS, el efecto sinérgico con la cumarina supone un 3,6% de aumento de la dureza y con BD un 14,3%, un valor muy destacado y que da lugar al máximo absoluto de 534 HV. El efecto sinérgico más potente se produjo al combinar p-TSA con BD, logrando un aumento de microdureza del 45%, aunque en términos absolutos los 465 HV pierden la comparativa con el resto de abrillantadores.



*Figura 3.31. Comparativa del efecto sinérgico de abrillantadores y nivelantes sobre la microdureza de las electroformas de níquel.*

### 3.5.4. Conclusiones

La microdureza de las electroformas de níquel se ve fuertemente afectada por la presencia en la solución electrolítica de todas las combinaciones de aditivos orgánicos. Entre los tres niveles de concentración para los aditivos abrillantadores planteados en la investigación, el nivel más bajo provoca grandes aumentos de dureza y para los dos siguientes se estabiliza dicha tendencia, mostrando diferencias poco significativas.

Los valores máximos son muy similares para la sacarina y el NTS, alcanzando los 550 HV en combinación con BD, más del doble de los 254 HV obtenidos en ausencia de aditivos. El efecto sinérgico del BD es superior al de la cumarina para los tres abrillantadores y es particularmente relevante en la mezcla con p-TSA, a pesar de lo cual dicho abrillantador presenta valores de microdureza notablemente inferiores que la sacarina y el NTS.

## 3.6. Tensiones internas

### 3.6.1. Introducción

El término tensiones internas hace referencia a las fuerzas creadas en el interior del depósito como resultado del proceso de electrocristalización, así que aspectos tales como el tamaño, la distribución y orientación de los granos tiene una estrecha relación con la misma [144]. Otro factor importante en la generación de tensiones internas es la

codeposición de impurezas tales como hidrógeno, azufre y otros elementos [145]. El control de las tensiones internas, tanto de tracción como de compresión, es especialmente crítico en el electroconformado, en comparación al resto de procesos de electrodeposición [9]. Ello se debe a la necesidad de conseguir que la adhesión entre el modelo y el material depositado sea mínima, ya que deben separarse una vez haya concluido el proceso de formación. Por tanto, estas tensiones deben mantenerse lo más bajas posible. Niveles moderados de tensiones internas (48-69 MPa) pueden causar distorsiones geométricas, pérdida de la fidelidad de la reproducción y generar dificultades añadidas en la separación del modelo tras el conformado [146]. En casos más severos los niveles de tensiones pueden producir la separación prematura del modelo y deformaciones graves que conducen a la pérdida de la electroforma e incluso el modelo, y en casos extremos pueden aparecer grietas y fracturas en la cáscara.

Las tensiones internas están influenciadas por el tipo de solución electrolítica a emplear. De entre todas las opciones para la deposición de níquel, los baños de sulfamato sin cloruros son los que presentan los depósitos con menores tensiones internas. Los depósitos obtenidos a partir de soluciones de sulfamato presentan valores bajos de tensiones internas de tracción, en el rango de 0 a 55 MPa [147]. La presencia del cloruro de níquel hace que las tensiones se acerquen al límite superior de dicho intervalo. En cambio, es conocido que las tensiones internas de compresión están relacionadas con la codeposición de azufre, por lo que son típicas en electroformas depositadas en soluciones con aditivos orgánicos que contienen dicho elemento [32][148][39][38], como es el caso de los abrillantadores primarios estudiados en el presente trabajo. Por su parte las investigaciones con nivelantes demuestran que su presencia tiende a causar tensiones internas de tracción [134], así que es de esperar que los resultados que se produzcan de la combinación de ambos tipos de aditivos muestren la compensación de ambos efectos.

El objetivo de esta fase del trabajo es el estudio de la influencia de la presencia de aditivos orgánicos y su interacción sobre las tensiones internas generadas en los depósitos durante la electrodeposición, así como la determinación de las combinaciones y concentraciones que generen tensiones más próximas a cero.

### **3.6.2. Métodos y materiales**

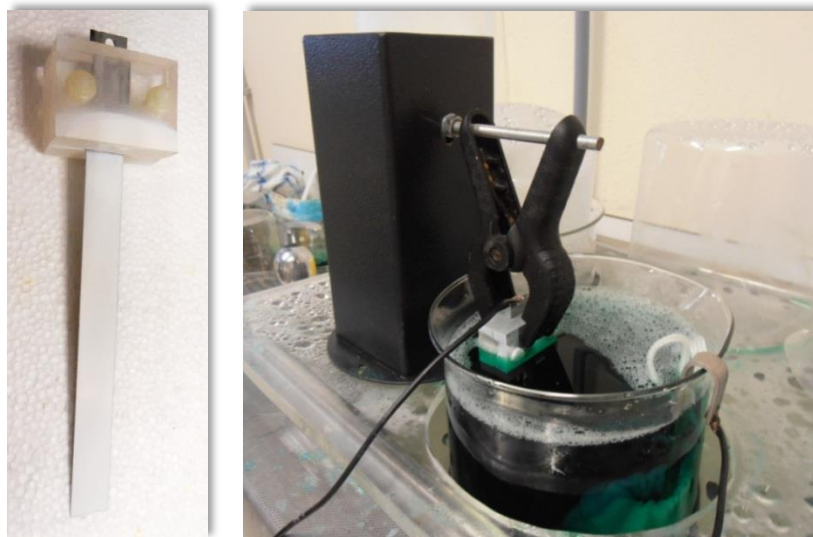
El método seguido para la determinación de las tensiones internas en los electrodepuestos es el de la banda elástica (del inglés "*bent strip*"), desarrollado por Stoney [146]. Este método es uno de los más utilizados para determinar el estado tensional en electrodepuestos debido a su simplicidad y facilidad de aplicación, que permite realizar una medición rápida, fiable y realizada en el propio tanque de operación

[149]. Consiste en la electrodeposición del metal sobre una cara de una banda delgada de un metal base hasta obtener el espesor deseado medición del radio de curvatura obtenido en la banda debido el esfuerzo generado por a las tensiones internas del depósito. El valor de la tensión se calcula a partir del radio de curvatura  $R$  mediante de ecuación de Stoney [150]:

$$\sigma_f = \frac{1}{6R} \frac{E_s t_s^2}{(1-\nu_s) t_d} \quad (1)$$

donde  $E_s$  y  $\nu_s$  son respectivamente el módulo de Young y el módulo de Poisson del material del sustrato, mientras que  $t_s$  y  $t_d$  representan el espesor del sustrato y del depósito respectivamente. La hipótesis de partida es que el espesor de depósito es muy inferior al del sustrato y de acuerdo con el trabajo publicado por Clyne [151] los resultados sólo pueden considerarse con un precisión fiable cuando la relación entre ambos espesores es el menor del 5%.

En el desarrollo experimental los testigos fueron bandas flexibles de acero inoxidable con dimensiones de 120x13x0,3 mm en las que se fijaba uno de los extremos a modo forma de viga en voladizo. La electrodeposición se realizó por una de las caras, manteniéndose la otra aislada mediante pintura acrílica. Las condiciones de electrodeposición las mismas que las indicadas en los ensayos anteriores (ver Tabla 3.2), excepto el tiempo que se redujo a 4 minutos para lograr un espesor teórico de 3  $\mu\text{m}$  (un 1% del espesor del sustrato). Se realizó una réplica de cada ensayo.



*Figura 3.32. (a) Testigo para determinación de tensiones internas  
(b) Disposición en el equipo de ensayos de electroconformado.*

Puesto que los testigos tenían una curvatura inicial, se calculó el diferencial de curvatura provocado las tensiones a partir de los datos de la determinación del perfil

dimensional de los mismos antes y después de la electrodeposición. La medición se realizó mediante un proyector de perfiles y se tomaron diez puntos a una equidistancia de 10 mm. El valor de la curvatura en cada caso se calculó sobre la ecuación de ajuste obtenida por regresión cuadrática del conjunto de puntos. Además, el espesor medio depositado por diferencia de masas de los especímenes medidos con una balanza electrónica. La media aritmética de dicho espesor fue 5  $\mu\text{m}$ , ligeramente superior a la teórica, pero por debajo del 5% del espesor de sustrato establecido por Clyne.

### 3.6.3. Resultados y discusión

Las tensiones internas obtenidas en un baño sin presencia de aditivos orgánicos son de tracción, con un valor de 37,9 MPa, que es el que aparece como primer punto en los gráficos de las Figura 3.33, Figura 3.34 y Figura 3.35. Este valor está dentro del intervalo típico consultado en la literatura para soluciones de sulfamato convencional con cloruro de níquel, aunque es ligeramente inferior a los 53 MPa publicados por Watson [152], lo cual puede justificarse por la mayor concentración de cloruro (30 g/L).

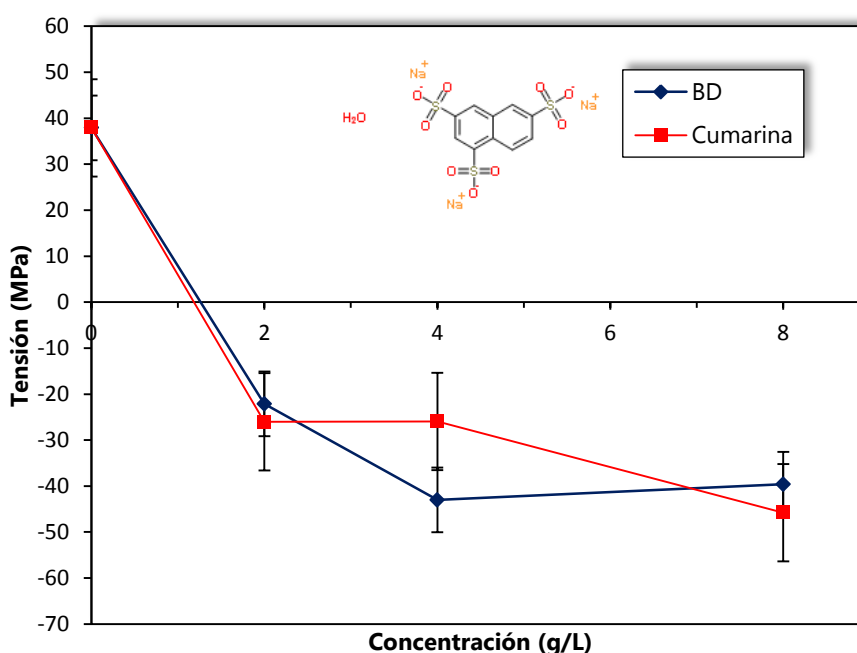
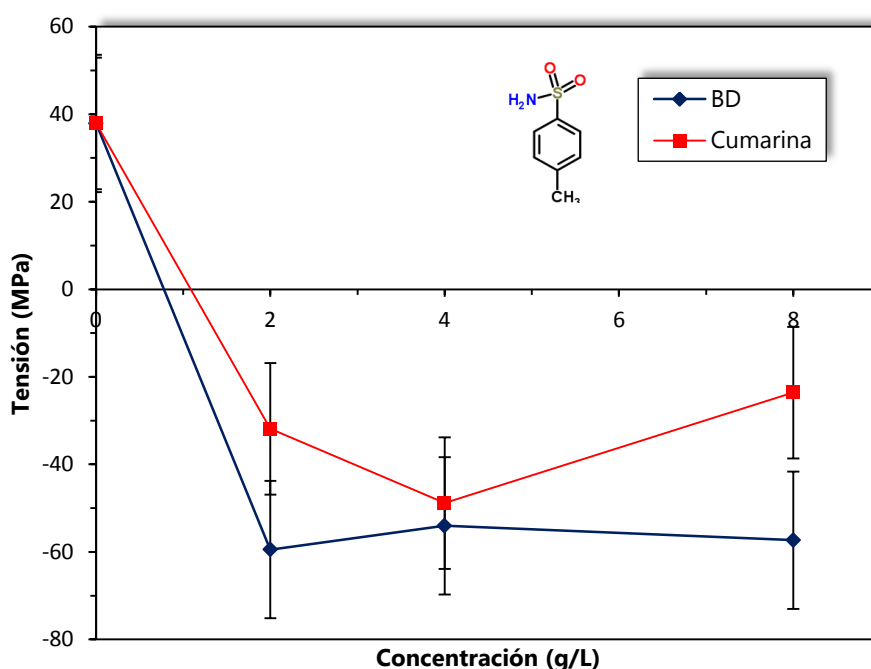


Figura 3.33. Efecto de la concentración de NTS sobre las tensiones internas de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.

De una manera general puede decirse que los resultados muestran que el efecto de la incorporación de la concentración más baja de todas las combinaciones de aditivos provoca un cambio brusco en las tensiones hacia la zona de compresión. La Figura 3.33 muestra el gráfico que representa la variación de tensiones internas frente a la concentración de NTS en combinación con 200 mg/L de BD y cumarina respectivamente.

La tendencia observada en ambos casos es que las tensiones se hacen más compresivas a medida que aumenta la concentración de NTS, independientemente del nivelante con el que se combine, con una caída entre 2 y 8 g/L entorno al 75-79%. Sin embargo, se observa una diferencia de tendencia debida a la interacción de ambos nivelante. Mientras que con BD las tensiones se tienden a estabilizarse en unos -40 MPa a medida que aumenta la concentración de NTS, en el caso de la cumarina se estabiliza en -26 MPa al variar de 2 a 4 g/L de NTS y al aumentar hasta los 8 g/L vuelve a descender hasta los -46 MPa.



*Figura 3.34. Efecto de la concentración de p-TSA sobre las tensiones internas de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.*

El efecto sinérgico sobre las tensiones internas de los nivelantes estudiados con el p-TSA presenta importantes diferencias con respecto al NTS, como puede apreciarse en el gráfico de la Figura 3.34. Aunque es cierto que en la combinación con BD se observa de nuevo una tendencia a mantenerse constantes independientemente de la concentración, en esta ocasión se estabilizan entre los -55 y -60 MPa, un 34% más compresivas que con NTS. A una concentración de 2 g/L la interacción con la cumarina da como resultado un valor de tensiones similar que el NTS (-32 MPa). En cambio desciende hasta un mínimo de -49 MPa a los 4 g/L para volver a subir al aumentar la concentración. Así pues, de manera general, puede decirse que las tensiones con p-TSA son más compresivas que con NTS y que la interacción con BD es más estable que con cumarina.

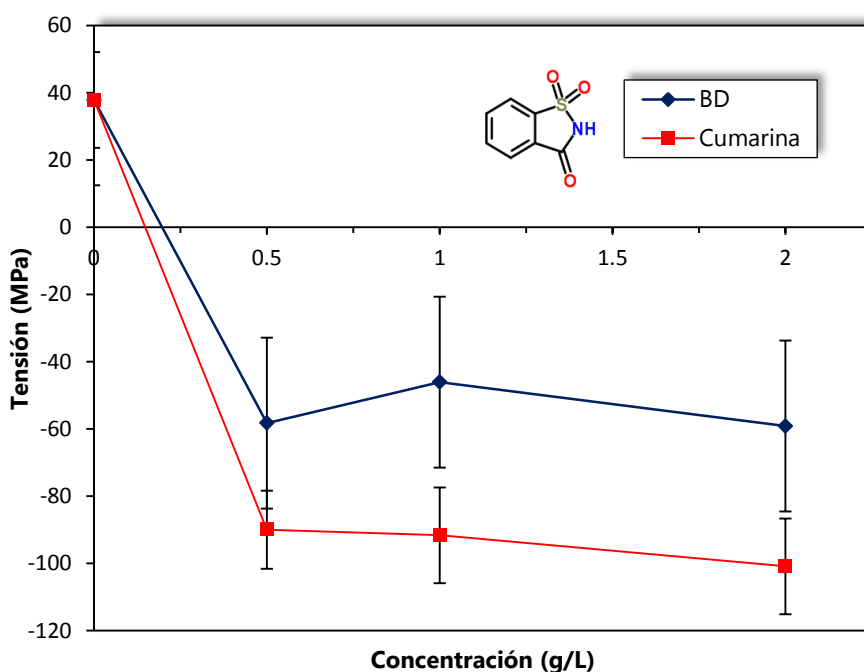


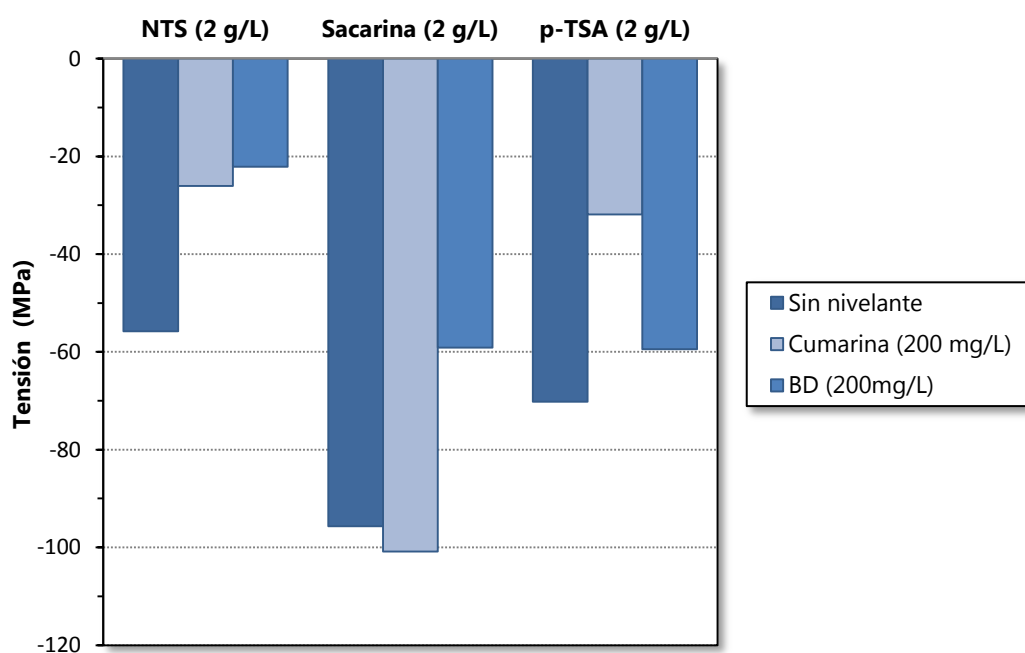
Figura 3.35. Efecto de la concentración de la sacarina sobre las tensiones internas de las electroformas en presencia de 200 mg/L de BD y Cumarina.

Los resultados de tensiones internas en función de la concentración de sacarina se muestran en el gráfico de la Figura 3.35. De un análisis general se desprende que las diferencias entre los dos nivelantes son mucho más notables que cuando se mezclaron con los otros dos abrillantadores. Las tensiones son más compresivas especialmente en combinación con la cumarina, en cuyo caso se mantiene en valores bastante estables entre los -90 y -101 MPa, duplicando los resultados alcanzados con el NTS y el p-TSA. La evolución en combinación con BD es ligeramente más variable, alcanzándose el punto mínimo de tensiones (46 MPa) para un concentración de 1 g/L, un valor similar al obtenido con NTS. A 0,5 y 2 g/L, los resultados son casi idénticos y muy próximos a los alcanzados con la combinación de p-TSA y BD.

La Figura 3.36 corresponde al gráfico de columnas que compara los efectos sinérgicos de abrillantadores y nivelantes, manteniendo constante la concentración de los primeros en 2 g/L. Se observa cómo, de acuerdo con Watson [32], en ausencia de nivelantes la sacarina es el reductor de tensiones más potente. En el sentido opuesto, los depósitos obtenidos en presencia de NTS fueron los que mostraron tensiones internas más próximas a cero, alcanzándose un valor mínimo de 22 MPa en combinación con BD. Tal como se esperaba, la tendencia de los nivelantes a generar tensiones de tracción compensó el efecto reductor de los abrillantadores [153]. Este efecto sinérgico de compensación es remarcable en la mezcla de p-TSA y cumarina, provocando una reducción de un 55% en las tensiones, y en las dos combinaciones del NTS, destacando la



reducción de un 60% al añadir 200 mg/L de BD.



*Figura 3.36. Comparativa del efecto sinérgico de abrillantadores y nivelantes sobre las tensiones internas de las electroformas de níquel.*

### 3.6.4. Conclusiones

Las tensiones internas de tracción propias de los baños de sulfamato con cloruro de níquel pasan a ser de compresión debido a la presencia de pequeñas concentraciones de aditivos abrillantadores, sin embargo la combinación con nivelantes compensa este efecto haciendo que las tensiones se aproximen al nivel cero buscado en aplicaciones de electroconformado.

La sacarina se reveló como el reductor de tensiones más potente, alcanzando tensiones de compresión máximas en combinación con cumarina entorno a los 100 MPa. Conviene aclarar que tanto para este abrillantador como para el p-TSA, los resultados de tensiones mostraron una dispersión notablemente superior que en el caso del NTS. Además de por su estabilidad, el NTS destacó por ofrecer los valores de tensiones más próximos a cero. Mostró el mejor resultado de entre todos los ensayos (22 MPa) para una concentración de 2 g/L en combinación con BD (200 mg/L).

### 3.7. Conclusiones generales

En este capítulo se han presentado y analizado los resultados procedentes del estudio experimental del efecto de la presencia de aditivos orgánicos en el baño electrolítico sobre la estructura metalográfica, distribución de espesores, microdureza y tensiones

internas de las electroformas.

Desde un punto de vista general, un análisis comparativo de los efectos en cada una de las propiedades estudiadas permite asegurar que entre los abrillantadores (clase I) investigados el ácido-1,3,6-naftalen trisulfónico (sal de sodio) (NTS) ofrece los mejores resultados en conjunto de estructura metalográfica y dureza, además de tensiones internas más próximas a cero. En concreto, su combinación a una concentración de 2 g/L con 200 mg/L 2-butino-1,4-diol (BD) permite la obtención de electroformas que alcanzan los 534 HV de dureza y tensiones internas de compresión de 22 MPa. Por su parte la sacarina se revela como el abrillantador con efectos sobre la dureza más importante sin ser combinado con ningún nivelante, pero también es el reductor de tensiones más potente, especialmente si es combinado con cumarina como nivelante, mostrando comportamiento muy sensible con respecto a esta propiedad. El p-Toluensulfonamida (p-TSA) es el que peor resultado ofrece en términos de dureza y muestra resultados de tensiones intermedios con BD y bajos (24-32 MPa) si se combina con cumarina.

El crecimiento de borde se ve reducido por la presencia de todas las combinaciones de aditivos, debido al efecto inhibitor que reduce el tamaño de los nódulos y al efecto de nivelación que unifica los nódulos y hace más progresivo el salto entre los mismos y las zonas adyacentes de la electroforma. Este efecto favorece el crecimiento en los puntos más alejados de los bordes, lo cual podría conducir a una reducción los tiempos de fabricación, dependiendo de la geometría de la pieza a fabricar.

Los resultados del estudio de microdureza fueron coherentes con el análisis de estructura metalográfica en la sección transversal, demostrando la estrecha relación entre ambas propiedades. Un análisis conjunto permite afirmar que el efecto inhibitor de la cumarina que causa la reducción del tamaño de grano es menor que el del BD y que el efecto sinérgico de éste último con los abrillantadores favorece la codeposición de los iones azufre y/o carbono, lo que genera la aparición de bandas en la microestructura. Estos factores hacen que se obtenga una mayor microdureza en las electroformas electrodepositadas en electrolitos con presencia de BD.

En referencia a las tensiones, se comprobó el efecto reductor producido por la presencia de los abrillantadores en bajas concentraciones. La presencia de nivelantes tiende a incrementar tensiones hacia la zona de tracción, lo cual puede producir grietas y fracturas si no se controla adecuadamente la concentración de los mismos. En todo caso conviene aclarar que, de cara a una aplicación industrial, los resultados extraídos del estudio de tensiones se valoran fundamentalmente en términos cualitativos y de evolución de las mismas y no tanto en términos cuantitativos, ya que las mediciones se realizaron

con muy bajos espesores de depósito y para una geometría simple. No se puede asegurar que para espesores notablemente mayores y en modelos de geometrías complejas, con aristas y/o zonas que provoquen elevada concentración de líneas de corriente, las tensiones generadas en la electroforma se ajusten a los valores presentados en dicho estudio.

## Capítulo 4

# Efecto de Diferentes Parámetros sobre la Distribución de Espesores y Crecimiento de Borde en las Electroformas

---

### 4.1. Introducción

Como ya se comentó en el Capítulo 2 uno de los principales aspectos a resolver en la electrodeposición de metales en general, y en el electroconformado en particular, es la obtención de espesores uniformes.

La investigación de los efectos de diferentes parámetros operativos sobre la uniformidad de espesor del material depositado, el crecimiento de borde y la relación entre ambas variables, se presenta pues como un tema de relevancia, con el objetivo de encontrar soluciones alternativas a las ya existentes al problema planteado: ánodos auxiliares, escudos o pantallas y cátodos secundarios [21], [26], [93].

Los artículos publicados relacionados específicamente con la investigación propuesta son escasos y, en general, están centrados en procesos de recubrimiento por galvanoplastia con espesores del orden de 50-100 veces menores que en el electroconformado, lo que implica que no da tiempo a la formación de nódulos de tamaño considerable en los bordes o aristas y, por lo tanto, el efecto de este factor tiene menor repercusión.

Las referencias consultadas pueden dividirse en dos grupos, por un lado los que se apoyan en simulaciones numéricas y por otro, las que emplean métodos experimentales. Dentro del primer grupo, en general recurren soluciones basadas en el método de los elementos finitos (FEM). Este es el caso del trabajo realizado por Oh et al. [115] en el que se realizan simulaciones numéricas a partir del modelo basado en la ecuación de Laplace

en electrodeposición de cobre y se estudia el efecto de factores tales como la agitación del electrolito, presencia de un cátodo auxiliar, tamaño del ánodo y distancia entre ánodo y cátodo sobre la uniformidad de espesor. Masuku et al. [154], también para electrodeposición de cobre, realizan ensayos de validación de las distribuciones de espesor obtenidas mediante las simulaciones numéricas y evalúa el efecto de la separación ánodo-cátodo entre 60 y 100 mm. Los espesores obtenidos están dentro del intervalo 10-40  $\mu\text{m}$ . En ambos casos, los modelos no tienen en cuenta la influencia del crecimiento nodular en los bordes.

Entre los estudios basados en desarrollos experimentales, Tan y Lim [116] establecen que una adecuada selección de parámetros como agitación del baño, separación cátodo-ánodo, así como una elevada temperatura y concentración del electrolito contribuyen a alcanzar una distribución de corriente uniforme. Por otra parte, Yang y Kang [113] aplican el método de cátodo secundario con un diseño específico para mejorar la uniformidad de espesor de un molde de níquel electroconformado para el micro-enfriador con 200 mm de ancho y 500 mm de canales profundos.

El objetivo del estudio experimental que se expone a continuación fue investigar el efecto de factores tales como la separación ánodo-cátodo, temperatura del electrolito, concentración de níquel en el baño, densidad de corriente y orientación del cátodo sobre el crecimiento de borde y distribución de espesor sobre un modelo plano de geometría cuadrada. Se prestó especial interés al factor de la orientación del modelo y su interacción con el resto de factores, y se planteó como un estudio preliminar de cara a evaluar un método alternativo y/o complementario a los métodos convencionales existentes para mejorar la uniformidad de espesores en electroconformado, basado en un dispositivo automático de orientación catódica.

## **4.2. Métodos y materiales**

### **4.2.1. Desarrollo experimental**

El planteamiento de la experimentación comenzó con una serie de ensayos preliminares para valorar si la temperatura del baño electrolítico y la separación entre ánodo y cátodo eran factores con efectos significativos como para ser introducidos en la serie de experimentos definitiva. Finalmente se realizó un diseño de experimentos de tres factores: concentración de sulfamato de níquel en el baño, densidad de corriente y ángulo de orientación relativo entre ánodo y cátodo. Los niveles seleccionados para cada factor se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 4.1. Resumen del diseño de experimentos.

Factores	Niveles
Concentración de sulfamato	400 g/L
	600 g/L
Densidad de corriente	2 A/dm <sup>2</sup>
	4 A/dm <sup>2</sup>
	8 A/dm <sup>2</sup>
Orientación catódica	0°
	45°
	90°
Tratamientos	18
Replicaciones	1
<b>Total de ensayos</b>	<b>18</b>

Se seleccionaron las concentraciones de sulfamato de níquel dentro de los rangos típicos recomendados en las referencias y guías [9], [19], [26], [28], [32] consultadas tanto para el baño convencional (400 g/L) como concentrado (600 g/L). En cuanto a los tres niveles de orientación, el ángulo de 0° corresponde a la posición de la cara activa del cátodo paralelo a la cesta anódica.

Una vez finalizado cada ensayo de electrodeposición se siguieron los siguientes pasos para la preparación y medición de la electroforma:

1. Separación del modelo.
2. Determinación de la masa de la misma haciendo uso de una balanza electrónica de precisión *AND GR-200*, con capacidad y resolución de 210 g x 0,1 mg.
3. Medición de espesores haciendo uso de un micrómetro analógico de exteriores de contacto esférico con un rango de mediciones de 0 a 25 mm y una resolución de 0,01 mm. Las mediciones se realizaron en una matriz cuadrada de 25 puntos a una equidistancia de 10 mm.

La masa del crecimiento de borde se calculó como la diferencia de masas entre la total de la electroforma y la de la zona central plana donde se realizaron las 25 mediciones de espesor de cada cara. La masa de la zona central se obtuvo de manera indirecta a partir del espesor medio y considerando un área de 45x45 mm y 8,9 g/cm<sup>3</sup> como peso específico del níquel.

#### 4.2.2. Condiciones operativas

La composición del baño se describe en la Tabla 3.2. La novedad respecto a la empleada en la investigación presentada en el capítulo 3 fue la incorporación de 600 cm<sup>3</sup> de un agente humectante con el propósito de eliminar el riesgo de aparición del efecto de picado en la superficie de las electroformas. Se estableció como condición de partida mantener constante el espesor medio de metal depositado en todos los ensayos para una cantidad de corriente de 12 A·h. Esto implica la selección de tiempos de deposición proporcionales para cada nivel de densidad de corriente. La masa teórica de todos los ensayos fue de 12,5 g, calculada a partir de la Ley de Faraday con una eficiencia del 95%.

El cátodo estaba formado por una chapa de acero inoxidable AISI 316 pegada sobre una pieza de metacrilato. La zona activa era una superficie plana de geometría cuadrada con dimensiones 50x50 mm. Se partió de una geometría simple para facilitar la medición de espesores y el análisis de la distribución. Se optó por cátodos permanentes que fueran de fabricación sencilla y facilitaran la agilidad en el proceso de separación de las probetas y preparación para el siguiente ensayo. En la fase de preparación, se sumergía el conjunto en barniz pelable para posteriormente cortar, por medio de una plantilla, la zona activa de acero inoxidable con las dimensiones mencionadas, quedando el resto aislado.

*Tabla 4.2. Condiciones operativas de los ensayos.*

<b>Composición del electrolito</b>	
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	400/600 g/L
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50 g/L
Agente humectante <i>Elpely 22C</i>	7,5 cm <sup>3</sup> /L
<b>Condiciones de electrodeposición</b>	
pH	4,5
Temperatura	45°C
Densidad de corriente	2/4/8 A/dm <sup>2</sup>
Tiempo de deposición	24/12/6 horas

#### 4.2.3. Equipo de electroconformado

El equipo de electroconformado empleado en los ensayos de validación está compuesto por una zona de deposición, un sistema de filtración del baño electrolítico y una zona de regulación y control. La zona de deposición está constituida básicamente por un tanque de electrólisis con todos los accesorios necesarios para su adecuado funcionamiento y un sistema de conexiones con el resto de las zonas de la instalación. El

tanque rectangular está fabricado en vidrio con unas dimensiones útiles de 290x195x180 mm, (ver Figura 4.) y unos 12 litros de capacidad, atemperado por medio de un baño termostático.

Se emplearon ánodos comerciales de la marca *Inco*, modelo "*S-Rounds Electrolytic Nickel*". Se trata de piezas individuales redondeadas de unos 25 mm de diámetro y 6.5 mm de espesor. Se emplearon un total de 8 unidades por ensayo lo cual supone una relación superficie ánodo/cátodo controlada de 4:1. Los ánodos estaban contenidos en una única cesta de titanio con sección rectangular y unas dimensiones de 170x200x35 mm. La cesta estaba forrada con una bolsa de polipropileno y colgada por medio de dos ganchos a la barra anódica.

El equipo dispone de un sistema de filtración y recirculación del electrolito para mantener en todo momento la homogeneidad del mismo y asegurar la correcta disolución del cloruro de níquel y del ácido bórico. La filtración se realiza mediante filtro de polipropileno modelo MF120 1M – 160/20 con cartucho de 10" y bomba de la marca *Siebec MC10* de arrastre magnético con un caudal teórico de 0,375 m<sup>3</sup>/h.

Por último, la zona de regulación y control tiene como elementos principales un rectificador de regulación continua por volante con una potencia útil de 0,8 kW, tensión de corriente continua de 0-30 V e intensidad máxima de 10 A.

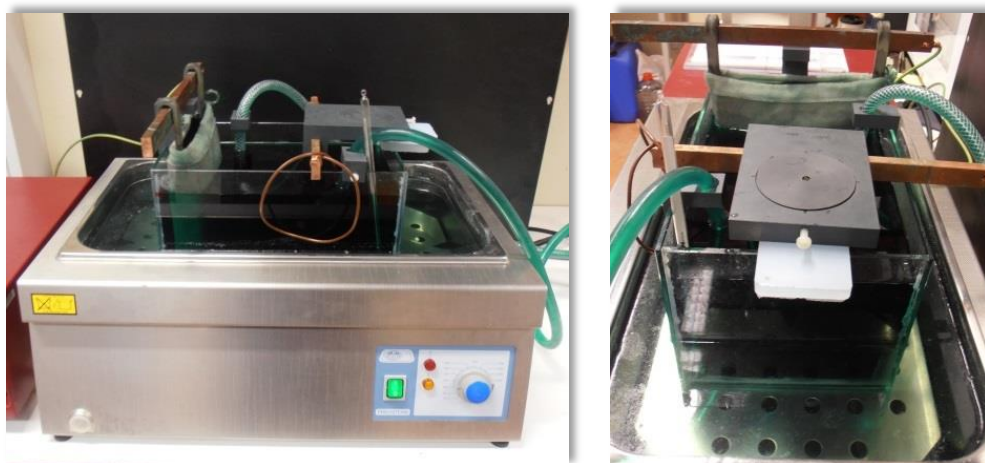


Figura 4.1. Equipo de electroconformado de níquel.

### 4.3. Resultados y discusión

Como norma general, en las electroformas obtenidas en los ensayos se aprecia que el principal defecto y factor de distorsión es la aparición de crecimiento nodular continuo en



el contorno de la misma. Una vez realizadas las mediciones de espesores, se representa la distribución de espesores relativos (relación del espesor en cada punto entre el espesor medio) en forma de mapas de color para facilitar la interpretación y análisis de los efectos producidos por los factores estudiados. En el Anexo I pueden consultarse los mapas de todos los ensayos realizados en esta fase de la investigación.

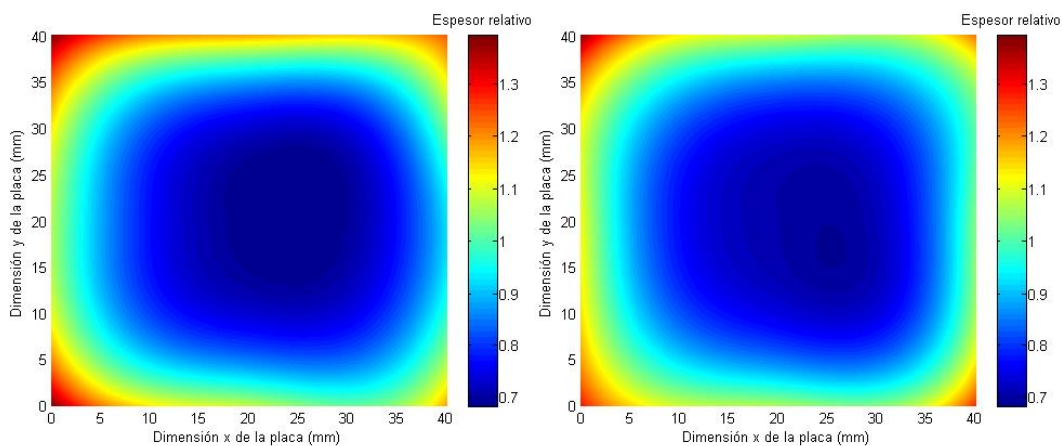
En la presentación y análisis de resultados que sigue, el indicador elegido para la distribución de espesores es el coeficiente de variación, definido como el cociente entre la desviación estándar y la media aritmética de los 25 medidas tomadas en la cara. Por su parte, para la valoración cuantitativa del crecimiento de borde se tomó la relación entre la masa de dicho crecimiento y la masa de la electroforma obtenida por pesaje.

#### **4.3.1.Efecto de la temperatura del baño electrolítico**

Los ensayos preliminares para valorar la influencia de la temperatura del baño electrolítico sobre la distribución de espesores se realizaron con baño de sulfamato convencional. El rango de temperaturas de trabajo con soluciones de sulfamato está establecido en varias referencias en 32-60°C [9], [20]. Se ha de tener en cuenta que el uso prolongado de este tipo de soluciones a temperaturas por encima de 70°C puede hidrolizar el sulfamato de níquel a la forma menos soluble de sulfato de amonio níquel y la aparición de los iones de amonio y sulfato aumenta las tensiones internas de tracción y la dureza de los depósitos [155].

Se realizaron dos tests a una temperatura de 45°C y 55°C, respectivamente. Para tratar de obtener resultados significativos con el mínimo número de ensayos, se seleccionaron las condiciones a priori más desfavorables para la uniformidad de espesor: densidad de corriente 8 A/dm<sup>2</sup> y la cara activa del cátodo orientada a 90° respecto a la cesta anódica.

A partir de la observación de los mapas de colores (Figura 4.2) podría concluirse que, de acuerdo con Tan y Lim (2003) [116], la uniformidad mejora ligeramente al aumentar la temperatura hasta los 55°C, dado que la zona de espesor mínimo (azul oscuro) tiene un área más reducida. Esta pequeña mejora se refleja en la evolución del coeficiente de variación, que pasa de un 22% a un 20%. Además, la relación entre el espesor mínimo y el espesor medio aumenta un 2,2% y el crecimiento de borde descende de un 53% a un 52%. De estos datos se desprende que, con el aumento de la temperatura del baño, la reducción de masa de metal en los nódulos de los bordes de la electroforma está directamente relacionada con el aumento de espesor en la zona central.



*Figura 4.2. Distribución de espesores en la electroforma a distinta temperatura (a) 45°C (b) 55°C*

No obstante, cabe destacar que las mejoras en términos porcentuales indicadas, en términos absolutos corresponden a diferencias de espesores en la zona central dentro del rango 0-10  $\mu\text{m}$ , que corresponde a la resolución del aparato de medida. Por lo tanto, los resultados mostrados necesitan de replicación para ser definitivamente contrastados.

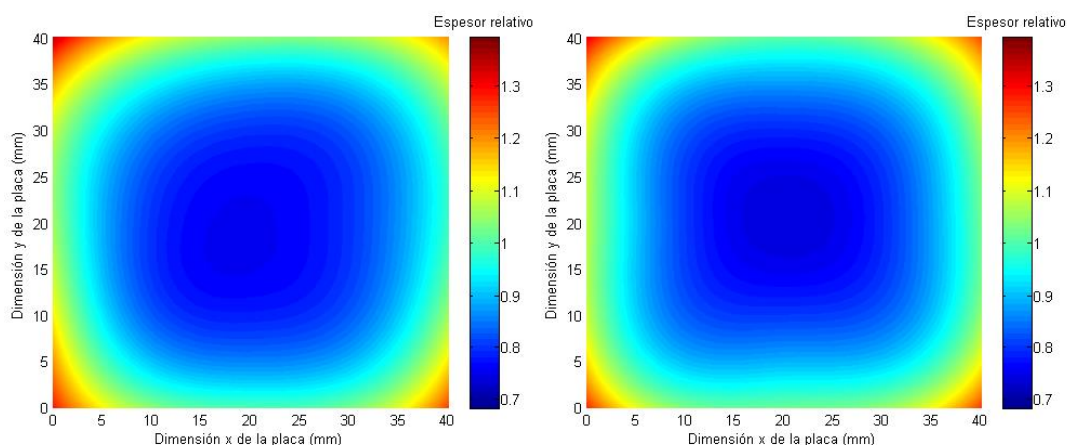
A la vista de las diferencias poco significativas mostradas por los resultados de los ensayos preliminares se decidió no incluir la temperatura como un factor adicional dentro del diseño de experimentos.

#### **4.3.2. Efecto de la distancia ánodo-cátodo**

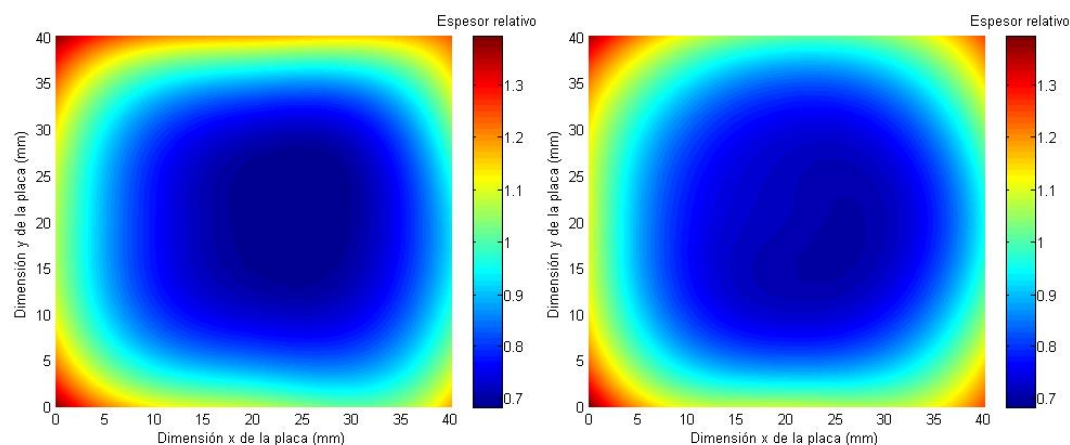
Diversos autores han investigado la influencia de la posición relativa ánodo-cátodo sobre la distribución de espesor en la electrodeposición de níquel, sin embargo, no hay una concordancia entre las referencias consultadas. En el trabajo publicado por Yang y Kang [113] con soluciones de sulfamato, se investigó la influencia debida a separaciones de 2, 4, 6, 8, y 10 cm, no encontrándose mejoras en la uniformidad de espesor. Sin embargo, en la investigación realizada por Tan y Lim [116], se demostró que al aumentar la distancia entre electrodos de 4 a 30 mm la uniformidad aumentó significativamente. Por su parte, Oh et al. [115] establecen, a partir de una simulación numérica basada en el método de elementos finitos, que el efecto tiene una relación con las características dimensionales del sistema (tamaño y geometría del depósito, electrodos, etc.) y especialmente de la relación de tamaño ánodo/cátodo, pudiéndose obtener para un sistema dado una distancia óptima que maximice la uniformidad. Esta distancia será mayor a medida que decrece la relación ánodo/cátodo mencionada.

En el presente trabajo, los ensayos preliminares para valorar la influencia de la temperatura del baño electrolítico sobre la distribución de espesores se realizaron con baño de sulfamato convencional. Se realizaron cuatro pruebas modificando la distancia

ánodo-cátodo entre 105 mm y 210 mm. Para tratar de obtener resultados significativos con el mínimo número de ensayos, se seleccionaron las condiciones a priori más desfavorables para la uniformidad de espesor: densidad de corriente  $8 \text{ A/dm}^2$ , con la cara activa del cátodo enfrentada a la cesta anódica (orientación  $0^\circ$ ) y perpendicular ( $90^\circ$ ). Se escogen dos orientaciones con el objetivo de evaluar si la interacción entre orientación y distancia tiene una influencia relevante en la evolución de la distribución de metal depositado.



*Figura 4.3. Distribución de espesores en la electroforma a  $8 \text{ A/dm}^2$  y orientación  $0^\circ$   
(a) Distancia 210 mm (b) Distancia 105 mm*



*Figura 4.4. Distribución de espesores en la electroforma a  $8 \text{ A/dm}^2$  y orientación  $90^\circ$   
(a) Distancia 210 mm (b) Distancia 105 mm*

Los mapas de color mostrados en la Figura 4.3 y Figura 4.4 revelan leves diferencias en la distribución de espesor debidas a la modificación de la separación ánodo-cátodo, especialmente en la zona central. No obstante, no hay una concordancia entre los efectos para las dos orientaciones ensayadas, ya que con el cátodo enfrentado, el área de menor espesor aumenta al reducir la separación a 105 mm, mientras que con el cátodo a  $90^\circ$  sucede lo opuesto.

El coeficiente de variación (Figura 4.5a) no se ve afectado al modificar la distancia ánodo-cátodo entre 105 mm y 210 mm (apenas un 1% a 90° de orientación), mientras que la evolución del crecimiento de borde (Figura 4.5b) se muestra poco sensible tanto a la modificación de la distancia como a la orientación, oscilando dentro de un intervalo de un 2%.

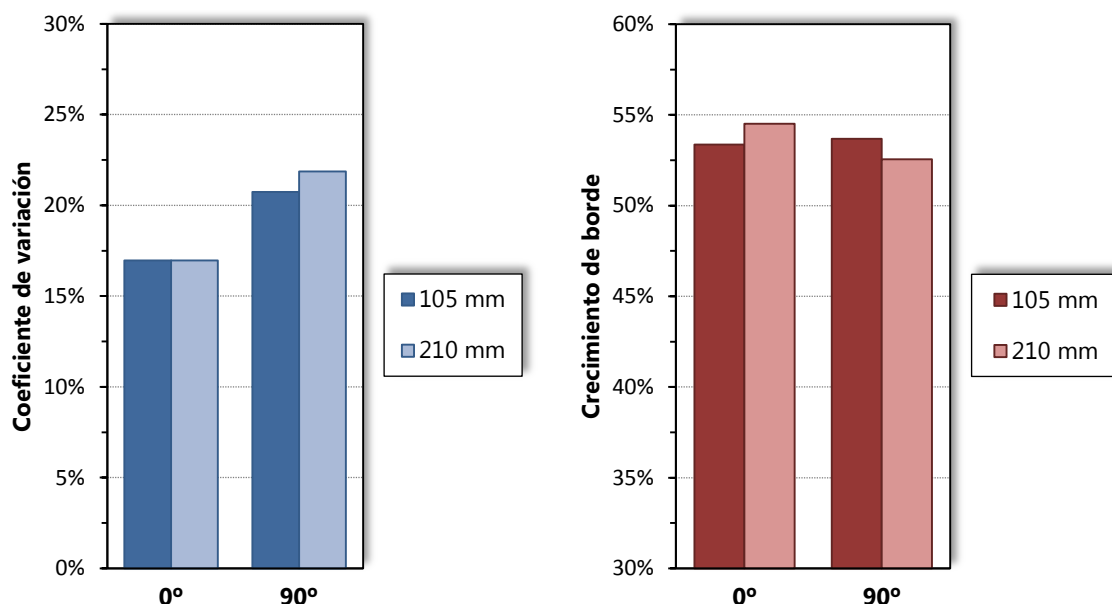


Figura 4.5. Efecto de la distancia ánodo-cátodo a  $8 \text{ A/dm}^2$  y orientación  $0^\circ/90^\circ$  sobre (a) Coeficiente de variación (b) Crecimiento de borde

Los resultados indican que, al menos para las características dimensionales del sistema empleado en los ensayos y una relación ánodo-cátodo 4:1, la distancia entre el modelo y la fuente de metal no tiene efectos relevantes sobre la distribución de espesor, tal como establecen Yang y Kang [113]. A la vista del análisis expuesto de los ensayos preliminares, se decide no incluir la distancia ánodo-cátodo como un factor más en el diseño de experimentos.

#### 4.3.3. Efecto de la orientación del modelo y la densidad de corriente

En la Tabla 4.3 se resumen los datos de medios de todas las muestras para los dos tipos de baño ensayados. Se comprueba que, en términos de resultados medios, la influencia de la concentración de sulfamato en el baño sobre las variables indicadas es poco significativa.

Tabla 4.3. Datos medios de electroformas obtenidas con cada tipo de baño.

Tipo de electrolito	Espesor medio (mm)	Espesor pto. central (mm)	Relación
Sulfamato convencional	0,39	0,28	71,2%
Sulfamato concentrado	0,40	0,29	73,0%

#### 4.3.3.1. Baño de sulfamato convencional

En primer lugar se presentan los resultados relacionados con el crecimiento de borde (Figura 4.6), que indican que el porcentaje de masa depositada en los bordes respecto a la masa total aumenta con la densidad de corriente. Comparativamente el efecto de la orientación del cátodo es poco relevante para densidades de corriente de 4 y 8 A/dm<sup>2</sup>, sin embargo, no ocurre lo mismo para una densidad de 2 A/dm<sup>2</sup>. En este último caso se comprueba que el aumento del crecimiento de borde es prácticamente lineal, pasando de un 33% con el cátodo enfrentado al ánodo a un 46% posicionado a 90°. Este hecho hace pensar que, para la composición de baño y dimensiones del sistema empleados en la presente investigación, a partir de un determinado valor de densidad de corriente (entre 2 y 4 A/dm<sup>2</sup>), el efecto de la orientación catódica sobre el crecimiento de borde es poco significativo, mientras que para densidades inferiores el efecto de concentración de corriente en los bordes más próximos al ánodo a dicho valor hace que aumente de forma significativa la masa de metal depositado en dicha zona.

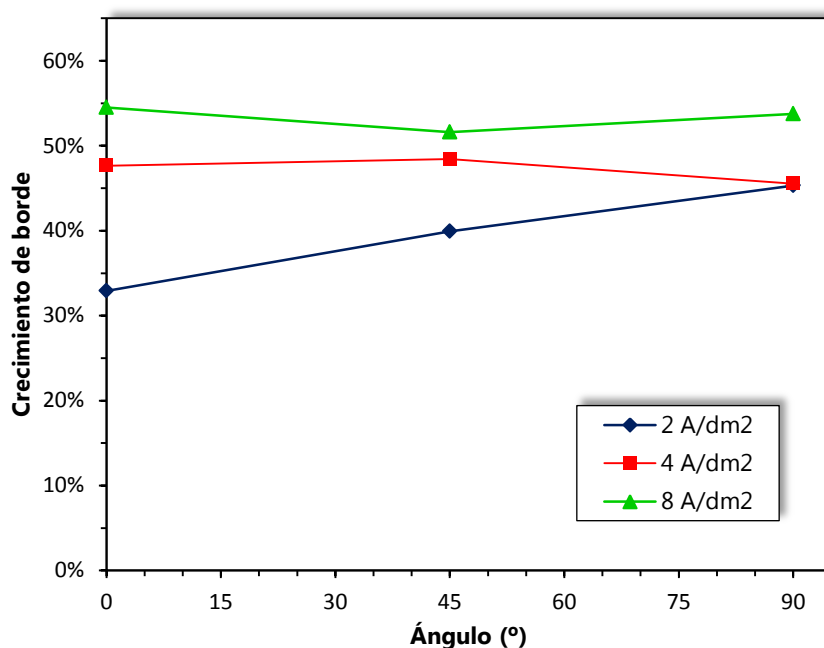


Figura 4.6. Crecimiento de borde en baño de sulfamato convencional.

De los resultados presentados en la Figura 4.6 se desprende que, de manera inversa a lo indicado para el crecimiento de borde, la masa de metal en el área útil (plana) de las electroformas, y por tanto el espesor medio, disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente. No obstante, se desconoce la influencia sobre la uniformidad de espesor en dicha zona. El estudio del efecto sobre la uniformidad de espesores se centró

en dos variables: el coeficiente de variación y el espesor relativo en el punto central de la electroforma.

En las imágenes de la Figura 4.7 se puede apreciar la diferencia en la distribución del crecimiento nodular en el borde en dos electroformas depositadas en dos condiciones diametralmente opuestas. En la Figura 4.7 (a) el crecimiento nodular está concentrado en las esquinas, mientras que los tramos rectos del contorno la distribución es prácticamente uniforme. Al aumentar la densidad de corriente y colocar el modelo a  $90^\circ$  respecto a la cesta anódica, el tamaño los nódulos son más pronunciados y tienden a agruparse en la arista más cercana al ánodo, delimitada por un marco rojo en la Figura 4.7 (b).

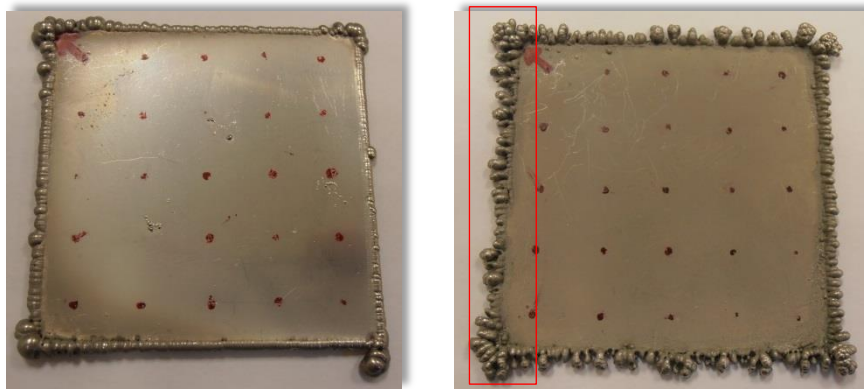


Figura 4.7. Crecimiento de borde en las electroformas depositadas a:  
(a)  $2 \text{ A/dm}^2$  -  $0^\circ$  (b)  $8 \text{ A/dm}^2$  -  $90^\circ$

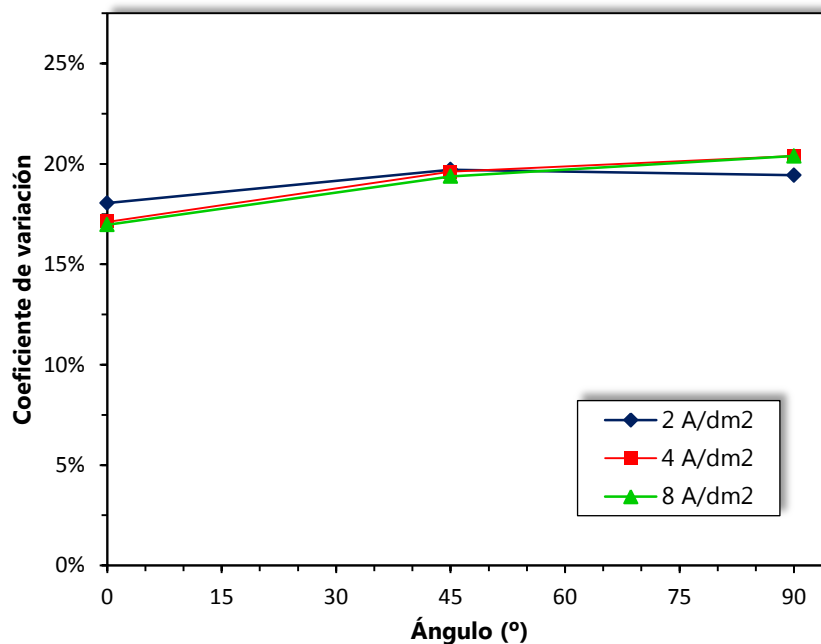
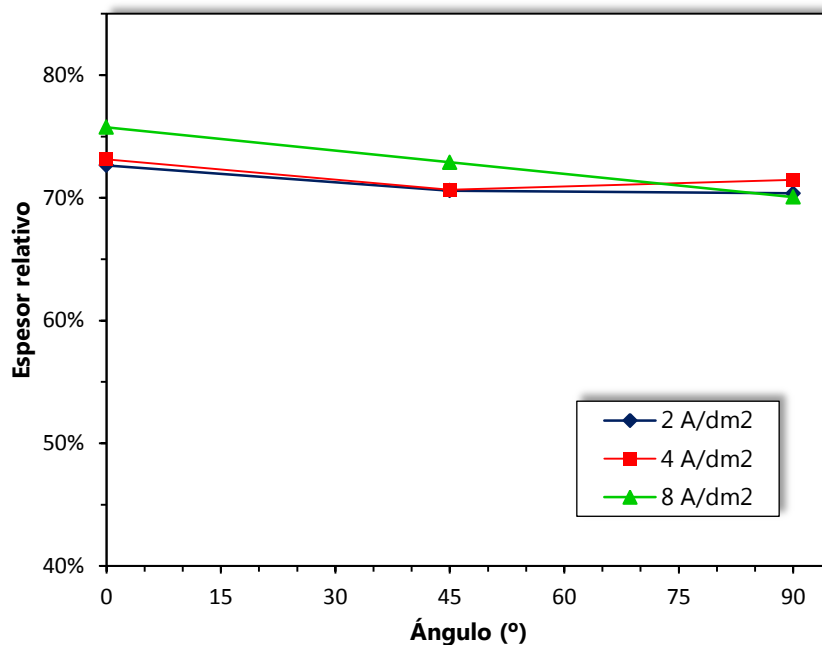


Figura 4.8. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre la uniformidad de espesor en baño de sulfamato convencional.

A la vista de los resultados en la Figura 4.8, se confirma que el coeficiente de variación tiende a incrementarse al modificar la orientación desde 0° a 90° para los tres niveles de densidad de corriente empleados en los ensayos. Sin embargo, las diferencias entre los extremos son pequeñas, pasando del 17% al 20% en el caso de los niveles de densidad más altos.



*Figura 4.9. Efecto de la orientación catódica y de densidad de corriente sobre el espesor relativo en el punto central en baño de sulfamato convencional.*

Según lo mostrado en el gráfico de la Figura 4.9, el empeoramiento de la uniformidad afecta directamente al espesor relativo en el punto central de la electroforma, en especial a la densidad más elevada ( $8 \text{ A/dm}^2$ ) con una diferencia de un 5% entre los dos puntos extremos. En cualquier caso para esta variable de salida, diferencias dentro del rango del 0-5% no se consideran significativas puesto que se comprobó que en términos absolutos están en torno a los 0,01 mm, que equivale a la resolución del instrumento de medida empleado. Así que tales diferencias pueden deberse directamente a un error de medición en dicho punto.

De lo expuesto con anterioridad, se concluye que la variación de la masa de metal en la zona útil de las electroformas ensayadas debida a la modificación de la densidad de corriente no altera de modo significativo la uniformidad de espesor en dicha zona. Dicho de otro modo, al descender la densidad de corriente disminuye el efecto de concentración de corriente en los bordes del cátodo, lo que provoca un aumento del espesor medio y en el punto central, sin embargo, el patrón de distribución del metal en la zona plana es prácticamente el mismo.

#### 4.3.3.2. Baño de sulfamato concentrado

Los resultados relacionados con el crecimiento de borde (Figura 4.10Figura 4.6) indican que el porcentaje de masa depositada en los bordes aumenta con la densidad de corriente, tal como sucedía con el baño electrolítico de sulfamato convencional. Comparativamente el efecto de la orientación del cátodo es poco significativo para los niveles de densidad de corriente de 2 y 8 A/dm<sup>2</sup>, con un valor medio de 38% y 52%, respectivamente. Para un nivel de 4 A/dm<sup>2</sup> se observa un leve crecimiento lineal, pasando de un 43% con el cátodo enfrentado al ánodo a un 47% posicionado a 90°. Los valores medios de crecimiento de borde están muy próximos a los obtenidos con baño de sulfamato convencional, con diferencias dentro del orden de un 1-2%.

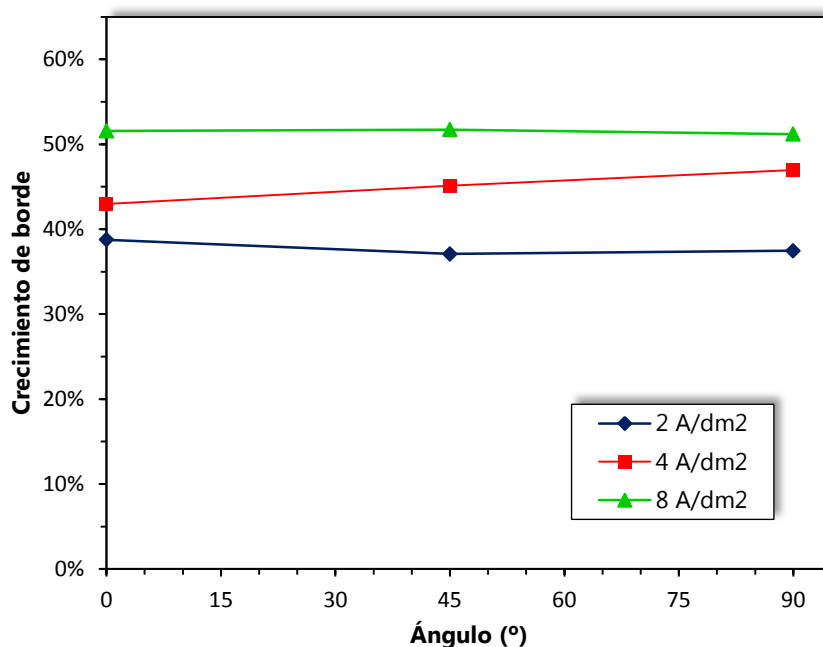


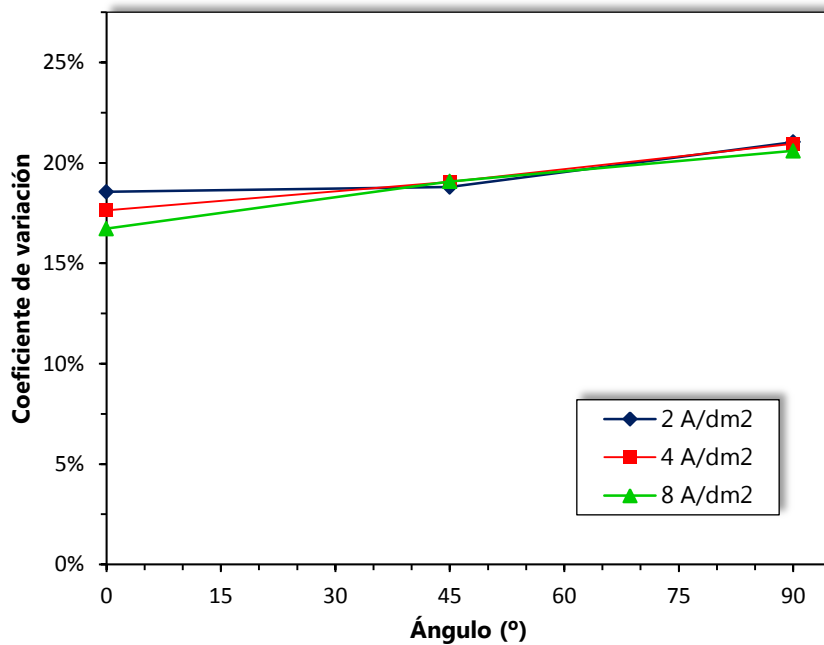
Figura 4.10. Crecimiento de borde en baño de sulfamato concentrado.

Nótese que, tal como muestra el gráfico de la Figura 4.11, la uniformidad de espesor tiende a empeorar al modificar la orientación desde 0° a 90° para los tres niveles de densidad de corriente empleados en los ensayos. Este comportamiento es idéntico al comentado para un baño de sulfamato convencional. Las mayores diferencias se dan para el nivel de densidad de corriente más alto, pasando del 17% al 21%.

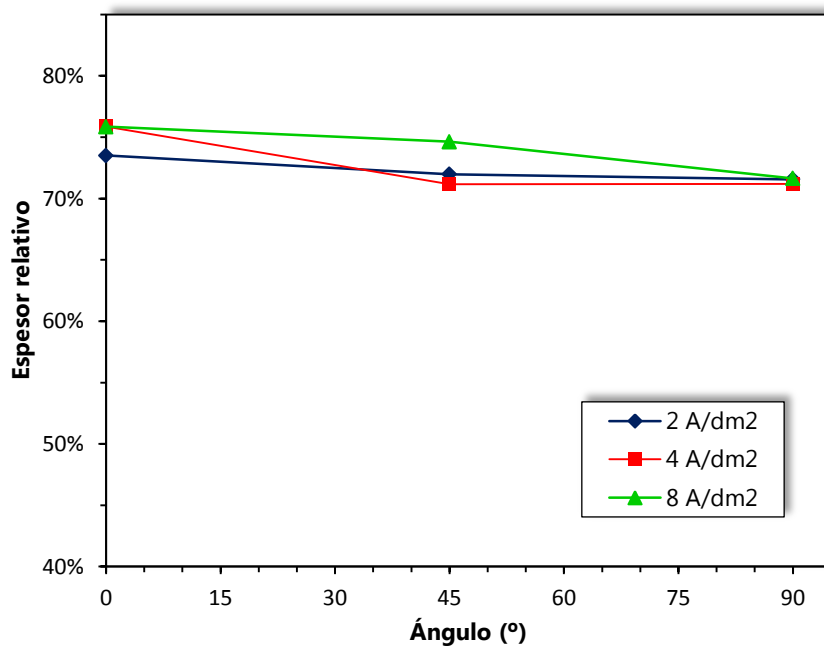
Según lo mostrado en el gráfico de la Figura 4.12, al igual que sucedió con el baño de sulfamato convencional, las diferencias en términos de espesor relativo en el punto central de las electroformas está dentro del rango del 0-5%. Como se explicó con anterioridad, dichas diferencias no se consideran significativas puesto que se comprobó que en términos absolutos están en torno a los 0,01 mm, que



equivale a la resolución del instrumento de medida empleado. Así que tales diferencias pueden deberse directamente a un error de medición en dicho punto.



*Figura 4.11. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre la uniformidad de espesor en baño de sulfamato concentrado*



*Figura 4.12. Efecto de la orientación catódica y de nsidad de corriente sobre el espesor relativo en el punto central en baño de sulfamato concentrado.*

#### **4.4. Conclusiones**

En este capítulo se han presentado y analizado los resultados procedentes del estudio experimental de la influencia de diferentes factores sobre la uniformidad de espesor y crecimiento de borde en electroformas planas de geometría cuadrada.

Los ensayos preliminares mostraron que, para la composición del baño electrolítico, condiciones operativas y dimensiones del sistema empleados, el aumento de la temperatura del electrolito de 45°C a 55°C no tiene efectos significativos sobre las variables indicadas. Tampoco la distancia entre el ánodo y el cátodo o modelo se mostró como un factor que genere diferencias relevantes sobre dichas variables.

La cantidad de metal depositada en los bordes de la electroforma debido a la concentración de la densidad de corriente en dichas zonas depende fundamentalmente de la densidad de corriente y es poco sensible a la orientación catódica. Sólo se encontró una excepción a este comportamiento en el caso de una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> en baño de sulfamato convencional, mostrando diferencias significativas (13%) entre el crecimiento de borde con el cátodo enfrentado al ánodo u orientado de manera perpendicular. No obstante, dicho comportamiento debe ser contrastado por replicación de ensayos.

La orientación no tiene influencia significativa sobre la masa del crecimiento de borde, pero sí tiene un efecto sobre la distribución del espesor en la zona plana. La uniformidad de espesor tiende a empeorar a medida que el cátodo deja de estar enfrentado directamente al ánodo, aunque las diferencias para las posiciones de 0° a 90° son bajas, entre un 2 y un 4%. Por tanto, el crecimiento de borde no se presenta como un factor con una influencia significativa sobre la manera en la que el metal se distribuye en la zona central, al menos para los tiempos de deposición y espesores finales ensayados. No obstante, este hecho debe ser contrastado para tiempos y/o espesores más altos, en los que se prevé que el crecimiento de los nódulos en la zona de bordes pueda ejercer una concentración de densidad de corriente más elevada y afectar a la distribución de espesores en la zona plana.

En relación a la evolución del espesor relativo en el punto central, a pesar de que en todos los ensayos aparece una tendencia a disminuir al pasar la orientación de 0° a 90°, las diferencias no pueden considerarse significativas para los espesores estudiados, ya que se mueven dentro de un rango similar a la resolución del aparato de medida.

Con el estudio realizado en una cara plana de manera aislada se comprobó que la orientación del modelo tiene un efecto significativo sobre la distribución de espesor.

Dicho efecto se presenta como una oportunidad para mejorar la uniformidad de espesores en piezas de geometría más compleja si se consiguiera transmitir al modelo un movimiento controlado y establecer las secuencias de orientación que favorezcan la uniformidad en las diferentes zonas de la superficie catódica.

En base a esta conclusión se plantea en el marco de esta tesis el diseño y fabricación de un dispositivo automático que permita el uso del parámetro orientación para mejorar la homogeneidad de la distribución de espesor de las electroformas.

En el siguiente capítulo se presenta el diseño y, desarrollo del mencionado dispositivo, así como los ensayos de validación que permitan demostrar la efectividad del invento en la mejora de la uniformidad de espesores en piezas de cierta complejidad.

## Capítulo 5

# Desarrollo y Validación Experimental de un Dispositivo Automático de Orientación Catódica (DAOC)

---

### 5.1. Introducción

El problema de la no uniformidad de espesores y su origen ya ha sido abordado en capítulos anteriores. Llegados a este punto cabe preguntarse: ¿Está justificado el diseño de un sistema para lograr un espesor uniforme de metal? La respuesta a la segunda cuestión es afirmativa. De manera directa, supone una optimización del proceso de electroconformado en cuanto a ahorro de material y reducción de tiempo, dado que cuando se trabaja con este tipo técnicas se especifica un espesor local mínimo (medido en cualquier punto de la pieza) para asegurar que la electroforma cumpla con necesidades funcionales y sollicitaciones propias de la aplicación final.

En el caso de la aplicación de los insertos de níquel para moldes de inyección de termoplásticos, por ejemplo, es fundamental que no existan zonas debilitadas que puedan provocar la rotura del molde debido a las elevadas presiones que se generan en su interior durante el ciclo de inyección. La propuesta es que estos moldes tengan una vida útil lo suficientemente larga para fabricar series medias (entre 100 y 10.000 piezas), y está claro que la vida útil depende en gran medida de la resistencia de la cavidad y ésta a su vez del espesor de material y de su distribución. Además, la irregularidad de espesor del níquel provocaría deficiencias en la etapa de enfriamiento del molde, una fase decisiva de la inyección en la que deben evitarse, en la medida de lo posible, los gradientes térmicos. La velocidad de enfriamiento depende directamente del espesor de material puesto que la transmisión de calor se produce por conducción. Este mismo problema se generaría en

las etapas de calentamiento y enfriamiento, cuando las electroformas se usen como moldes de rotomoldeo.

La distribución de la densidad de corriente está determinada fundamentalmente por factores geométricos tales como la forma de la pieza y la localización relativa de la misma respecto del ánodo. Comprendido este punto y a partir de las conclusiones extraídas en el capítulo anterior, es posible anticipar que si se consigue controlar la orientación del modelo durante el proceso de electroconformado mediante un dispositivo que permita lograr un amplio rango de posiciones del modelo (cátodo) respecto al ánodo se conseguiría mejorar la uniformidad del espesor del material electrodepositado.

En este capítulo se presenta el diseño y la fabricación de un prototipo de un dispositivo automático de orientación catódico (*DAOC*) que permita la orientación controlada del modelo durante el proceso de electroconformado logrando un amplio rango de posiciones del modelo (cátodo) respecto al ánodo. Lo que se pretende con esta orientación es lograr una mejora de la eficiencia de la deposición, favoreciendo la uniformidad del espesor del material electrodepositado y disminuyendo los defectos asociados a las características geométricas del modelo.

El segundo objetivo del presente diseño es la definición de un sistema de soporte estándar y versátil, que se adapte en la medida de lo posible a la gran variedad de formas y dimensiones de las piezas a tratar. Esto incorpora al proceso una metodología de sujeción dentro del proceso productivo, con el consiguiente ahorro de costes y tiempo.

## **5.2. Antecedentes**

Las referencias bibliográficas de equipos que presenten especificaciones similares a las planteadas son escasas, no hallándose ninguna que responda completamente a todas ellas. Así, en el campo de la micro-fabricación cabe destacar un método por ultrasonidos [156] para mejorar la uniformidad de espesor de micro-cáscaras electroconformadas obtenidas a altas densidades de corriente; método caracterizado por realizar el proceso de deposición en una máquina de ultrasonidos. Otra propuesta se hace con la patente KR100516770 (B1)-2005-09-22 [157], en la que se define un equipo de producción de láminas metálicas electroconformadas de composición y espesor uniforme, pero que requiere la instalación adicional de un tanque que aporte baño electrolítico de “refresco” durante la deposición, que está teniendo lugar en otro tanque. También existe una referencia a la fabricación de láminas metálicas electroconformadas perforadas mediante la conversión química de la superficie del cátodo [158]. Finalmente, en el caso concreto de fabricación de cadenas electroconformadas de diferentes espesores, se ha propuesto un

sistema [159] en el que el cátodo puede girar durante la deposición favoreciendo así el aumento de espesor de sus eslabones.

Se debe hacer mención especial a la patente de Alex Greenspan [117], que propone un equipo para la mejora de la uniformidad en los procesos de electrodeposición. En él se incluye un dispositivo de agitación de la cesta anódica y la incorporación de una malla ubicada entre ánodo y cátodo cuyo objetivo es el de reducir la variación del flujo eléctrico hacia el cátodo, el cual dispone, además, de movimiento axial durante el proceso.

Por último, se ha de indicar que el presente diseño ha sido patentado por la ULPGC [160] bajo la denominación *Sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado*, con número 2 342 518 y fecha de concesión 04 de enero de 2011 (consultar el Anexo II).

El *DAOC* es capaz de ejecutar los movimientos del modelo mientras la electrodeposición está en curso, sin que esta deba ser interrumpida. Su control se efectúa desde un PC, a través de un interfaz de diseño propio que ha sido también desarrollado específicamente para este dispositivo y con disponibilidad de varios modos de funcionamiento.

El dispositivo presentado forma parte de un proyecto más amplio en fase de desarrollo por parte del grupo de investigación *Procesos de Fabricación* de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, denominado *ELECFORM3D<sup>TM</sup>* con el que se pretende dar una solución integrada para el control y optimización del proceso de electroconformado. Entre sus funciones destacan:

- La modelización del proceso con todas sus variables y condiciones operativas.
- La simulación la evolución de espesores.
- La evaluación tiempos y costes de fabricación.
- La orientación programada del modelo para una deposición más eficiente.
- La definición y optimización de estrategias de electroconformado de manera automática.

El asistente para electroconformado *ELECFORM3D<sup>TM</sup>*, desde el punto de vista del *DAOC*, aporta el establecimiento de criterios que definan cuál debe ser la secuencia de movimientos y posiciones óptimas para conseguir una mejora en la uniformidad del espesor, respecto a la que se obtendría en condiciones de proceso estático (sin orientación del modelo).

### 5.3. Especificaciones de diseño

A continuación se detallan las especificaciones técnicas que debía cumplir el dispositivo diseñado y fabricado:

- *Sistema de orientación catódica:* diseño de un dispositivo capaz de mover la pieza a tratar (cátodo) durante el proceso de electroconformado logrando un amplio rango de posiciones de orientación respecto al ánodo.
- *Definición de sistema de sujeción de pieza:* dar una solución sencilla y versátil, que se adaptara en la medida de lo posible a la gran variedad de formas y dimensiones de las piezas a tratar.
- *Control del equipo:* las órdenes de movimiento se enviarán desde una unidad de control remoto, de tal manera que no deba manipularse la máquina una vez que el proceso de electroconformado esté en marcha.
- *Integración con el equipo existente:* el diseño del subsistema mecánico debía diseñarse como una adaptación al equipo de electroconformado diseñado y fabricado por el grupo de investigación Procesos de Fabricación. Sin embargo se consideró fundamental optar como primera opción por un diseño de tipo modular que permitiera adaptarlo con facilidad a cualquier equipo de electroconformado.
- *Resistencia a la corrosión:* la composición química del baño electrolítico empleado en los procesos de electrodeposición conforma un ambiente de trabajo agresivo y con alto riesgo de corrosión. Muchas de las soluciones electrolíticas empleadas en los procesos industriales son de carácter ácido, con pH bastante bajos.
- *Carga:* como hipótesis de carga se estableció como solicitud externa la constituida por el peso del modelo y el del depósito resultante al concluir la fase de electroconformado. La masa del modelo es variable y depende de factores tales como el material, tecnología de fabricación, geometría deseada, etc. Por otro lado, se tomó como referencia para la electroforma que una cáscara de níquel de un espesor medio de 2 mm y depositada sobre una superficie activa de 200x100 mm., tiene una masa de 360 g. Finalmente se estableció una carga máxima en condiciones de trabajo de 1 kg.
- *Precisión:* las especificaciones en cuanto a precisión de movimientos no eran muy exigentes puesto que solo se pretendía orientar la pieza en distintas posiciones. Se consideró que una variación de  $\pm 1^\circ$  no tendría efectos significativos sobre la distribución de espesores.
- *Velocidad de movimiento:* no se especificaba a priori ningún valor concreto. Una baja

velocidad representa ventajas en cuanto a la reducción de potencia de los actuadores, pero sin que el tiempo de posicionamiento se alargue excesivamente. Se consideró como punto de partida tomar la velocidad de los actuadores que corresponda al par máximo.

- *Peso:* la reducción de peso del dispositivo mecánico fue un objetivo primordial durante la etapa de diseño, con la finalidad de disminuir esfuerzos sobre la barra catódica y la carga de trabajo del motor que acciona el movimiento de agitación catódica horizontal instalado en el equipo de electroconformado.
- *Contaminación del baño:* importante evitar el uso de aceites lubricantes, grasas u otros agentes que puedan alterar la composición química del electrolito.
- *Autonomía:* teniendo en cuenta que el electroconformado es un proceso relativamente lento que puede durar desde horas hasta varios días, se consideró la importancia de que el dispositivo pudiera trabajar de forma autónoma durante todo el proceso.

A partir de estas especificaciones se realizó un análisis funcional y un análisis de alternativas que desembocaron en el diseño que se describe en el siguiente apartado.

#### **5.4. Descripción del dispositivo**

El DAOC se ha diseñado de forma modular, y está compuesto por cuatro subsistemas fundamentales:

- Subsistema mecánico: Encargado de orientar la pieza en el espacio. Constituye la estructura mecánica del sistema formando una cadena cinemática compuesta por elementos rígidos (eslabones) relacionados entre sí por articulaciones.
- Subsistema actuador o de accionamiento: Su misión es dotar de movimiento a la cadena cinemática según las órdenes dadas por la unidad de control. Los actuadores son motores paso a paso, acoplados mecánicamente a una reductora que permite reducir su velocidad y aumentar su par. También incluye los elementos de transmisión, encargados de transmitir el movimiento desde los actuadores hasta las articulaciones del mecanismo.



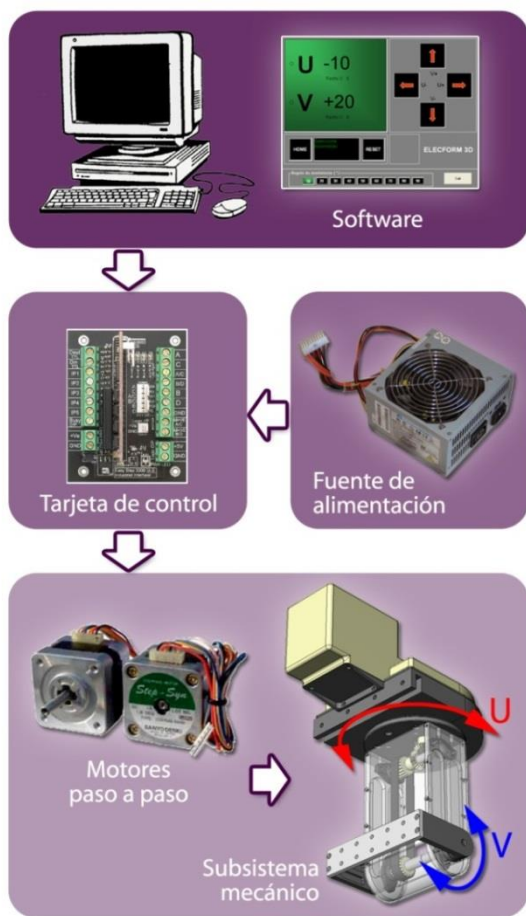


Figura 5.1. Diagrama de componentes del DAOC.

▪ Subsistema de control: Se trata de una arquitectura abierta de control que incluye, además de los circuitos electrónicos que controlan los movimientos del subsistema mecánico, el programa informático que actúa de interfaz de usuario. La comunicación se realiza a través del puerto RS232. Las tarjetas de control integran tanto la parte de potencia como la parte de control y generación de secuencias de impulsos.

▪ Subsistema de potencia/alimentación: Constituido por una fuente de alimentación de corriente continua, que alimenta tanto a la etapa de potencia como al circuito lógico de las tarjetas de control.

El diagrama de la Figura 5. muestra la interacción de los diferentes subsistemas del DAOC:

1. El operador introduce las secuencias de movimiento a través de la interfaz instalada en un PC.
2. Este envía las órdenes a las tarjetas de control de cada eje vía puerto serie (RS232).
3. El circuito controlador procesa los comandos y modula la potencia procedente de la fuente de alimentación.
4. La energía eléctrica es transformada en movimiento por los motores paso a paso.
5. La cadena cinemática formada por el sistema mecánico hace llegar los movimientos al elemento terminal (pieza electroconformada).

En la Tabla 5.1Tabla 5. se indican las principales características técnicas del dispositivo diseñado y fabricado.

#### 5.4.1. Subsistema mecánico

Uno de los pasos decisivos en el proceso de diseño de una máquina es la elección de los materiales con que va a ser construida. Las consideraciones previas que se deben tener en cuenta y la importancia de cada una de ellas varía según el tipo de máquina y las

especificaciones requeridas. En el caso concreto que nos ocupa, el factor más determinante que se ha considerado es el ambiente de trabajo. Como se comentó anteriormente, existe un alto riesgo de corrosión provocado por la composición química del baño empleado en el proceso de electroconformado. Dado que parte de la estructura mecánica del DAOC está sumergida en el electrolito, se descartaron los materiales que presentan menor resistencia a la corrosión, como son la mayoría de los materiales metálicos (fundiciones, aceros al carbono, aleaciones de aluminio, etc.), quedando las opciones reducidas a aceros inoxidable o materiales plásticos. Estos últimos presentan una serie de ventajas adicionales relacionadas con las especificaciones de diseño indicadas: bajo coste, fácil mecanizado, amplia variedad de procesos de conformación y, en especial, peso reducido (el peso específico del Nylon 6.6 es de  $1140 \text{ kg/m}^3$  frente a los  $8000 \text{ kg/m}^3$  del AISI 316).

*Tabla 5.1. Especificaciones técnicas del DAOC.*

<b>Dimensiones</b>	
Altura	392,5 mm
Ancho	200,0 mm
Profundidad	318,0 mm
Peso (aprox.)	4 Kg.
<b>Capacidad</b>	
Capacidad de carga máx.	1 Kg.
Tamaño máximo de pieza	200 x 100 mm
<b>Movilidad</b>	
Movimientos	2 ejes de rotación: $U/V$
Límites angulares en vacío*	+U : $90^\circ$ +U : $90^\circ$ +V : $45^\circ$ +V : $45^\circ$
Precisión	+ $1^\circ$
<b>Accionamiento</b>	
Actuadores	Motores PaP 3,15 V
<b>Control</b>	
Tipo de control	Control en lazo abierto
Interfaz	Software instalado en PC
Control de ejes	2 control. independientes
Comunicación	Unidireccional RS 232, 9 pin
<b>Alimentación</b>	
Potencia	25W
Voltaje	5-12V CC

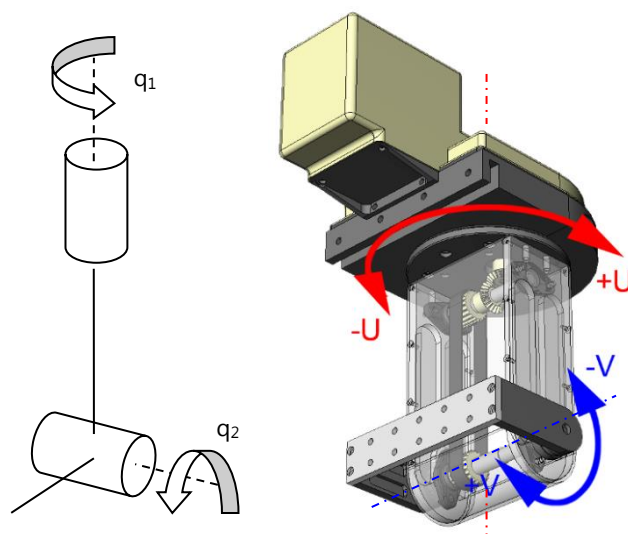
Si bien las propiedades mecánicas del acero inoxidable son muy superiores a las de los polímeros, los esfuerzos esperados son bajos teniendo en cuenta las hipótesis de carga (masa máxima de pieza 1 Kg). Además, respecto a los elementos mecánicos que forman parte del sistema de transmisión de potencia, aunque la elección de materiales plásticos podría provocar pérdida de precisión del dispositivo por excesiva deformación en árboles o ejes, se consideró que podría ser solventado con un correcto diseño y dimensionado, teniendo en cuenta que las especificaciones de precisión no son exigentes.

Por los motivos expuestos con anterioridad, y tras realizar los correspondientes cálculos resistentes, se completó el diseño y dimensionado del subsistema mecánico del DAOC usando materiales plásticos de ingeniería, tanto para los elementos estructurales y de unión, como para los componentes de los sistemas de transmisión. Los materiales seleccionados fueron:

- Policloruro de vinilo (PVC) rígido.
- Poliamida 6.6 (nylon).
- Poliacetal (POM).
- Acrilonitrilo *butadieno estireno* (ABS).

#### 5.4.1.1. Descripción general

El subsistema mecánico del DAOC constituye la estructura física del sistema, formando una cadena cinemática compuesta por elementos rígidos con movimiento relativo entre sí por medio de dos articulaciones de tipo rotativo. Por tanto, se trata de un sistema con dos grados de libertad y sus ejes de rotación son perpendiculares entre sí, como se aprecia en el esquema cinemático de la Figura 5.2.

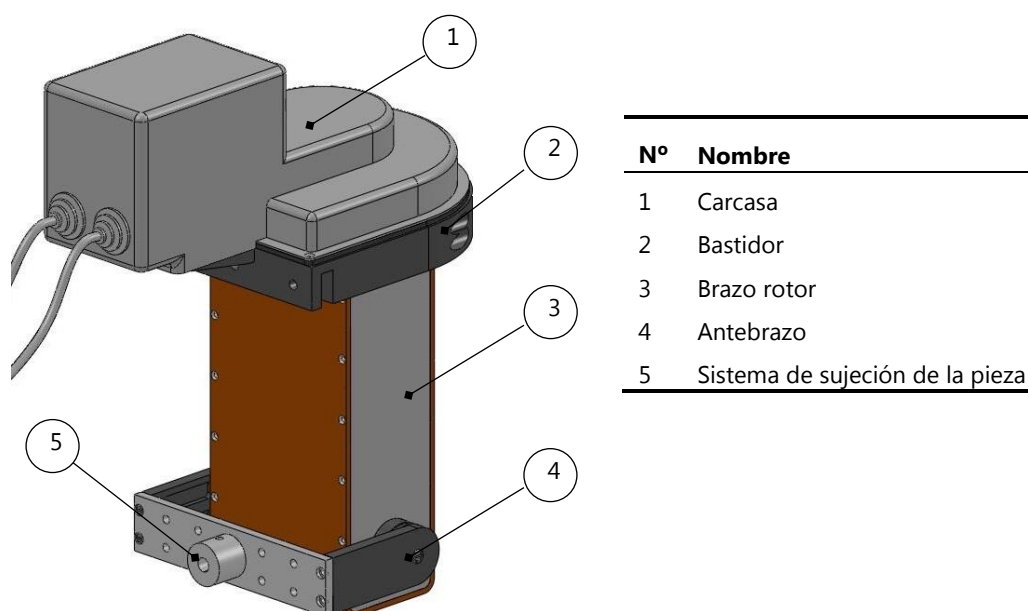


*Figura 5.2. Esquema cinemático del subsistema mecánico*

Las características más relevantes de la máquina son:

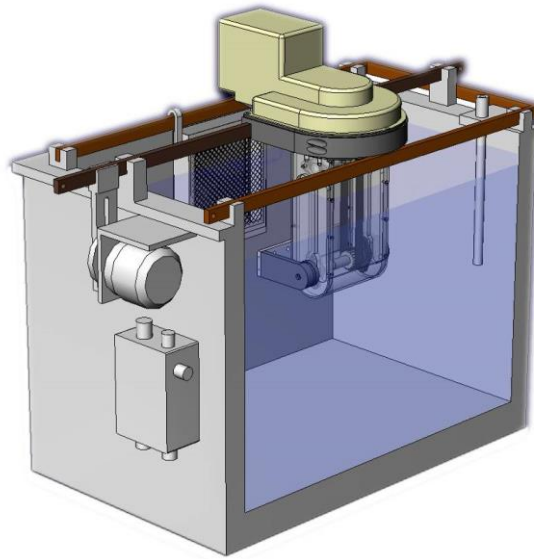
- Diseño modular formado por elementos de geometrías sencillas.
- Uniones desmontables, en su mayoría atornilladas, y facilidad de montaje.
- Está construido íntegramente en materiales plásticos, con buen comportamiento ante el ambiente agresivo generado por la composición química del baño electrolítico.
- Además es totalmente hermético y estanco, por lo que no hay riesgo de penetración del electrolito al interior de la parte sumergida en el baño.

Se trata pues de un dispositivo fiable, económico y de construcción no demasiado compleja.



*Figura 5.3. Partes principales de la estructura mecánica del DAOC.*

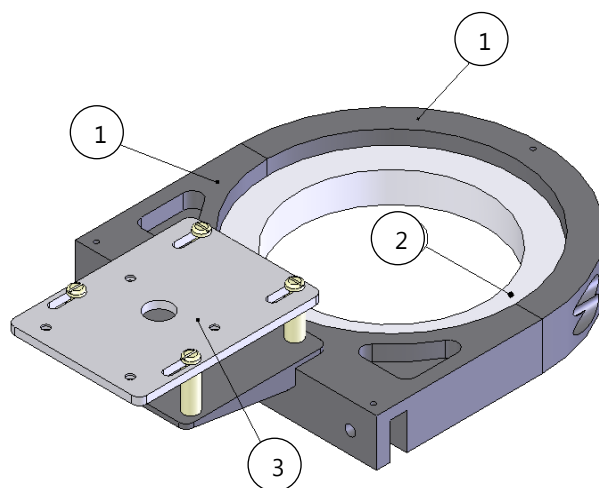
En la Figura 5.4 se muestra la integración del DAOC en el equipo de electroconformado del grupo de investigación. Como puede apreciarse, el bastidor del dispositivo se fija a la barra catódica de manera que se hace solidario al movimiento de agitación horizontal. El otro extremo del bastidor desliza sobre una guía situada sobre la estructura anódica. Parte del brazo rotor y los elementos terminales van sumergidos en el baño, de manera que el modelo quede enfrente a la cesta anódica.



*Figura 5.4. Integración del DAOC en el equipo de electroconformado.*

#### 5.4.1.2. Descripción del bastidor

El bastidor es la parte de la máquina que se mantiene estática y que permite integrarla en el resto del equipo de electroconformado. Puede dividirse en tres partes principales, tal como se aprecia en la Figura 5.5, que seguidamente serán descritas por separado.



Nº	Nombre
1	Cuerpo principal
2	Cojinete de fricción
3	Soporte de motorreductor 1

*Figura 5.5. Componentes principales del bastidor.*

##### ▪ Cuerpo principal

El cuerpo principal del bastidor está constituido por dos piezas, como se aprecia en la figura, fabricadas en PVC y unidas entre sí por 4 tornillos M6 de nylon. La pieza A tiene mecanizada una ranura en la parte inferior, en la que se introduce la barra catódica y se fija por medio de 4 tornillos M6. Además ha sido aligerada mediante el mecanizado de

cajeras tanto por la parte superior como por la inferior. El contorneado circular sirve como alojamiento al cojinete de deslizamiento.

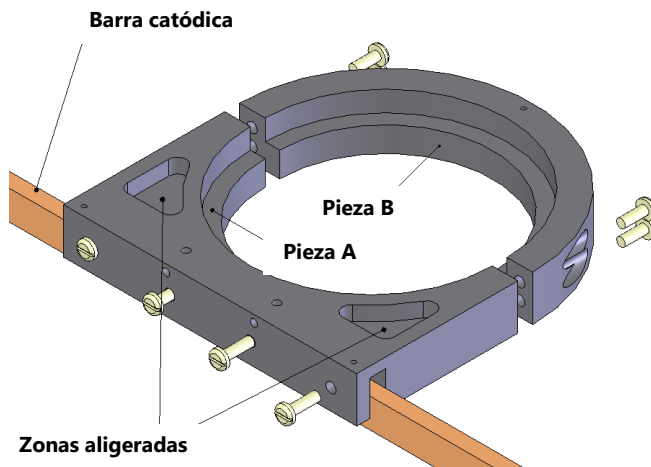


Figura 5.6. Despiece del cuerpo principal del bastidor.

- Cojinete de deslizamiento

El cojinete de fricción forma parte de la articulación que permite el giro relativo del resto de la máquina respecto al bastidor, ya que es el elemento sobre el que desliza el brazo rotor en su movimiento de rotación. En la Figura 5.7 se han sombreado en color verde las superficies de fricción.

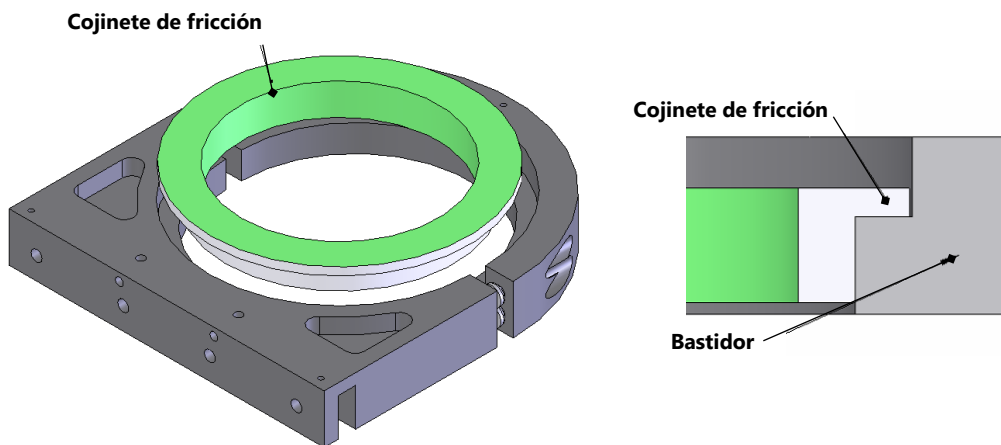


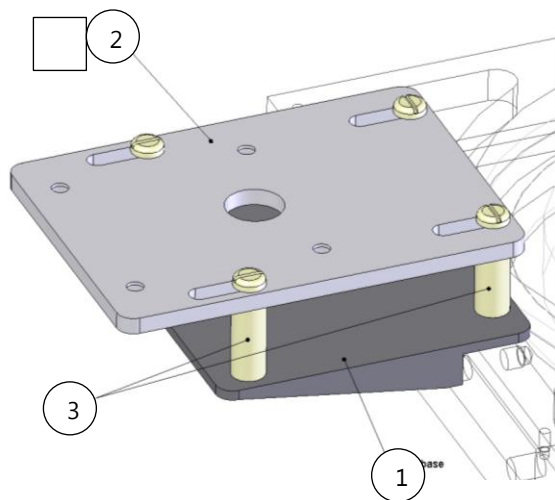
Figura 5.7. Alojamiento del cojinete de fricción y detalle del apoyo.

El cojinete va alojado entre las dos piezas que componen el cuerpo del bastidor y apoyado en el escalón que forma el contorneado. Se fija al bastidor por apriete al unir las dos piezas que forman el cuerpo. El material es poliacetal (POM), un termoplástico con buenas propiedades de deslizamiento y resistencia al desgaste. El diámetro interior tiene una medida nominal de 125 mm.

#### ▪ Soporte del motor 1

Su misión es sustentar el motor paso a paso que acciona el movimiento del eje U. Está formado por los siguientes elementos: placa base, pivotes y placa soporte.

La placa base está construida en PVC, tiene forma rectangular en planta de dimensiones 94x92 mm. En la parte inferior dispone de un escalón que se apoya contra la esquina anterior de la pieza A del cuerpo principal del bastidor, y se une al mismo mediante 2 tornillos M5. El resto de la pieza queda en voladizo.



Nº	Nombre
1	Cuerpo principal
2	Cojinete de fricción
3	Soporte de motorreductor 1

*Figura 5.8. Vistas de los componentes del soporte del motor 1.*

Los cuatro pivotes tienen la misión de elevar el motor, para permitir el acoplamiento al eje del mismo de la polea, por la parte inferior. Son de nylon, tienen un diámetro de 10 mm y una longitud de 24 mm. Hay dos tipos de pivotes: dos pivotes tipo situados en el voladizo van fijados a la placa base con 2 tornillos M5 y dos pivotes tipo que tienen mecanizado en un extremo un macho roscado M5 que se atornilla al cuerpo del bastidor atravesando la placa base.

Sobre la placa soporte se apoyan directamente la reductora y el motor. Está fabricada en PVC y se une a los pivotes por medio de tornillos M5. Las ranuras permiten el deslizamiento de la placa para efectuar el montaje y tensado de la correa que va acoplada a la salida de la reductora.

#### **5.4.1.3. Descripción del brazo rotor**

El brazo rotor es el segundo eslabón de la cadena cinemática. Desciende verticalmente desde el bastidor hasta el interior del baño, dejando la articulación del antebrazo enfrentada a la cesta anódica. El deslizamiento del brazo rotor sobre el cojinete de fricción permite el giro relativo correspondiente al eje U respecto al cuerpo del

bastidor. Esta parte de la máquina conforma la estructura soporte del segundo motor y de los elementos de transmisión encargados de accionar el segundo movimiento de orientación (eje V).

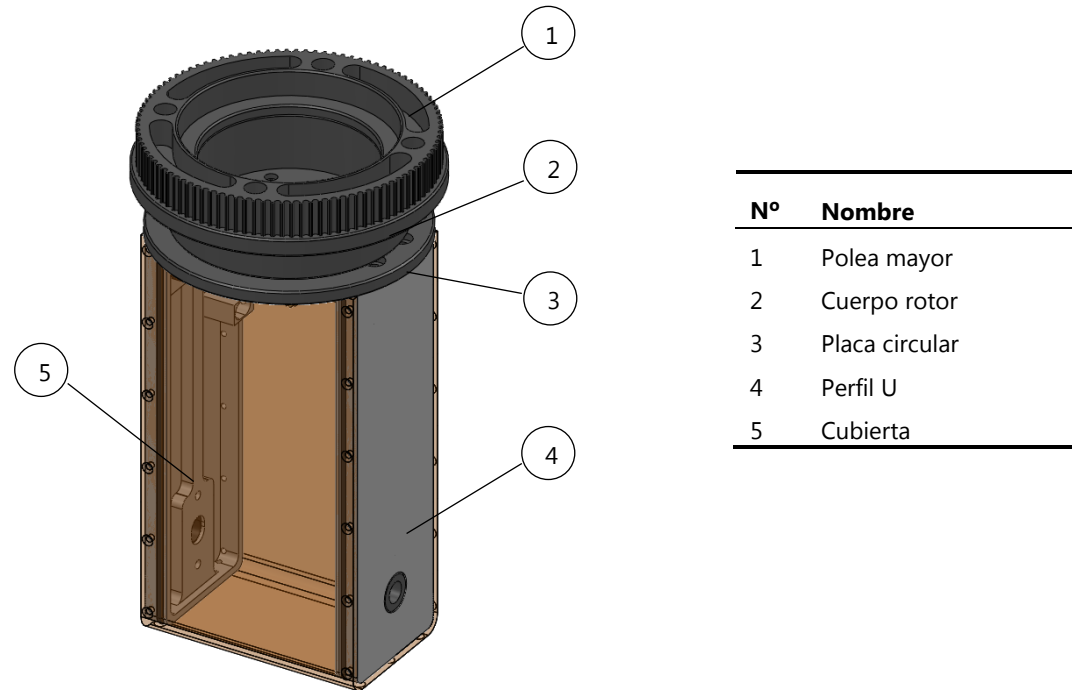


Figura 5.9. Componentes del brazo rotor.

▪ Polea mayor

La polea mayor forma parte del sistema de transmisión del movimiento rotativo del cuerpo rotor. Construida en PVC, tiene mecanizadas cuatro ranuras con el fin de aligerar su peso. La unión roscada con el cuerpo rotor se realiza por medio de 4 tornillos M6.

▪ Cuerpo rotor

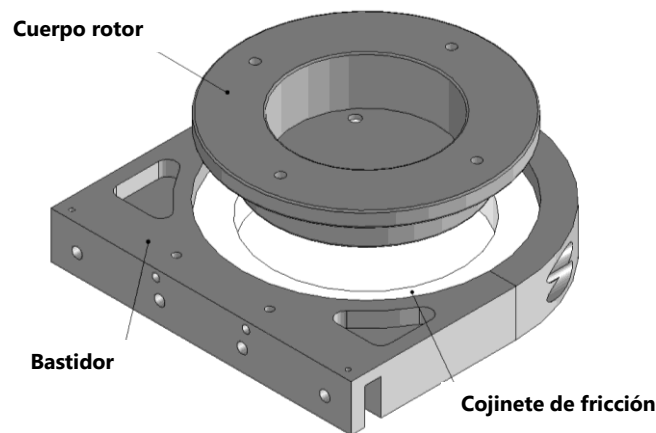
Es la pieza que se aloja en el cojinete de fricción y desliza sobre el mismo, formando la articulación con el cuerpo del bastidor. Las zonas de contacto con el cojinete se han sombreado en verde en la Figura 5.7. Sobre este elemento se fija la polea mayor, que sobresale por encima del bastidor. En el interior de la cajera circular se aloja el motor y la reductora que accionan el segundo movimiento de orientación.

Unido tanto a la polea mayor como a la placa circular por tornillos de métrica seis, está fabricado en PVC y tiene un diámetro exterior de 164 mm.

▪ Placa circular

Es un elemento de transición que hace de unión entre el cuerpo rotor y la estructura inferior. Tiene un diámetro de 150 mm, un espesor de 8mm y también es de PVC.





*Figura 5.10. Acoplamiento del cuerpo rotor.*

- Perfiles U

Los dos perfiles en U constituyen la estructura portante que desciende hasta el interior del baño. La separación entre ambos es de 110 mm y en ese espacio intermedio se disponen los elementos del sistema de transmisión (ejes, cojinetes, correas,...) del movimiento de giro correspondiente al eje  $V$ .

La unión roscada con la placa circular se realiza por el extremo recto superior. El material es poliacetal, tienen una longitud total de 225 mm y un espesor máximo en los nervios de 9 mm y de 2 mm en las zonas aligeradas.

- Cubierta

La cubierta es el elemento de unión entre los dos perfiles U y tiene tres funciones importantes:

1. Dar mayor rigidez a la estructura.
2. Proteger a los elementos mecánicos de transmisión del contacto con el baño electrolítico.
3. Formar un espacio estanco entre los perfiles, con lo que se logra disminuir el peso del brazo rotor, aumentando el volumen sumergido y por tanto el empuje del fluido.

Este elemento ha sido diseñado para que se adapte al contorno de los perfiles U. Además, la estanqueidad queda asegurada por medio de una junta tórica. El material es ABS y la unión con los perfiles es por medio de tornillos M3 de nylon de cabeza avellanada.

#### 5.4.1.4. Descripción del antebrazo

El antebrazo constituye el tercer eslabón de la cadena cinemática del subsistema mecánico. El sistema de transmisión, hace llegar el movimiento de giro del motor 2 hasta el eje de rotación del antebrazo. Este giro relativo del antebrazo respecto al brazo rotor forma el segundo movimiento de orientación del dispositivo V.

La longitud del antebrazo desde el eje de rotación hasta la cara exterior de la placa de sujeción es de 87 mm.

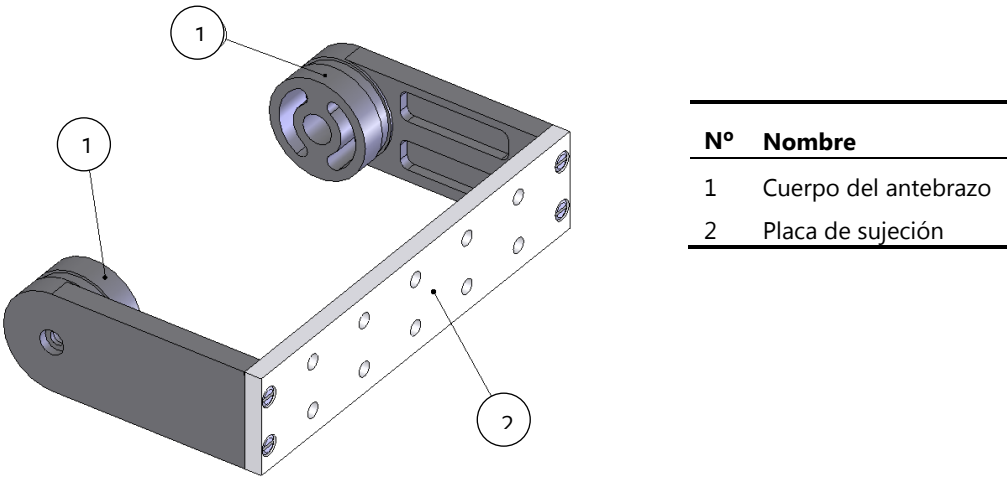


Figura 5.11. Componentes del antebrazo.

▪ Cuerpo del antebrazo

Está formado por dos piezas simétricas de PVC que van unidas al eje de rotación correspondiente al eje V mediante un tornillo de cabeza ranurada y un prisionero que impide el giro relativo, ambos de métrica M5.

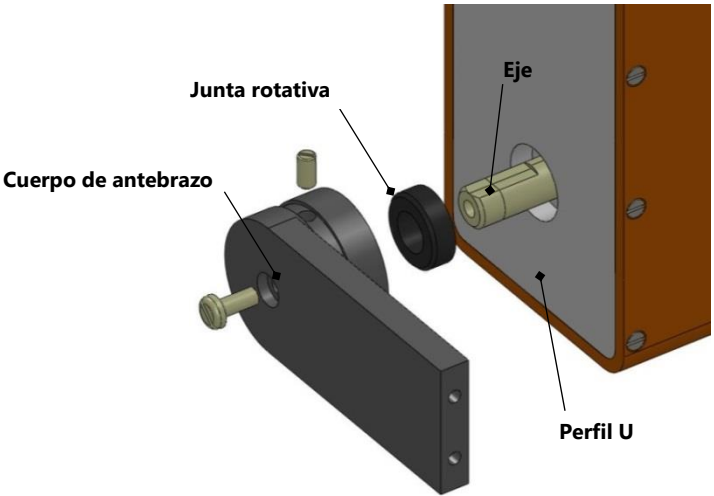


Figura 5.12. Detalle de unión del cuerpo del antebrazo con el eje.

En la Figura 5.12 puede apreciarse en detalle la disposición de los elementos que forman la unión del cuerpo del antebrazo con el eje de rotación. El tornillo prisionero mencionado actúa sobre el plano localizado en la zona cercana a la punta del eje.

La junta de sellado rotativa para ejes tiene la función de impedir el paso de la solución electrolítica al interior de la máquina a través de los orificios mecanizados en los perfiles para el paso del eje. Está fabricada en caucho nitrílico (NBR) y lleva un acoplamiento con apriete en el alojamiento circular mecanizado en el perfil U.

- Placa de sujeción

Este elemento forma parte del sistema de sujeción y tiene una matriz de taladros pasantes que permiten fijar uno o varios elementos soporte de la pieza. Se trata de una pieza rectangular de dimensiones 180x40 mm y 7 mm de espesor que va unida a los dos elementos del cuerpo del antebrazo cerrando la estructura del mismo.

La matriz de taladros mencionada hace más versátil el sistema de sujeción del modelo ya que permite:

- En piezas de pequeño tamaño, sostener varias de ellas simultáneamente, colocándolas a una distancia prudencial.
- En piezas de mayor tamaño o de geometría compleja, optar por sujetar la pieza por dos puntos.

#### **5.4.1.5. Descripción del sistema de sujeción**

El sistema de sujeción del *DAOC* que se ha diseñado es capaz de adaptarse a una gran variedad de formas y dimensiones de las piezas. Además permite establecer una metodología para el soporte del mandril, de la que hasta ahora se carecía, dentro del proceso productivo, con su consiguiente ahorro de coste y tiempo.

En el apartado anterior se ha explicado la versatilidad que incorpora el diseño de la placa de sujeción y seguidamente se terminará de definir la metodología a seguir para sujetar la pieza.

La pieza (3) de la Figura 5.13 es un cilindro de nylon 10 mm de diámetro que se fija por un extremo a la parte posterior del modelo o mandril mediante una unión pegada. La longitud del cilindro (3) puede variar en función de la forma y la distancia a la superficie donde va a ser pegada. El extremo libre se introduce en el orificio de la pieza (2) y se fija con dos prisioneros. El conjunto se une a la placa de sujeción (1) por medio de dos tornillos M6.

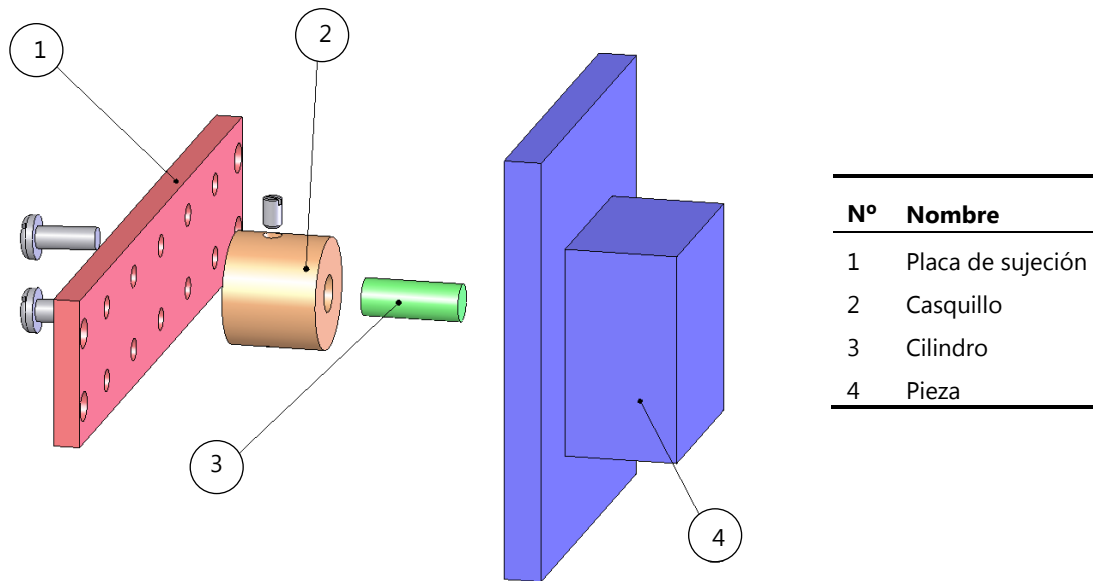


Figura 5.13. Esquema de sujeción de la pieza.

Se puede observar que las piezas (2) y (3) son de geometría muy simple y de fácil fabricación.

En piezas de masa elevada (recuérdese que la carga máxima es de 1 Kg.) puede optarse por la sujeción en dos puntos.

#### 5.4.1.6. Descripción del subsistema motor y de transmisión

Su misión es dotar de movimiento a la cadena cinemática según las órdenes dadas por la unidad de control. En el *DAOC* los actuadores son motores paso a paso, acoplados mecánicamente a una reductora que permite reducir su velocidad y aumentar su par. También incluye los elementos de transmisión, encargados de transmitir el movimiento desde los actuadores hasta las articulaciones.

##### ▪ Actuadores

El sistema motriz del *Sistema de Orientación Catódica* está compuesto por dos motores paso a paso unipolares, uno por cada eje de rotación. Ambos motores son del mismo modelo: *Sanyo Denki 103H546-0440*.

Se trata de un motor híbrido de dos fases. El rotor está construido con un imán cilíndrico que se ha magnetizado en la dirección axial del motor, este imán se coloca entre dos piezas de hierro dulce que presenta 50 dientes. En el estator se dispone de cuatro pares de polos cuyo núcleo de hierro presenta una serie de estrías que permiten disponer de un ángulo de paso de  $1,8^\circ$ , esto es, 200 pasos por vuelta.

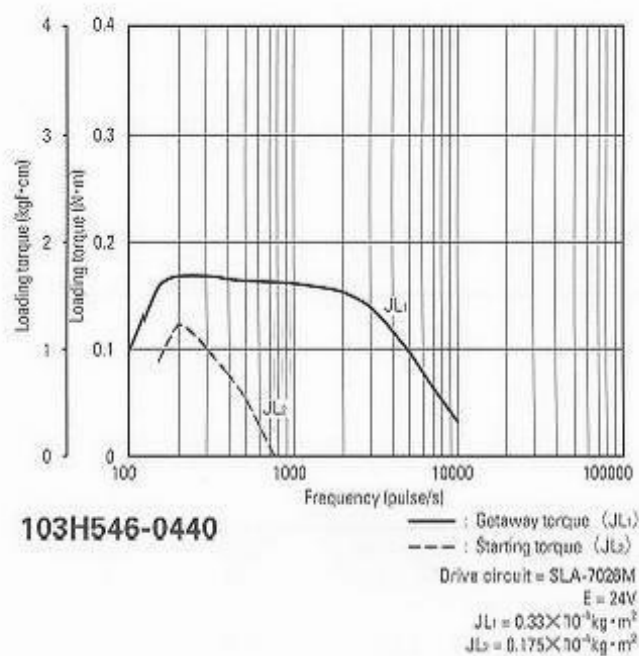
Este modelo de motor sólo permite la conexión unipolar. La denominación unipolar se debe al hecho de que la circulación de la intensidad en cada devanado sólo puede ser

en un sentido. Los devanados van conectados en serie, lo que equivale a una configuración de 6 hilos.

*Tabla 5.2. Especificaciones técnicas de los motores paso a paso.*

Tensión	Intensidad	Resistencia	Inductancia	Par de retención	Ángulo de paso	Masa
3,15 V	1 A/fase	3,15 $\Omega$ /fase	2,8 mH/fase	0,147 N.m	1,8°	200 g

En la Figura 5.14 se muestra la curva par-frecuencia proporcionada por el fabricante de los motores paso a paso elegidos. La apreciación más importante es que el par máximo se consigue a una velocidad de giro de 200 pasos/s, que equivale a 60 rpm, que fue la velocidad de trabajo de los motores.



*Figura 5.14. Curva par-frecuencia del motor Sanyo Denki 103H546-0440.*

#### ▪ Sistema de transmisión: Eje U

Los sistemas de transmisión son los elementos encargados de transmitir el movimiento desde los actuadores hasta las articulaciones. Se incluyen junto con las transmisiones a los reductores, encargados de adaptar el par y la velocidad de la salida del actuador a los valores adecuados para el movimiento de los elementos de la máquina.

La transmisión del movimiento desde el motor al eje de giro del brazo rotor se efectúa mediante una correa síncrona tipo HTD. Los distintos componentes de la transmisión se muestran en la Figura 5.15.

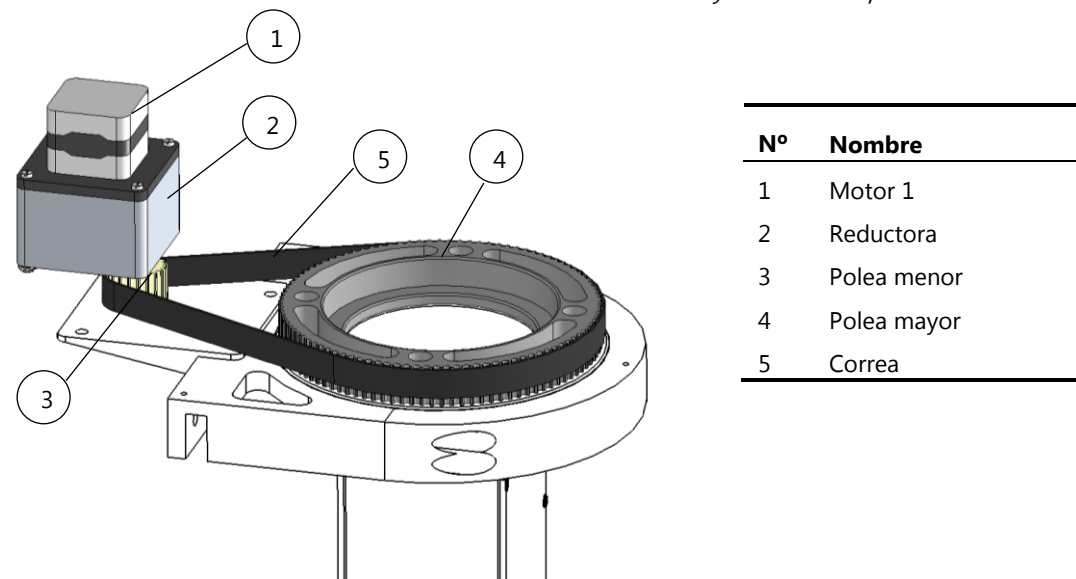


Figura 5.15. Sistema de transmisión del eje U.

Al eje del motor va acopada una caja reductora, tal y como se aprecia en la figura. Esta caja reduce la velocidad de giro adecuándola a las condiciones de trabajo requeridas y aumenta el par de salida. Los engranajes de la reductora son enteramente metálicos y el material de los cojinetes es bronce. La relación de transmisión es 1:50.

Tabla 5.3. Características de la transmisión por correas: eje U.

General	
Relación de transmisión	1:5
Distancia entre ejes (mm)	144,37
Polea menor	
Diámetro (mm)	30,69
Nº de dientes	20
Material	Nylon
Polea mayor	
Diámetro (mm)	158,01
Nº de dientes	100
Material	PVC
Correa	
Tipo	HTD
Longitud (mm)	635
Nº de dientes	127
Ancho	15 mm
Paso	5 mm

Al eje de salida de la reductora va acoplada la polea menor, fijada por un prisionero. Mientras, la polea mayor (descrita con anterioridad) está unida rígidamente al cuerpo del

brazo rotor. La distancia entre ejes de las poleas es 144,37 mm. Las características de la transmisión por correas se especifican en la Tabla 5.3.

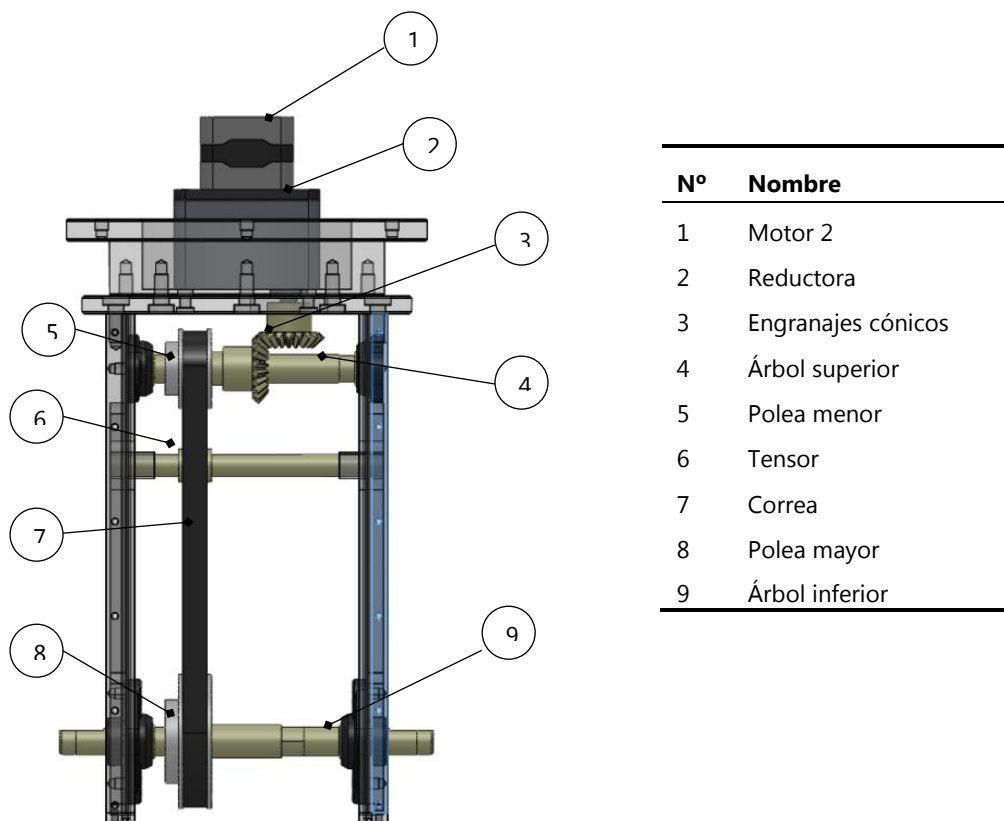
La relación de transmisión total de la transmisiones de 1:250, lo que supone una velocidad de rotación del eje U de 0,24 rpm

▪ Sistema de transmisión: Eje V

La transmisión de potencia desde el motor paso a paso 2 al eje de giro del antebrazo se efectúa en dos etapas:

1. El motor está colocado en posición vertical, por lo que el eje de giro del mismo forma un ángulo de 90° con el eje de giro del antebrazo. Esto se resuelve con una transmisión por engranajes cónicos, uno de los cuales se acopla al eje del motor (por medio de un prisionero) y el otro se ajusta a un árbol intermedio (unión adhesiva).
2. La transmisión de par desde el árbol intermedio al eje inferior, se realiza mediante una correa síncrona tipo HTD. En cada extremo del árbol inferior se acoplan respectivamente las dos piezas que forman el cuerpo del antebrazo.

Los distintos componentes de la transmisión se muestran en la Figura 5.16. La reductora que va acoplada al motor es idéntica a la de la transmisión del eje U.



*Figura 5.16. Sistema de transmisión del eje V.*

Los engranajes cónicos son de dientes rectos y están compuestos por material plástico poliacetal.

*Tabla 5.4. Características de los engranajes cónicos.*

<b>Material</b>	Delrin
<b>Relación de transmisión</b>	1:1
<b>Módulo</b>	1,5
<b>Número de dientes</b>	20
<b>Diámetro total (mm)</b>	32,12
<b>Ángulo de espaciado</b>	45°
<b>Ángulo de presión</b>	49° 48'

Las características de la transmisión por correas se especifican en la

Tabla 5.5. La relación de transmisión total, incluida la reductora, es 1:90, lo que corresponde a una velocidad de rotación del eje V de 0,67 rpm.

*Tabla 5.5. Características de la transmisión por correas: eje V.*

<b>General</b>	
Relación de transmisión	1,8:1
Distancia entre ejes (mm)	162,5
<b>Polea menor</b>	
Diámetro (mm)	32
Nº de dientes	20
Material	Aluminio
<b>Polea mayor</b>	
Diámetro (mm)	57,45
Nº de dientes	36
Material	Aluminio
<b>Correa</b>	
Tipo	Dentada
Longitud (mm)	480
Nº de dientes	96
Ancho	10 mm
Paso	5 mm

Cada eje se soporta sobre dos cojinetes fijados con tornillos a la cara interior de los perfiles U. Son cojinetes de fricción autoalineables comercializados por la casa *igus®*. Entre sus características destacan:



- Funcionamiento en seco libre de mantenimiento.
- Alta rigidez.
- Compensación de errores de alineación.
- Resistencia a los productos químicos.
- Muy poco peso.

Tanto la carcasa como el casquillo están fabricados en materiales plásticos desarrollados por el fabricante, caracterizados por una alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción. Todos son idénticos con un diámetro nominal interior de casquillo de 12 mm.

#### **5.4.2. Subsistema de control**

El control de posición del *DAOC* se ejecuta a través de un programa informático instalado en PC, dentro de una arquitectura abierta de control. El operador introduce las instrucciones desde la interfaz y los comandos son enviados, a través del puerto serie RS232, a dos tarjetas controladoras independientes, una para cada eje.

Los circuitos de control integran tanto la parte de potencia como la parte de control y generación de secuencias de impulsos. Procesan los comandos y modulan la potencia que envían a los motores paso a paso para cumplir con las especificaciones de movimiento introducidas: ángulo de movimiento, sentido de giro, velocidad, etc.

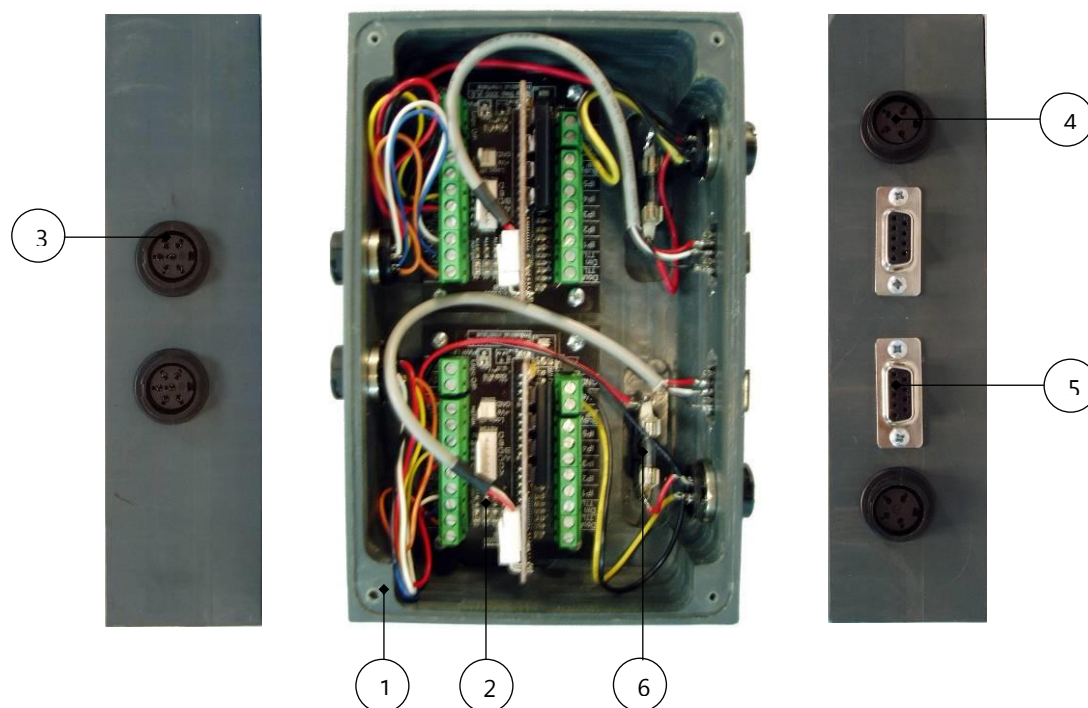
##### **5.4.2.1. Unidad de control**

La unidad de control está compuesta por los elementos indicados en la Figura 5.18.

La caja ha sido construida en PVC y sus dimensiones son 177x120 mm y 45 mm de alto. La tapa está fabricada en chapa de acero inoxidable y dispone de sus correspondientes orificios de ventilación. Va fijada a la caja por cuatro tornillos también de acero inoxidable.



*Figura 5.17. Unidad de control del DAOC.*



Nº	Nombre
1	Caja.
2	Tarjetas controladoras.
3	Dos conectores hembra DIN C091B de 6 vías.
4	Dos conectores hembra DIN C091B de 4 vías.
5	Dos conectores hembra DB 9 pines RS232.
6	Fusibles de protección de las tarjetas.

*Figura 5.18. Elementos de la unidad de control.*

La unidad de control del *DAOC* incorpora dos tarjetas de control *Easy Step 3000 Industrial Interface*, una para cada motor. De esta manera puede controlarse cada movimiento de orientación de manera independiente. Cada controlador *Easy Step 3000* (en versión pro con funciones de aprendizaje y repetición) está montado sobre un circuito con bornes de conexión mediante tornillo que permite integrar el controlador en cualquier máquina o aplicación muy fácilmente. Incorpora entrada y salida de 5V protegida, indicador de alimentación correcta y protección contra cortocircuitos. Las características más relevantes son:

- Tensión de alimentación del circuito lógico: 6,5 a 30 V dc.
- Controla motores paso a paso de hasta 35 voltios y 3 amperios por fase.
- Tanto en modo de 2 fases, 1 fase y medio paso.

- Registro de posición actual +/- 100.000.000.000 de pasos.
- Comandos de moviendo absoluto y relativo.
- Conexión para comunicación vía puerto serie RS232.
- Registro de posición cero (home).

El controlador tiene 4 modos de funcionamiento:

1. El modo PC le permite controlar un motor paso a paso mediante órdenes enviadas desde un puerto serie RS232. Este es el modo que se emplea en el sistema que se describe.
2. En el modo esclavo el circuito se controla mediante las entradas de paso y dirección. Por cada impulso el circuito mueve el motor un paso.
3. En el Modo Tensión el controlador se controla con una tensión de entre 0 y 5V. Esto permite controlar la posición del motor con la ayuda de un potenciómetro, de forma parecida a como funciona un servo.
4. En el modo de aprendizaje, el módulo almacena una serie de instrucciones que se le enviadas por el puerto serie y luego las ejecuta al pulsar un botón.

Además cuenta con un registro interno de posición que almacena la posición relativa en pasos desde un origen definible por el usuario y un registro de marca para hacer movimientos secuenciales. También se le pueden programar la aceleración y velocidad máxima de pulsos para ajustarse a casi cualquier motor paso a paso unipolar del mercado.

Las tarjetas controladoras tiene la opción de que en condiciones de motor parado continúe circulando una corriente por los devanados adecuada para que el motor mantenga su posición. Sin embargo esta posibilidad queda descartada para esta aplicación debido a que el tiempo de permanencia en una determinada posición puede alargarse y se corre el riesgo de que el calentamiento que experimentan los devanados acabe por provocar el fallo del motor.

#### **5.4.2.2. Software de control**

El sistema desarrollado dispone de un programa para el control del equipo. Éste forma parte, a su vez, de un software más amplio desarrollado específicamente para la simulación y optimización del proceso de electroconformado (*ELECFORM3D™*).

En la pantalla principal o "Pantalla de Mandos" (Figura 5.19) se presenta la posición del dispositivo en tiempo real. Para ejecutar un movimiento puede seleccionarse el ángulo

relativo y seleccionar el movimiento y su sentido. También dispone de la opción retorno a cero.

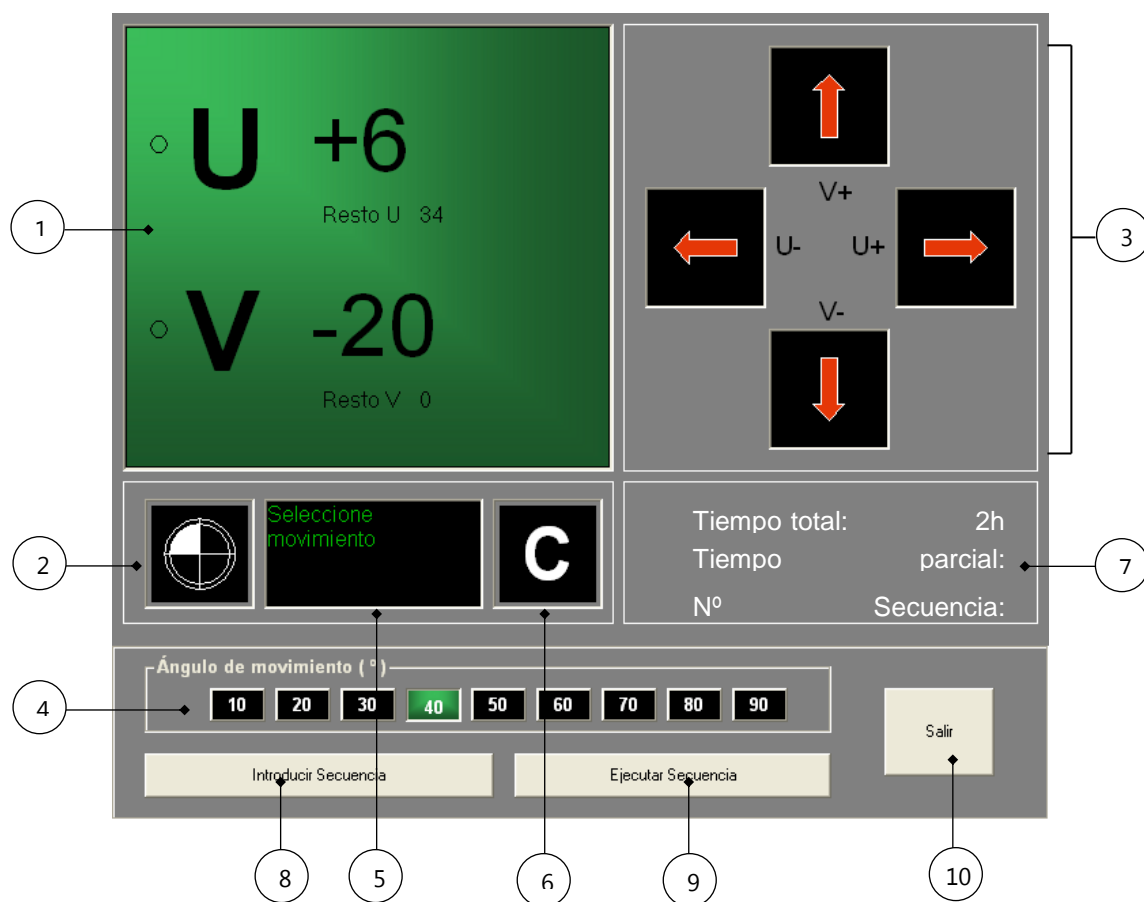


Figura 5.19. Funciones de la pantalla de Mandos.

Nº	Nombre	Función
1	Pantalla de Posición	Posición angular (en grados) actualizada de la pieza.
2	Origen	Retorno a cero (origen de la máquina).
3	Botones de Movimiento	Ejecución de movimiento en el modo operativo manual.
4	Selección de Ángulo	Selección el ángulo de movimiento siguiente en el modo operativo manual. Son ángulos relativos (respecto a la posición actual)
5	Pantalla de mensajes	Muestra mensajes de funcionamiento y alarmas.
6	Borrar	Borra la pantalla de mensajes.
7	Cuadro de Información de Secuencia	Se muestran informaciones de tiempo total del proceso, tiempo parcial en la posición actual y número de secuencia en ejecución.
8	Introducción de secuencia	Pasar a la pantalla de introducción de secuencia de movimientos.
9	Ejecución de secuencia	Ejecución de la secuencia de movimientos definidos en la pantalla de introducción de secuencia.
10	Salir	Se usa para salir de la pantalla de Mandos.

Otra de las opciones que pueden realizarse es introducir una secuencia de posiciones (hasta diez) y el tiempo de detención en cada una de ellas. Una vez introducida la secuencia se vuelve a la pantalla principal y se ejecuta. El tiempo de estancia en cada posición es controlado por un temporizador que envía a las tarjetas controladoras los datos de la siguiente posición una vez se haya cumplido el tiempo especificado para la actual. En la Pantalla de Mandos puede verificarse la posición actual, el tiempo total y parcial. La pantalla del modo secuencia se muestra en la Figura 5.20.

Ciclo básico de secuencia de movimientos		
Posición absoluta U	Posición absoluta V	Tiempo (min)
Ángulo (°)	Ángulo (°)	
90	0	240
0	-45	360
-90	0	120

Importar secuencia
Confirmar secuencia
Salir

*Figura 5.20. Pantalla del Modo secuencia.*

#### 5.4.3. Fabricación del prototipo

Para la fabricación del prototipo se han usado diversos métodos de fabricación, cada uno de los cuales se describen a continuación.

- Conformación por arranque de material
- Modelado por deposición de materia fundida (FDM)
- Punzonado de chapa

El cuerpo del bastidor es una de los elementos que presentaron un proceso de fabricación más complejo. Las dos piezas que lo componen fueron mecanizadas por separado, sin embargo, el contorneado circular que forma el alojamiento del cojinete de deslizamiento de delrin fue realizado con ambas piezas unidas para garantizar una buena precisión dimensional. Por otro lado, destaca el mecanizado de cajas en la cara superior e inferior con el fin aligerar su peso. En la Figura 5.21 también se muestra una imagen tomada durante la fabricación de la carcasa en la máquina de FDM.



*Figura 5.21. Medición y mecanizado del cuerpo del bastidor. Carcasa en la máquina de FDM.*

En la Figura 5.22 se muestran las imágenes del prototipo del subsistema mecánico del DAOC.



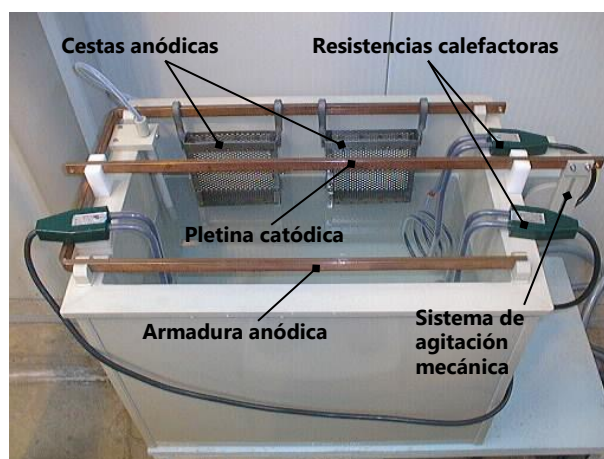
*Figura 5.22. Prototipo del subsistema mecánico del DAOC.*

## 5.5. Métodos y materiales

### 5.5.1. Equipo de electroconformado

El equipo de electroconformado empleado en los ensayos de validación está compuesto por una zona de deposición, un sistema de filtración del baño electrolítico y una zona de regulación y control.

La zona de deposición está constituida básicamente por un tanque o cuba de electrólisis con todos los accesorios necesarios para su adecuado funcionamiento y un sistema de conexiones con el resto de las zonas de la instalación (ver Figura 4.). Dicho tanque está fabricado en polipropileno con unas dimensiones útiles de 600x400x500 mm, se encuentra calorifugado y está equipado con una armadura anódica-catódica formada por pletina de cobre de 20x10 mm de sección.



*Figura 5.23. Tanque de deposición de la instalación de electroconformado de níquel.*

Entre los elementos accesorios se encuentran tres resistencias de inmersión fabricadas en teflón con una potencia individual de 800 W, con lo que se satisfacen las necesidades de calentamiento previstas. Sólo dos de ellas se utilizan en el calentamiento del baño, mientras que la tercera es de reserva.

Se emplearon ánodos comerciales de la marca *Inco*, modelo "*S-Rounds Electrolytic Nickel*". Se trata de piezas individuales redondeadas de unos 25 mm de diámetro y 6.5 mm de espesor que no presentan las esquinas o bordes afilados característicos de las piezas cuadradas, lo cual garantiza un mejor asentamiento en las cestas y una manipulación más segura. Además, el modelo seleccionado contiene una pequeña cantidad de azufre que eleva la activación electroquímica de la reacción de disolución del ánodo. Los ánodos estaban contenidos en una única cesta de titanio

con sección rectangular y unas dimensiones de 170x200x35 mm. La cesta estaba forrada con una bolsa de polipropileno y colgada por medio de dos ganchos a una de las barras que forman la estructura anódica en la zona central del lado más largo del depósito.

Además dispone de un sistema mecánico de agitación que imprime un movimiento de oscilación a la barra catódica. EL actuador del dispositivo es un motorreductor con velocidad de salida 25 r.p.m. acoplado a un mecanismo excéntrico de corredera-manivela. El sistema de agitación no fue empleado en los ensayos de validación del DAOC con el objeto de estudiar de manera aislada el efecto de los movimientos de orientación programados, sin la influencia que podría provocar el movimiento de oscilación catódica.

El sistema de filtración del equipo tiene como objetivo eliminar las partículas orgánicas y contaminantes presentes en la solución de sulfamato de níquel a fin de prevenir rugosidades o imperfecciones en el depositado del metal. La filtración se realiza mediante filtro de polipropileno modelo MF120 1M – 160/20 con cartucho de 10" y bomba de la marca *Siebec MC15-10* de arrastre magnético con un caudal teórico de 1,5 m<sup>3</sup>/h. Se trabajó con recirculación continua, lo que para el caudal indicado supone unas 9 renovaciones a la hora.

Por último, la zona de regulación y control tiene como elementos principales un rectificador de regulación continua por volante con una potencia útil de 0,8 kW, tensión de corriente continua de 0-16 V e intensidad máxima de 50 A y el dispositivo de control de la temperatura que consta de una sonda PTC marca *AKO-155801*, funda pírex y caja de mando con indicador visual digital de temperatura situado en el cuadro general.

### **5.5.2. Condiciones operativas**

Las condiciones operativas referidas a composición del baño electrolítico, temperatura y pH, fueron las mismas que las descritas en el capítulo 3 (ver apartado 3.2.2.1) y se resumen en la Tabla 3.2.

El baño electrolítico consistió en una solución de sulfamato de níquel convencional con la única novedad de la incorporación de 600 cm<sup>3</sup> de un agente humectante para eliminar el riesgo de aparición el efecto de picado en la superficie de las electroformas. Se mantuvo un valor constante de densidad de corriente medio de 4 A/dm<sup>2</sup> y el tiempo de deposición elegido fue de 24 horas.



*Tabla 5.6. Condiciones operativas de los ensayos.*

<b>Composición del electrolito</b>	
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	400 g/L
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50 g/L
Agente humectante <i>Elpely 22C</i>	7,5 cm <sup>3</sup> /L
<b>Aditivos</b>	
Ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico (NTS)	2 g/L
2-butino-1,4-diol (BD)	20 mg/L
<b>Condiciones de electrodeposición</b>	
pH	4,5
Temperatura	45°C
Densidad de corriente	4 A/dm <sup>2</sup>
Tiempo de deposición	24 horas

### 5.5.3. Definición del modelo para ensayos de validación

En la fase de diseño y selección de material del modelo que se emplearía en los ensayos se tuvieron presentes las siguientes especificaciones:

- Geometría básica característica de piezas reales con espesor no uniforme.
- Identificación a priori de las posiciones de orientación más favorables.
- Viabilidad de estudio del efecto sobre la concentración de corriente en aristas.
- Presencia de una singularidad geométrica negativa (ranura).
- Superficies planas o suaves que facilitaran la medición de espesores.
- Facilidad de separación de la electroforma.
- Modelo permanente que no resultase dañado durante la fase experimental.
- Sencillez en la fabricación.

La geometría del modelo seleccionado para los ensayos de validación del DAOC se muestra en la Figura 5.24. Se trata de un cubo de 50 mm de lado en el que se realizó la electrodeposición sobre tres de sus caras. La cara frontal (de color fucsia en la imagen), enfrentada al ánodo en la posición estática, y la cara superior (verde) se mantuvieron planas, mientras que en el centro de la cara lateral se mecanizó una ranura (azul) de media caña de 16 mm de ancho y 40 mm de longitud. Además se redondearon las tres aristas con un radio de 2 mm para evitar el excesivo crecimiento nodular en esas zonas, siguiendo las recomendaciones de diseño para electroconformado [20].

El material del modelo fue PVC rígido y, tras los ensayos preliminares, se decidió disponer de dos piezas de metacrilato que ejercieran de pantallas para evitar el crecimiento arborescente incontrolado en los bordes de las electroformas, lo que ponía en peligro la repetibilidad de los ensayos. La conexión de la superficie activa con la armadura catódica se efectuó en el punto central del borde de la cara superior más alejado de la cara frontal (representado con un punto rojo en la Figura 5.24)

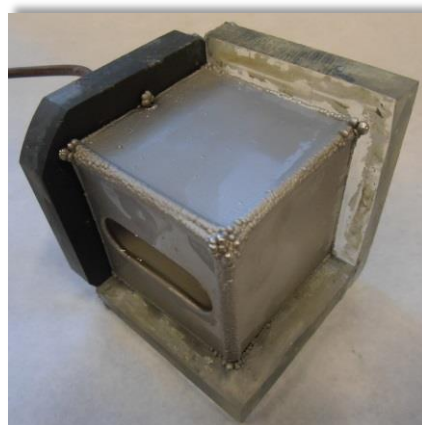
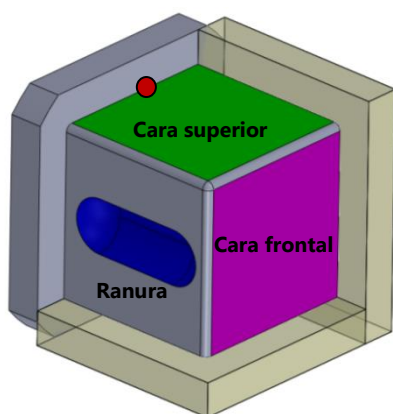


Figura 5.24. Modelo empleado en los ensayos de validación del DAOC.

La metalización del modelo se realizó por aplicación con pincel de plata química LS de la compañía *Hans Wolbring GMBH*. Sus características son las siguientes:

- Contenido metálico:  $45 \pm 0.2\%$  Ag
- Diluyente: DH 14 G
- Tiempo de secado: 20°C/30 min 80°C/10 min 150°C/5 min
- Resistencia de la superficie plateada: 0.04 a 0.02  $\Omega$
- La conductividad térmica y eléctrica depende del grado de secado y de la clase de calor empleado.

#### 5.5.4. Desarrollo experimental

Se realizó un diseño de experimentos multifactorial de dos factores: orientación con el DAOC y aditivos orgánicos. Tal como se indica en el resumen de la Tabla 4., el primer factor tenía tres niveles: el primero correspondía a una electrodeposición en estático, el segundo a una electrodeposición con orientación catódica discreto con una permanencia de una hora en cada posición y el tercero se diferenciaba del anterior en que el movimiento era prácticamente continuo, dado que los cambios de posición se activaban cada 90 segundos. El objetivo planteado fue no sólo estudiar el efecto de la orientación catódica respecto a un posicionamiento estático convencional, sino además evaluar las

diferencias entre un movimiento discreto y uno continuo en el que se modifique constantemente la distribución de corriente en la superficie catódica.

La incorporación de aditivos orgánicos en el baño electrolítico como segundo factor, añadía a la investigación la posibilidad de analizar la interacción con el efecto de nivelación del depósito generado por los mismos. Se escogió la combinación de aditivos (ver Tabla 3.2) que ofreció mejores resultados en términos de dureza y tensiones internas en concordancia con las conclusiones expuestas al final del estudio del capítulo 3.

*Tabla 5.7. Resumen del diseño de experimentos.*

<b>Factores</b>	<b>Niveles</b>	
Orientación DAOC	D0	Estático
	D1	Periodo 1 hora
	D2	Periodo 90 seg.
Aditivos	A0	Sin aditivos
	A1	Con aditivos
Tratamientos	6	
Replicaciones	3	
<b>Total de ensayos</b>	<b>18</b>	

Se realizaron tres replicaciones con aleatorización de tratamientos, para un total de 18 ensayos.

La orientación del modelo se realizó en un ciclo continuo de tres movimientos, representados en la Figura 5.25, ejecutado durante las 24 horas que duró cada ensayo. Los tres posicionamientos seleccionados correspondían a la orientación enfrentada al ánodo de cada una de las tres caras activas del modelo.

Una vez finalizado cada ensayo de electrodeposición se siguieron los siguientes pasos para la preparación y medición de la electroforma:

1. Separación del modelo.
2. Determinación de la masa de la misma haciendo uso de una balanza electrónica de precisión *AND GR-200*, con capacidad y resolución de 210 g x 0,1 mg.
3. Corte con disco abrasivo de la cara lateral, con objeto de facilitar la medición de espesores en los puntos cercanos a la esquina en las caras planas.
4. Medición de espesores haciendo uso de un micrómetro analógico de exteriores de

contacto esférico con un rango de mediciones de 0 a 25 mm y una resolución de 0,01 mm. En las caras frontal y superior, se realizaron en una matriz cuadrada de 25 puntos a una equidistancia de 10 mm. También se tomaron medidas de espesor en 4 puntos a lo largo de la línea central del fondo de la ranura situada en la cara lateral, a una equidistancia de 5 mm.

5. Determinación de la masa de las caras frontal y superior, después de realizado el corte, con objeto de realizar el estudio del efecto sobre el crecimiento de borde.

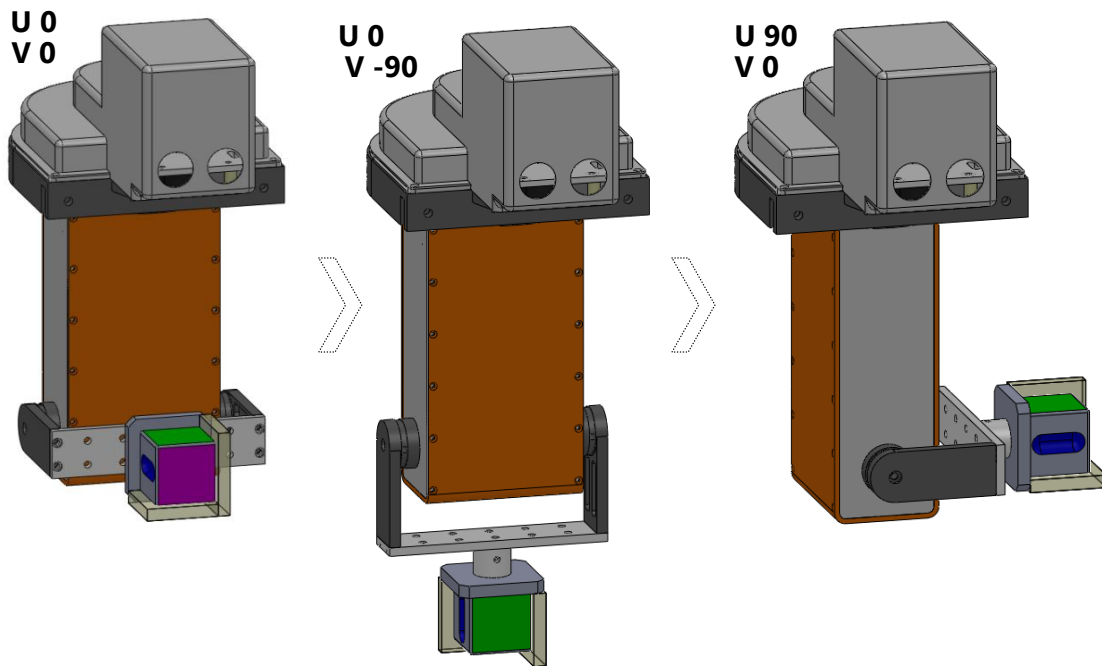


Figura 5.25. Secuencia de orientación durante los ensayos de validación del DAOC.

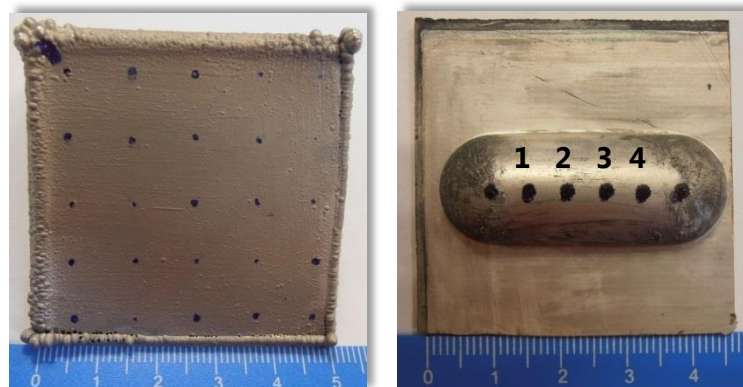
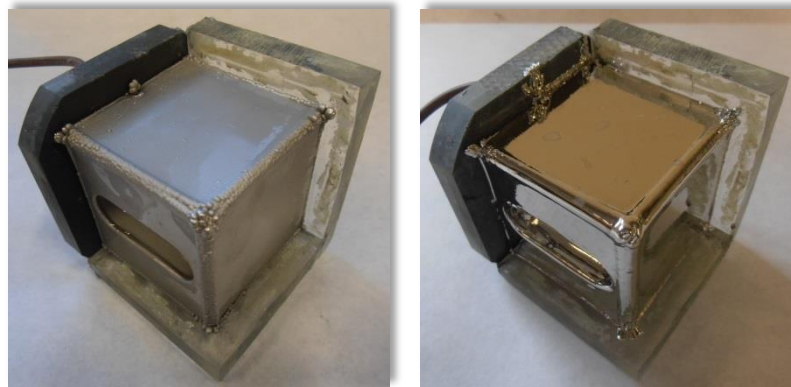


Figura 5.26. Localización de puntos de medición de espesores  
(a) Caras planas (b) Fondo de la ranura

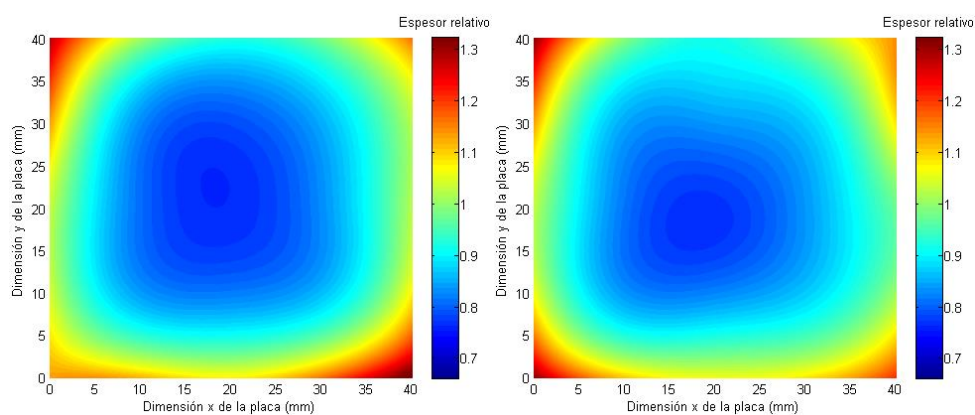
## 5.6. Resultados y discusión

Como norma general, en las electroformas obtenidas en los ensayos se aprecia que el principal factor de distorsión en la distribución de espesores es el sobrecrecimiento producido en las aristas de encuentro de las tres caras, debido a la concentración de densidad de corriente característica de estas zonas. El segundo factor más importante es la aparición de crecimiento nodular continuo en los bordes de la electroforma, que en algunos ensayos provocó la formación de nódulos de tamaño considerable que hubo que separar de la electroforma.



*Figura 5.27. Modelo y electroforma de ensayos de validación del DAOC.*

Una vez realizadas las mediciones en las dos caras planas de las electroformas ensayadas, se representa la distribución de espesores relativos en forma de mapas de color (ver Anexo I) para facilitar la interpretación y análisis de los efectos producidos por los movimientos de orientación y aditivos. Tal como se observa en las imágenes de la Figura 5.28 el rasgo común en el reparto de espesores es la localización de una zona valle en el centro de la cara y un aumento progresivo del espesor a medida que se aproxima al contorno, como consecuencia del efecto de esquina y borde comentados con anterioridad.



*Figura 5.28. Distribución de espesores en la cara superior de electroforma obtenida con aditivos (a) Estático (b) Tres posiciones 90 seg.*

Como dato general cabe indicar que el espesor medio teórico de todas las muestras, calculado a partir de la masa considerando un peso específico del níquel de  $8,9 \text{ g/cm}^3$  y distribución uniforme, tiene un valor de 1,03 mm. Por su parte, la media de espesores determinados en el punto central de la cara frontal y superior es 0,83 y 0,74 mm respectivamente.

Los resultados que se muestran y analizan a continuación se centran en el efecto de la orientación catódica anteriormente descrita, con y sin aditivos orgánicos en el baño electrolítico, sobre cuatro variables:

- La relación de espesor de la cara superior respecto a la cara frontal.
- La distribución de espesores en cada cara por separado.
- El crecimiento en las aristas y bordes.
- El espesor en el fondo de la ranura.

El análisis de la evolución de estos cuatro parámetros permitió evaluar de manera cuantitativa las bondades y limitaciones del dispositivo de orientación, así como la influencia de la frecuencia de movimientos y la interacción de los aditivos sobre la distribución de espesores en superficies suaves y zonas críticas, como es el caso de una ranura.

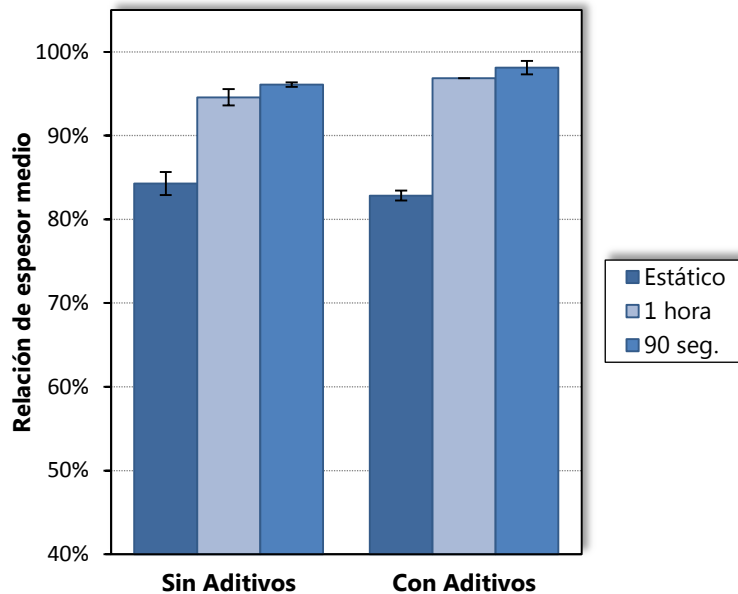
#### **5.6.1. Relación de espesor entre la cara superior y la cara frontal**

La relación entre el espesor medio de la zona central (excluyendo los bordes) de la cara superior y de la cara frontal es un indicador fiable del grado de uniformidad de espesor de la electroforma.

Tal como se muestra en el gráfico de la Figura 5.29, la relación de espesores medios de ambas caras está en torno al 83-84% para una electrodeposición en estático, aumentando hasta un 95-97% para un ciclo de tres movimientos en períodos de una hora. Al reducir el periodo a 90 segundos, la tendencia mostrada es ligeramente ascendente hasta alcanzar un 96-98%, es decir, los espesores medios en ambas caras son prácticamente iguales. Sin embargo, el estudio estadístico de la muestra indica que, aplicando el método de diferencia honestamente significativa (HSD) de Tukey, las diferencias observadas en los resultados para los dos periodos no son estadísticamente significativas, con un nivel de confianza del 95%. Tampoco las diferencias debidas al empleo o no de aditivos orgánicos son estadísticamente significativas en este caso.

Del análisis de los primeros resultados se concluye que al introducir el movimiento de orientación catódica se produce una mejora media en la relación de espesores medios de

las caras frontal y superior. Dicha mejora puede cuantificarse en un valor medio de un 13%. Ahora bien, un estudio más exhaustivo requiere, no solo del análisis de la media de espesores, sino además del efecto sobre espesor en el punto crítico o más débil de cada cara, esto es, el punto central.



*Figura 5.29. Relación entre el espesor medio de la cara superior y de la cara frontal.*

La Figura 5.30 muestra una comparativa del cociente entre el valor de espesor en el punto central de la cara frontal y el de la cara central. Se advierte una tendencia al crecimiento debida al factor de orientación con el DAOC, lo cual quiere decir que los espesores en el punto central de ambas caras tienden a igualarse. La relación en estático es de un 81-82% y alcanza el 94-95% para posicionamiento discreto con periodo de una hora. Cuando se reduce el periodo a 90 segundos, los espesores centrales prácticamente se igualan (98%). El análisis estadístico revela que hay diferencias estadísticamente significativas, con un nivel del 95% de confianza, entre las medias obtenidas en estático y usando el DAOC, pero no para los distintos periodos de movimientos. También se concluye que la presencia o no de aditivos orgánicos no produce un efecto significativo.

El análisis realizado para el espesor en el punto central concuerda con el realizado anteriormente para los espesores medios, con una mejora idéntica de un 13%. Por tanto, como primera conclusión importante puede establecerse que el DAOC logra mejoras relevantes en la uniformidad de espesor en dos caras perpendiculares, tanto a nivel de espesor medio como en el punto central. El siguiente paso para cerrar este análisis sería evaluar el efecto sobre la distribución de espesores dentro de cada cara.

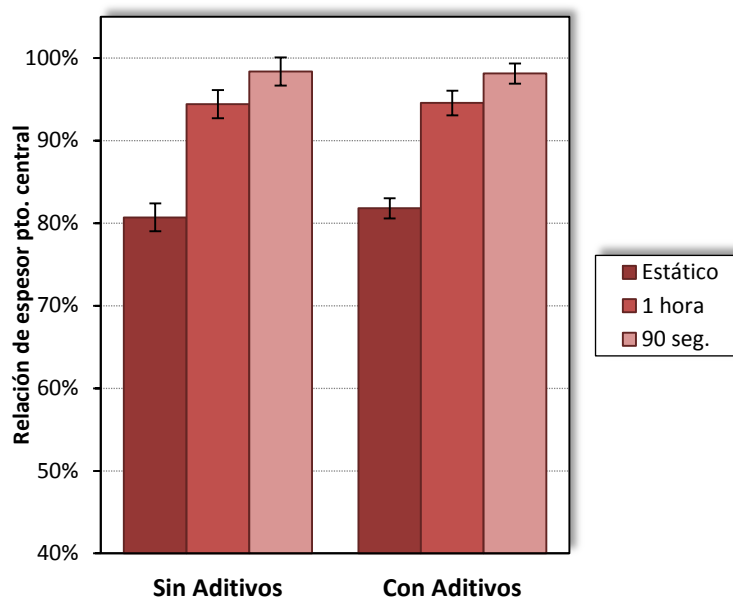


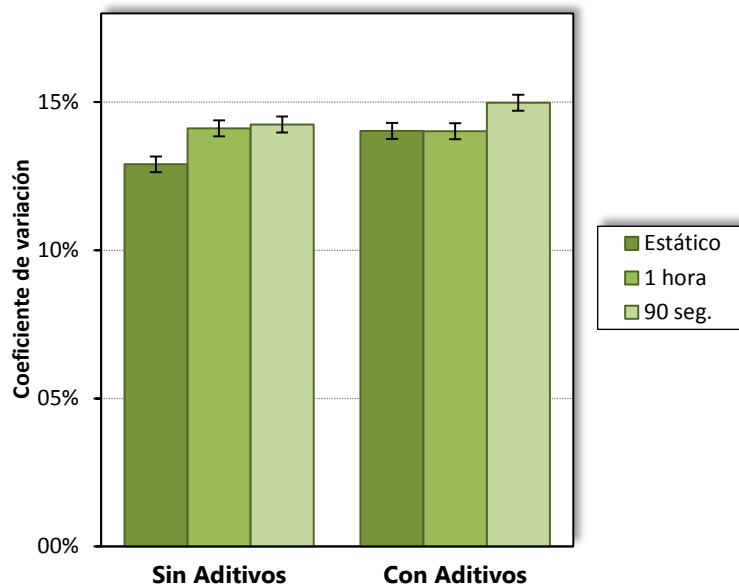
Figura 5.30. Relación entre el espesor relativo en el punto central de la cara frontal y de la cara superior.

### 5.6.2. Distribución de espesores dentro de cada cara

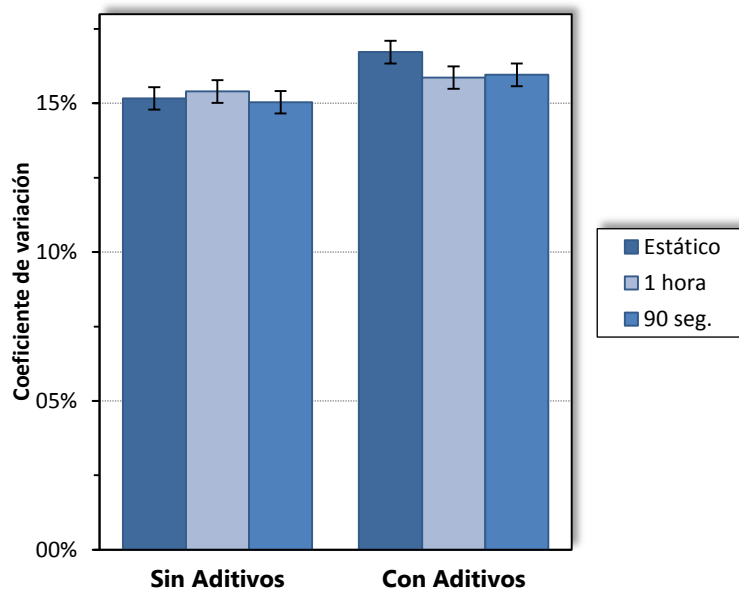
El indicador elegido para el análisis de la distribución de espesores es el coeficiente de variación, que se define como el cociente entre la desviación estándar y la media aritmética de los 25 medidas tomadas en la cara. En primer lugar se analizan los resultados correspondientes a la cara frontal. Se observa en el gráfico de la Figura 5.31 cómo el coeficiente de variación tiene a elevarse ligeramente al introducir la orientación catódica en el proceso. Estadísticamente, sólo son significativas, con un nivel de confianza del 95%, las diferencias entre el ensayo en estático sin aditivos, con valor del 13% y los dos ensayos con movimiento catódico cada 90 segundos, con un 14-15%. Aunque hay que destacar que la diferencia es muy reducida, este empeoramiento de la uniformidad de espesor en la cara frontal era de esperar ya que en las posiciones 2 y 3 (un 66% del tiempo total de electrodeposición) la cara permanece perpendicular al ánodo, lo cual fomenta la deposición en las aristas más próximas al mismo.

El coeficiente de variación de espesores en la cara superior (Figura 5.32) es en general superior al de la cara frontal, especialmente en presencia de aditivos orgánicos en el baño. Alcanza su valor máximo en el ensayo estático, lógicamente, con un valor del 17%. El análisis estadístico, sin embargo, indica que no hay diferencias significativas entre las medias de ninguno de los tratamientos.





*Figura 5.31. Coeficiente de variación de la cara frontal.*



*Figura 5.32. Coeficiente de variación de la cara superior.*

Se concluye por tanto, que el movimiento de orientación catódico tiende a empeorar ligerísimamente la uniformidad de espesor en la cara frontal (en torno al 1%) y no tiene efectos significativos en la cara perpendicular.

### 5.6.3. Crecimiento en aristas y bordes

Para la valoración cuantitativa del crecimiento en aristas y bordes se tomó la relación entre la masa de dicho crecimiento y la masa de la electroforma obtenida por pesaje, tras realizar el corte de la cara lateral. La masa en bordes y aristas se calculó como la diferencia entre la masa total de la electroforma y la masa de la zona central plana donde se

realizaron las 25 mediciones de espesor de cada cara. La masa de la zona central, se obtuvo de manera indirecta a partir del espesor medio y considerando un área de 45x45 mm y 8,9 g/cm<sup>3</sup> como peso específico del níquel.

Los resultados, presentados en el gráfico de columnas de la Figura 5.33, muestran que, a diferencia de las variables estudiadas con anterioridad, el crecimiento de borde es sensible a la presencia de aditivos orgánicos. En presencia de dichos compuestos se aprecia una ligera tendencia a decrecer de esta variable con la incorporación de la orientación catódica, mientras que sin aditivos permanece más estable. Según el análisis estadístico, las diferencias son significativas con un confianza del 95%, entre la media obtenida en el ensayo con aditivos y movimiento cada 90 segundos y el ensayo sin aditivos con periodo de 1 hora. Esto permitiría asegurar que el efecto de nivelación del depósito generado por el efecto inhibitor de los aditivos combinado con un movimiento de orientación continuo consigue reducir la masa relativa de níquel acumulada en bordes y aristas, aunque hay que destacar que la mejora es baja en términos numéricos, inferior al 3%.

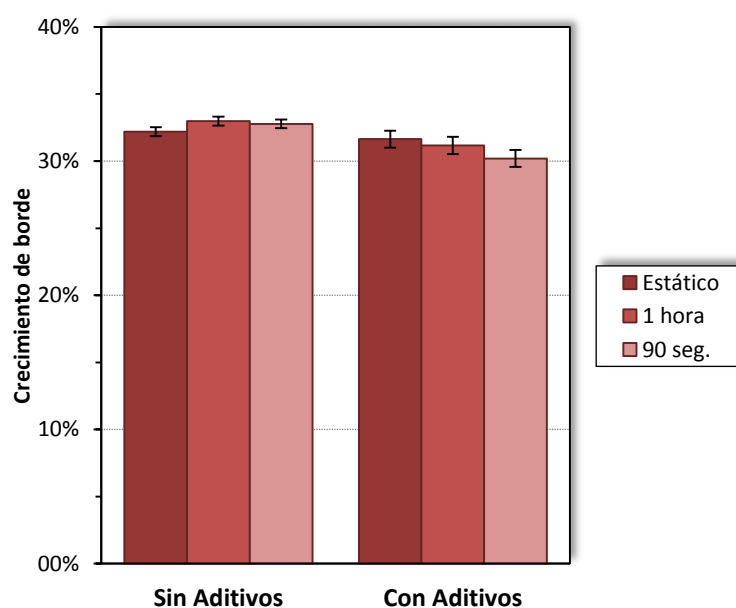
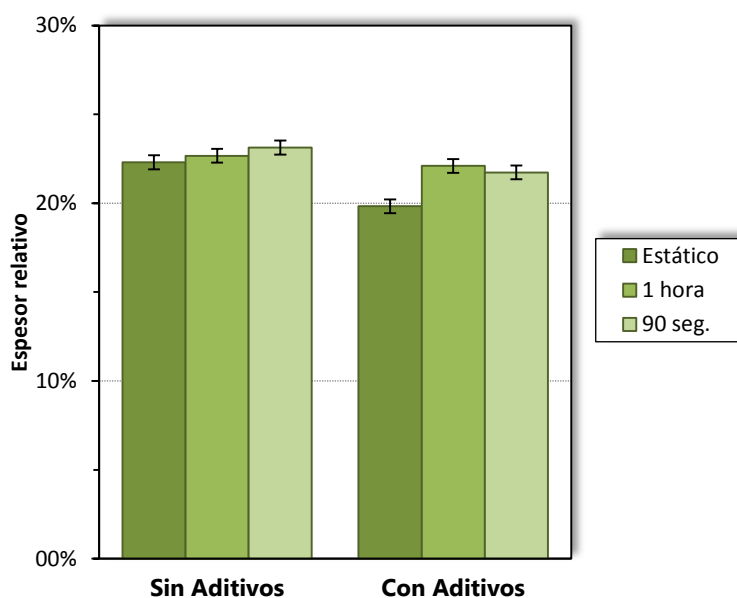


Figura 5.33. Comparativa de crecimiento en bordes y aristas.

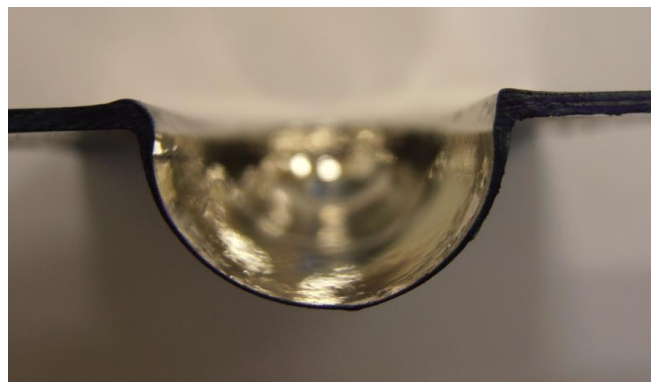
#### 5.6.4. Espesor en el fondo de la ranura

La última de las variables de salida que queda por analizar es el espesor en el fondo de la ranura situada en la cara lateral del modelo. Las medias aritméticas de los cuatro puntos medidos oscilan entre 0,18 mm la mínima y 0,24 mm la máxima, lo cual representa una diferencia de extremos escasa en términos absolutos, apenas 0,06 mm.

Otra posibilidad es tomar como indicador el espesor relativo, definido como la relación entre el espesor medio de las cuatro mediciones en el fondo de la ranura y la media de espesores en las caras planas. Los resultados se muestran en el gráfico de la Figura 5.34. A pesar de que se puede apreciar una cierta tendencia al incremento del espesor relativo al combinar la orientación catódica con aditivos, la desviación típica de la muestra es elevada (como indica la amplitud de las barras de error en el gráfico). El estudio estadístico de la muestra confirma que, aplicando el método de diferencia honestamente significativa (HSD) de Tukey, ninguna de los resultados obtenidos muestra diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95%.



*Figura 5.34. Espesor relativo en el fondo de la ranura.*



*Figura 5.35. Distribución de espesor en la sección transversal de la ranura.*

El análisis visual del crecimiento de borde en el contorno de la ranura revela que tiene un efecto predominante de concentración de la densidad de corriente que no parece ser corregido con la orientación catódica. Este fenómeno y la distribución de espesor a lo largo de la pared de la ranura se aprecian con mayor claridad en la sección transversal

mostrada en la Figura 5.35. Estos datos hacen pensar que para conseguir una mejora efectiva de aumento de espesor en este tipo de geometrías singulares, combinar el DAOC con el empleo de pantallas y/o ánodos auxiliares, además de aplicar radios de redondeo mayores en las aristas, siempre que las especificaciones de la pieza lo permitan.

## 5.7. Conclusiones

Se ha diseñado y fabricado un prototipo de dispositivo automático de orientación catódica (*DAOC*) que permite la modificar de manera controlada la posición relativa del modelo (o cátodo) respecto al ánodo durante el proceso de electroconformado. El sistema, a parte del dispositivo mecánico encargado ejecutar los movimientos, consta de una unidad de control y un software de comunicación que permite al usuario tanto ordenar movimientos de manera manual, como generar y ejecutar programas con las secuencias de posiciones y tiempos de establecimiento en cada una de ellas.

Los resultados de los ensayos de validación demuestran que, mediante una secuencia simple de tres posiciones y tiempo de establecimiento iguales en cada una de ellas, para el modelo seleccionado se obtienen mejoras significativas en términos de uniformidad de espesor entre dos caras perpendiculares respecto a la electrodeposición en estático. Tanto el espesor medio como el espesor en el punto central de ambas caras tienden a igualarse, sin que tenga un efecto significativo sobre estas dos variables la presencia de aditivos orgánicos en el baño electrolítico. El aumento del espesor en el punto más débil (punto central) de la cara más desfavorable, implica que la aplicación de secuencias de orientación programadas mediante el *DAOC* conllevaría a una reducción significativa de tiempos de fabricación en electroformas en las que las especificaciones definidas por su aplicación final, requieran un espesor mínimo en cualquiera de los puntos de la misma.

Los efectos sobre la uniformidad de espesor dentro de cada cara son poco relevantes, aunque se observa un ligero empeoramiento en la cara frontal al introducir el movimiento. Se ha de tener en cuenta que en la geometría seleccionada predomina el efecto de concentración de corriente en las aristas, por lo es de esperar que con geometrías caracterizadas por superficies suaves o menos angulosas la tendencia a reducir la variabilidad del espesor sea proporcional a la evolución del espesor medio comentado con anterioridad.

El efecto de nivelación del depósito provocado por los aditivos combinado con un movimiento de orientación continuo dio como resultado una ligera disminución de la masa de material depositado en aristas y bordes. Sin embargo no se puede demostrar que el *DAOC*, combinado o no con aditivos, consiga aumentar el espesor de depósito en zonas

críticas como el fondo de ranura. Para este tipo de singularidades geométricas habría que estudiar la combinación de la orientación catódica con el uso de pantallas y/o ánodos auxiliares.

El uso del *DAOC* a nivel industrial debe ir acompañado de una herramienta de software de modelización y simulación del proceso que tenga en cuenta las condiciones operativas de trabajo (composición de baño, densidad de corriente, etc.) y que permita analizar a priori la evolución del crecimiento del depósito para diferentes secuencias de posicionamiento y establecer los criterios que permitan seleccionar la secuencia idónea para obtener la uniformidad especificada.

## Capítulo 6

# Conclusiones y Trabajos Futuros

---

### 6.1. Conclusiones

#### 6.1.1. Efecto de los aditivos orgánicos sobre las propiedades de las electroformas

En relación con el primer objetivo planteado en la introducción del documento, se ha llevado a cabo una serie de ensayos experimentales con el objetivo de analizar el efecto de la combinación de aditivos orgánicos abrillantadores y nivelantes en diferentes concentraciones sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y la distribución de espesores de las electroformas de níquel. Se han estudiado un total de cinco aditivos orgánicos, tres abrillantadores: ácido-1,3,6-naftalen trisulfónico (sal de sodio) (NTS), p-Toluensulfonamida (p-TSA) y sacarina; y dos nivelantes: 2-butino-1,4-diol (BD) y cumarina. Las conclusiones más relevantes extraídas en base a los resultados obtenidos en esta fase de la investigación son las siguientes:

- La presencia de aditivos orgánicos en la solución electrolítica tiene un efecto de refinamiento de grano importante respecto a la estructura columnar típica de los depósitos en baños de sulfamato de níquel sin aditivos.
- El tipo de estructura se ve influenciada por el tipo de aditivo nivelante empleado. En presencia de BD los depósitos muestran una estructura laminar o de bandas, mientras que en presencia de cumarina la estructura es de grano fino. La estructura laminar más definida y uniforme se genera con la mezcla NTS (2 g/L) y BD (200 g/L).
- La microdureza de las electroformas aumenta de forma significativa debido a la presencia en la solución electrolítica de una baja concentración de todas las combinaciones de aditivos orgánicos que han sido objeto de estudio. El nivel de

microdureza se mantiene estable al aumentar la concentración de los tres aditivos abrillantadores que han sido investigados.

- Los valores máximos de microdureza son muy similares para la sacarina y el NTS, alcanzando los 550 HV en combinación con BD, un valor notablemente superior a los 254 HV que presentan las electroformas obtenidas en ausencia de aditivos. El p-TSA es el abrillantador que ofrece peores resultados en términos de dureza.
- El efecto sinérgico generado por la adición de los aditivos nivelantes provoca aumento de la microdureza de las electroformas. Dicho efecto es superior, en términos de incremento de dureza, en la combinación con BD respecto a la cumarina para los tres abrillantadores investigados.
- El crecimiento nodular generado en los bordes de las electroformas se ve reducido por la presencia de todas las combinaciones de aditivos. Se ha comprobado que, al menos para geometrías planas como la empleada en los ensayos, esto se traduce en un aumento de espesor en el punto central de las electroformas, aunque no supone mejoras significativas en cuanto a la uniformidad de espesor.
- Las tensiones internas de tracción propias de los baños de sulfamato con cloruro de níquel pasan a ser de compresión debido a la presencia de bajas concentraciones de aditivos abrillantadores, sin embargo la combinación con aditivos nivelantes neutraliza parcialmente este efecto.
- De los tres abrillantadores que han sido objeto de estudio, es el NTS el que genera niveles de tensiones internas más próximas a cero en los depósitos. Por su parte la sacarina es el reductor de tensiones más potente, alcanzando tensiones de compresión máximas en combinación con cumarina.

#### **6.1.2. Efecto de diferentes parámetros sobre la distribución de espesores y crecimiento de borde en las electroformas**

En relación con el segundo objetivo planteado en la introducción del documento, se ha llevado a cabo una serie de ensayos experimentales con el objetivo de analizar el efecto de diferentes factores sobre la distribución de espesores y el crecimiento nodular en los bordes de electroformas planas de geometría cuadrada de 50x50 mm. Las conclusiones más relevantes extraídas en base a los resultados obtenidos en esta fase de la investigación son las siguientes:

- El aumento de la temperatura del electrolito de 45°C a 55°C no tiene efectos significativos sobre las variables indicadas. Tampoco la distancia entre el ánodo y el

cátodo o modelo se muestra como un factor que genere diferencias relevantes sobre dichas variables.

- La cantidad de metal depositada en los bordes de la electroforma debido a la concentración de la densidad de corriente en dichas zonas depende fundamentalmente de la densidad de corriente y es poco sensible a la modificación de la orientación catódica.
- La orientación catódica tiene un efecto significativo sobre la uniformidad de espesor. El coeficiente de variación de espesores aumenta al modificar la orientación del modelo de 0° a 90° respecto al ánodo, y dicho aumento es más significativo a valores de densidad de corriente más altos.

### **6.1.3. Desarrollo y validación experimental de un dispositivo automático de orientación catódica (DAOC)**

En relación con el tercer objetivo planteado en la introducción del documento, se ha llevado a cabo el diseño y fabricación de un prototipo de un dispositivo automático que permita modificar de manera controlada la orientación del cátodo con respecto al ánodo durante el proceso de electroconformado, así como una serie de ensayos experimentales para analizar el efecto de la aplicación de secuencias de movimiento efectuadas mediante dicho dispositivo sobre la distribución de espesores de níquel depositado en un modelo de geometría cúbica. Se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Tras la fase de pruebas del prototipo, se comprueba que cumple con las especificaciones de diseño establecidas a priori.
- Se ha demostrado que se obtienen mejoras significativas en la relación de espesor medio entre la cara frontal (paralela al ánodo en posición estática) y la cara superior del modelo cúbico, mediante la ejecución de una secuencia cíclica de tres posiciones respecto a una electrodeposición en estático. Dichas mejoras también afectan a la relación entre los espesores medidos en el punto central de ambas caras.
- El aumento del espesor en el punto más débil (punto central) de la cara más desfavorable, implica que la aplicación de secuencias de orientación programadas mediante el DAOC conlleva una reducción significativa de tiempos de fabricación en electroformas en las que las especificaciones definidas por su aplicación final requieran un espesor mínimo en cualquiera de los puntos de la misma.



- La influencia de la orientación catódica sobre la uniformidad de espesor dentro de cada cara es poco relevante en geometrías como la estudiada, donde predomina el efecto generado por la concentración de densidad de corriente en las aristas, a pesar de estar redondeadas.
- El efecto de nivelación del depósito generado por la presencia de aditivos orgánicos combinado con un movimiento de orientación continuo consigue reducir la masa relativa de níquel acumulada en bordes y aristas.

## **6.2. Trabajos futuros**

El desarrollo, en el ámbito de esta tesis, de la metodología experimental orientada al análisis del efecto de aditivos orgánicos sobre las propiedades de cáscaras electroconformadas y, muy especialmente, el desarrollo y la fabricación de un prototipo del DAOC, amplían notablemente las posibilidades de estudio del proceso de electroconformado de níquel y otros metales. En este sentido, se proponen los siguientes trabajos, algunos de ellos ya iniciados, como complemento o continuación de la tesis:

- Desarrollo de una herramienta software para el modelado y simulación del proceso que tenga en cuenta las condiciones operativas de trabajo (composición de baño, densidad de corriente, etc.) y que permita analizar a priori la evolución del crecimiento del depósito para diferentes secuencias de posicionamiento y establecer los criterios que permitan seleccionar la secuencia óptima para obtener la uniformidad especificada.
- Continuación del estudio del efecto de aditivos orgánicos sobre propiedades mecánicas como resistencia a la tracción o resistencia a la flexión, así como el comportamiento de las electroformas a elevadas temperaturas y/o sometidas a ciclos de calentamiento-enfriamiento típicos de los procesos conformación de plásticos por moldeo.
- Estudio experimental del efecto sinérgico de los aditivos orgánicos y otros métodos de mejora de las propiedades de las electroformas, tales como el uso de corriente pulsante o corriente pulsante inversa. Análisis de la interacción de dichos métodos con la aplicación de secuencias de orientación catódica mediante el DAOC y su efecto sobre la uniformidad de espesores.
- Estudio de métodos basados en la aplicación de campos magnéticos para la mejora de la uniformidad de espesor o para conseguir aumentar el espesor en determinadas

zonas de la pieza (a modo de nervios o refuerzos, por ejemplo). Análisis del efecto sobre las propiedades mecánicas y la interacción con otros métodos de mejora como los descritos con anterioridad.

- Estudio de la viabilidad técnica de la combinación del electroconformado con otras tecnologías de fabricación aditiva con tiempos de fabricación más cortos, tales como el Cold-spray, para la fabricación de estructuras multicapa con diferentes materiales.



## Bibliografía

---

- [1] South African Metal Finishing Association, «Electroplating», en *Metal Finishing Handbook*, First edition., 2008, pp. 1-30.
- [2] J. W. Dini, *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*. Noyes Publications, 1993.
- [3] E. Julve Salvadó, *Electrodeposición de metales: fundamentos, operaciones e instalaciones*. Barcelona: E. Julve, 2000.
- [4] A. J. V. Vaamonde, J. J. de Damborenea, y J. J. D. González, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Editorial CSIC - CSIC Press, 2001.
- [5] Morton Schwartz, «Deposition from Aqueous Solutions: An Overview», en *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology and applications*, 2nd ed., Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 1994, pp. 506-616.
- [6] M. Schlesinger y M. Paunovic, *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons, 2011.
- [7] L. F. Hamilton, S. G. Simpson, y D. W. Ellis, *Cálculos de química analítica*, Séptima Edición. McGraw-Hill, 1989.
- [8] O. Sadiku-Agboola, E. R. Sadiku, O. I. Ojo, O. L. Akanji, y O. F. Biotidara, «Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process», *Port. Electrochimica Acta*, vol. 29, n.º 2, pp. 91-100, ene. 2011.
- [9] G. A. Di Bari, «Electrodeposition of Nickel», en *Modern Electroplating*, M. Schlesinger y M. Paunovic, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 79-114.
- [10] S. S. Kruglikov, N. T. Kudriavtsev, G. F. Vorobiova, y A. Y. A. Antonov, «On the mechanism of levelling by addition agents in electrodeposition of metals», *Electrochimica Acta*, vol. 10, n.º 3, pp. 253-261, mar. 1965.
- [11] B08 Committee, «Terminology Relating to Electroplating», ASTM International, 2011.
- [12] J. A. McGeough, M. C. Leu, K. P. Rajurkar, A. K. M. De Silva, y Q. Liu, «Electroforming Process and Application to Micro/Macro Manufacturing», *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 50, n.º 2, pp. 499-514, 2001.
- [13] M. J. S. Ph.D, «Electroforming: Methods, materials, and merchandise», *JOM*, vol. 46, n.º 6, pp. 29-35, jun. 1994.
- [14] S. Watson, «Modern Electroforming», *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 67, pp. 89-94, 1989.
- [15] J. H. Lim, E. C. Park, J. Joo, y S.-B. Jung, «Effect of Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Nickel Plate/Mask Fabricated by Electroforming Process», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n.º 3, pp. D108-D112, 2009.

- [16] Y.-M. Yeh, G.-C. Tu, y M.-N. Fu, «Simulation Analysis and Experimental Verification of UV-LIGA Process for High-Aspect-Ratio Ni-Fe Micro-Mold Insert», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n.º 10R, p. 6683, oct. 2003.
- [17] M. Vidal, «New methods for the analytical control of a nickel electroplating bath. Application of chemometric techniques», PhD thesis, Universidad del País Vasco, 2010.
- [18] G. A. Di Bari, «Electrodeposition of Nickel», en *Modern Electroplating*, M. Schlesinger y M. Paunovic, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 79–114.
- [19] Watson, S. A., «Nickel sulphamate solutions», *NiDI Tech. Ser.*, vol. 10 052, nov. 1990.
- [20] B08 Committee, «Standard Guide for Electroforming with Nickel and Copper», ASTM International, 2008.
- [21] INCO, *Nickel Electroforming*. 1991.
- [22] Y. Tsuru, M. Nomura, y F. R. Foulkes, «Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, n.º 6, pp. 629-634, jun. 2002.
- [23] F. Saito, K. Kishimoto, Y. Nobira, K. Kobayakawa, y Y. Sato, «Nickel electroplating bath using malic acid as a substitute agent for boric acid», *Met. Finish.*, vol. 105, n.º 10, pp. 192-204, 2007.
- [24] T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, y T. Yamashita, «Bright nickel plating from nickel citrate electroplating baths», *Met. Finish.*, vol. 102, n.º 4, pp. 26-35, abr. 2004.
- [25] C. Savall, A. Godon, J. Creus, y X. Feaugas, «Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n.º 21, pp. 4394-4402, jul. 2012.
- [26] J. K. Dennis y T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating*. Elsevier, 1993.
- [27] ASM International, ASM International, y Handbook Committee, «Electroforming», en *Metals handbook*, Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- [28] W. H. Safranek y American Electroplaters and Surface Finishers Society, *The properties of electrodeposited metals and alloys: a handbook*, 2ª ed. Orlando, Fla.: The Society, 1986.
- [29] A. A. Rasmussen, P. Moller, y M. a. J. Somers, «Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n.º 20-21, pp. 6037-6046, may 2006.
- [30] J. Macheras, D. Vouras, C. Kollia, y N. Spyrellis, «Nickel electrocrystallization: Influence of unsaturated organic additives on the mechanism of oriented crystal growth», *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 74, pp. 55-58, mar. 1996.
- [31] G. T. Rogers y K. J. Taylor, «The effects of coumarin on the electrodeposition of nickel», *Electrochimica Acta*, vol. 8, n.º 12, pp. 887-904, dic. 1962.
- [32] S. A. Watson, «Additions to sulphamate nickel solutions», *NiDI Tech. Ser.*, vol. 10 053, nov. 1990.
- [33] G. T. Rogers y K. J. Taylor, «The reactions of coumarin, cinnamyl alcohol, butynediol and propargyl alcohol at an electrode on which nickel is depositing», *Electrochimica Acta*, vol. 11, n.º 12, pp. 1685-1696, dic. 1966.
- [34] T. Mimani, S. M. Mayanna, y N. Munichandraiah, «Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, n.º 4, pp. 339-345, abr. 1993.

- [35] D. Mockute y G. Bernotiene, «The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 135, n.º 1, pp. 42-47, dic. 2000.
- [36] D. Mockute, G. Bernotiene, y R. Vilkaite, «Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 160, n.º 2-3, pp. 152-157, oct. 2002.
- [37] L. Oniciu y L. Mureşan, «Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, n.º 7, pp. 565-574, jul. 1991.
- [38] T. C. Franklin, «Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 30, n.º 4, pp. 415-428, may 1987.
- [39] A. M. Rashidi y A. Amadeh, «The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n.º 3, pp. 353-358, oct. 2009.
- [40] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, y M. Baraniak, «Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 183, n.º 2-3, pp. 127-133, may 2004.
- [41] Y. Nakamura, N. Kaneko, M. Watanabe, y H. Nezu, «Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, n.º 3, pp. 227-232, mar. 1994.
- [42] G. T. Rogers y K. J. Taylor, «The effect of potential on the reactions of coumarin in the electrodeposition of nickel», *Electrochimica Acta*, vol. 13, n.º 1, pp. 109-117, ene. 1968.
- [43] C. Madore y D. Landolt, «Blocking Inhibitors in Cathodic Leveling II. Experimental Investigation», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n.º 12, pp. 3936-3943, ene. 1996.
- [44] M. Schlotter, «Formation of dense, highly lustrous and impervious deposits of nickel», U.S. Patent 1,972,693, 1934.
- [45] A. S. DuRose, U.S. Patent 2,635,076, 1953.
- [46] E. A. Pavlatou, M. Raptakis, y N. Spyrellis, «Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n.º 8, pp. 4571-4577, ene. 2007.
- [47] S. S. Kruglikov, N. T. Kudryavtsev, y R. P. Sobolev, «The effect of some primary and secondary brighteners on the double layer capacitance in nickel electrodeposition», *Electrochimica Acta*, vol. 12, n.º 9, pp. 1263-1271, sep. 1967.
- [48] C.-Z. Gao, Y.-L. Lu, S.-B. Yue, y H.-T. Wang, «Effects of the compounds containing different valence sulfur on the electrocrystallization of nickel», *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 77, pp. 75-77, 1999.
- [49] F. Yang, W. Tian, H. Nakano, H. Tsuji, S. Oue, y H. Fukushima, «Effect of Current Density and Organic Additives on the Texture and Hardness of Ni Electrodeposited from Sulfamate and Watt's Solutions», *Mater. Trans.*, vol. 51, n.º 5, pp. 948-956, may 2010.
- [50] R. Weil y R. Paquin, «The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, n.º 2, pp. 87-91, ene. 1960.
- [51] B. Szeptycka, «Effects of organic compounds on the electrocrystallization of nickel», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 37, n.º 7, pp. 684-689, jul. 2001.
- [52] D.-H. Nam, K.-S. Hong, J.-S. Kim, J.-L. Lee, G.-E. Kim, y H.-S. Kwon, «Synergistic effects of coumarin and cis-2-butene-1,4-diol on high speed electrodeposition of nickel», *Surf. Coat. Technol.*, 2014.

- [53] C. S. Lin, P. C. Hsu, L. Chang, y C. H. Chen, «Properties and microstructure of nickel electrodeposited from a sulfamate bath containing ammonium ions», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, n.º 8, pp. 925-933, ago. 2001.
- [54] A. A. Rasmussen, P. Møller, M. A. J. Somers, A. A. Rasmussen, P. Møller, y M. A. J. Somers, «Influence of 1,3,6 naphthalene trisulfonic acid on microstructure & hardness in electrodeposited Ni-layers», *Plat. Surf. Finish.*, vol. 89, n.º 10, pp. 46-49, 2002.
- [55] Y.-L. Zhu, Y. Katayama, y T. Miura, «Effects of coumarin and saccharin on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid», *Electrochimica Acta*, vol. 123, pp. 303-308, mar. 2014.
- [56] G. A. Dibari, «Evaluation of a simple, thin-film ductility tester & review of the ductility of nickel sulfamate deposits», *Plat. Surf. Finish.*, vol. 79, n.º 11, pp. 62-66, 1992.
- [57] M. S. Chandrasekar y M. Pushpavanam, «Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications», *Electrochimica Acta*, vol. 53, n.º 8, pp. 3313-3322, mar. 2008.
- [58] W. E. G. Hansal, B. Tury, M. Halmdienst, M. L. Varsányi, y W. Kautek, «Pulse reverse plating of Ni-Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes», *Electrochimica Acta*, vol. 52, n.º 3, pp. 1145-1151, nov. 2006.
- [59] B. Kim y T. Ritzdorf, «Electrical Waveform Mediated Through-Mask Deposition of Solder Bumps for Wafer Level Packaging», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n.º 5, pp. C342-C347, ene. 2004.
- [60] M. Georgiadou y D. Veyret, «Modeling of Transient Electrochemical Systems Involving Moving Boundaries Parametric Study of Pulse and Pulse-Reverse Plating of Copper in Trenches», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n.º 6, pp. C324-C330, ene. 2002.
- [61] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, y Y. Hongying, «Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n.º 9, pp. 1895-1903, feb. 2008.
- [62] N. V. Mandich y D. W. Baudrand, «Troubleshooting electroplating installations: Nickel sulfamate plating systems», *Plat. Surf. Finish.*, vol. 89, n.º 9, pp. 68-76, sep. 2002.
- [63] N. Ibl, J. C. Puippe, y H. Angerer, «Electrocrystallization in pulse electrolysis», *Surf. Technol.*, vol. 6, n.º 4, pp. 287-300, mar. 1978.
- [64] N. Ibl, «Some theoretical aspects of pulse electrolysis», *Surf. Technol.*, vol. 10, n.º 2, pp. 81-104, feb. 1980.
- [65] S. Roy, A. Connell, M. Ludwig, N. Wang, T. O'Donnell, M. Brunet, P. McCloskey, C. ÓMathúna, A. Barman, y R. J. Hicken, «Pulse reverse plating for integrated magnetics on Si», *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291, Part 2, pp. 1524-1527, abr. 2005.
- [66] W. Kim y R. Weil, «Pulse plating effects in nickel electrodeposition», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 38, n.º 3, pp. 289-298, nov. 1989.
- [67] Ping, T., Ang, C. C., y Shy, M., «Plating with pulsed and Periodic-Reverse Current», *Met. Finish.*, vol. 77, n.º 5, pp. 33-38, 1979.
- [68] J. J. Kelly, P. E. Bradley, y D. Landolt, «Additive Effects during Pulsed Deposition of Cu-Co Nanostructures», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n.º 8, pp. 2975-2980, ene. 2000.
- [69] G. Devaraj y S. K. Seshadri, «Pulsed electrodeposition of nickel», *Plat. Surf. Finish.*, vol. 83, n.º 6, pp. 62-66, 1996.
- [70] A. M. El-Sherik, U. Erb, y J. Page, «Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 88, n.º 1-3, pp. 70-78, ene. 1997.

- [71] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, L. Pogány, Á. Cziráki, I. Gerőcs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, y K. Wetzig, «Preparation and characterization of d.c.-plated nanocrystalline nickel electrodeposits», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 78, n.º 1-3, pp. 124-136, ene. 1996.
- [72] Y. Awad, E. Lavallee, J. Beauvais, D. Drouin, Lau Kien Mun, P. Yang, M. Cloutier, y D. Turcotte, «Nickel pulse reversal plating for image reversal of ultrathin electron beam resist», *Thin Solid Films*, vol. 515, n.º 5, pp. 3040-3045, ene. 2007.
- [73] K. P. Wong, K. C. Chan, y T. M. Yue, «A study of surface finishing in pulse current electroforming of nickel by utilizing different shaped waveforms», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 115, n.º 2-3, pp. 132-139, jul. 1999.
- [74] K. P. Wong, K. C. Chan, y T. M. Yue, «Modelling the effect of complex waveform on surface finishing in pulse current electroforming of nickel», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 135, n.º 1, pp. 91-97, dic. 2000.
- [75] K. P. Wong, K. C. Chan, y T. M. Yue, «Influence of spike current in different shaped waveforms on the surface finish of nickel electroforms», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, n.º 3, pp. 284-292, may 2001.
- [76] Y. F. Shen, W. Y. Xue, Y. D. Wang, Z. Y. Liu, y L. Zuo, «Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n.º 21, pp. 5140-5145, jul. 2008.
- [77] A. M. Pillai\*, A. Rajendra, y A. K. Sharma, «Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel on AA 6061 for space applications», *Trans. IMF*, vol. 90, n.º 1, pp. 44-51, ene. 2012.
- [78] R. Mishra y R. Balasubramaniam, «Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel», *Corros. Sci.*, vol. 46, n.º 12, pp. 3019-3029, dic. 2004.
- [79] N. S. Qu, D. Zhu, K. C. Chan, y W. N. Lei, «Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 168, n.º 2-3, pp. 123-128, may 2003.
- [80] L. Shao, L. Du, C. Liu, y L. Wang, «Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline nickel prepared by pulse reverse microelectroforming», *J. Exp. Nanosci.*, vol. 9, n.º 3, pp. 299-309, 2014.
- [81] C. C. Nee, W. Kim, y R. Weil, «Pulsed Electrodeposition of Ni-Mo Alloys», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, n.º 5, pp. 1100-1103, ene. 1988.
- [82] A. Marlot, P. Kern, y D. Landolt, «Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes», *Electrochimica Acta*, vol. 48, n.º 1, pp. 29-36, nov. 2002.
- [83] M. E. Bahrololoom y R. Sani, «The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 192, n.º 2-3, pp. 154-163, mar. 2005.
- [84] S. K. Ghosh, A. K. Grover, G. K. Dey, y M. K. Totlani, «Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 126, n.º 1, pp. 48-63, abr. 2000.
- [85] P. Tsay y C.-C. Hu, «Non-Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys Using Pulse-Reverse Electroplating Through Means of Experimental Strategies», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n.º 10, pp. C492-C497, ene. 2002.
- [86] P. Tsay, C.-C. Hu, y C.-K. Wang, «Compositional effects on the physical properties of iron-nickel deposits prepared by means of pulse-reverse electroplating», *Mater. Chem. Phys.*, vol. 89, n.º 2-3, pp. 275-282, feb. 2005.



- [87] A. J. Detor y C. A. Schuh, «Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys», *Acta Mater.*, vol. 55, n.º 1, pp. 371-379, ene. 2007.
- [88] F. Kotzia, C. Kollia, y N. Spyrellis, «Influence of butyne-2-diol 1,4 in nickel electrocrystallization under pulse reversed current regime», *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 71, pp. 34-36, 1993.
- [89] M. S. Chandrasekar y M. Pushpavanam, «Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications», *Electrochimica Acta*, vol. 53, n.º 8, pp. 3313-3322, mar. 2008.
- [90] D. Landolt y A. Marlot, «Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 169-170, pp. 8-13, jun. 2003.
- [91] S. M. Silaimani y S. John, «Review on recent advances in electroforming during the last decade», *Bull. Electrochem.*, vol. 17, n.º 12, pp. 553-560, dic. 2001.
- [92] D. Golodnitsky, N. V. Gudin, y G. A. Volyanuk, «Cathode process in nickel-cobalt alloy deposition from sulfamate electrolytes: Application to electroforming», *Plat. Surf. Finish.*, vol. 85, n.º 2, pp. 65-73, 1998.
- [93] M.-C. Chou, H. Yang, y S.-H. Yeh, «Microcomposite electroforming for LIGA technology», *Microsyst. Technol.*, vol. 7, n.º 1, pp. 36-39, mar. 2001.
- [94] H. Yang, C.-T. Pan, y M.-C. Chou, «Ultra-fine machining tool/molds by LIGA technology», *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 11, n.º 2, p. 94, mar. 2001.
- [95] K.-H. Hou, M.-C. Jeng, y M.-D. Ger, «A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated», *Wear*, vol. 262, n.º 7-8, pp. 833-844, mar. 2007.
- [96] A. Hovestad y L. J. J. Janssen, «Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, n.º 6, pp. 519-527, jun. 1995.
- [97] M. Musiani, «Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science», *Electrochimica Acta*, vol. 45, n.º 20, pp. 3397-3402, jun. 2000.
- [98] F. Hu y K. C. Chan, «Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 243, n.º 1-4, pp. 251-258, abr. 2005.
- [99] J. P. Celis, J. R. Roos, y C. Buelens, «A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, n.º 6, pp. 1402-1408, ene. 1987.
- [100] D. Eroglu y A. C. West, «Mathematical Modeling of Ni/SiC Co-Deposition in the Presence of a Cationic Dispersant», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n.º 9, pp. D354-D360, ene. 2013.
- [101] A. F. Zimmerman, D. G. Clark, K. T. Aust, y U. Erb, «Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite», *Mater. Lett.*, vol. 52, n.º 1-2, pp. 85-90, ene. 2002.
- [102] B. Łosiewicz, A. Stepień, D. Gierlotka, y A. Budniok, «Composite layers in Ni-P system containing TiO<sub>2</sub> and PTFE», *Thin Solid Films*, vol. 349, n.º 1-2, pp. 43-50, jul. 1999.
- [103] G. ZHAO, Y. ZHOU, y H. ZHANG, «Sliding wear behaviors of electrodeposited Ni composite coatings containing micrometer and nanometer Cr particles», *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, n.º 2, pp. 319-323, abr. 2009.
- [104] A. Godon, J. Creus, X. Feaugas, E. Conforto, L. Pichon, C. Armand, y C. Savall, «Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive», *Mater. Charact.*, vol. 62, n.º 2, pp. 164-173, feb. 2011.

- [105] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, y F. C. Walsh, «Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n.º 1-2, pp. 371-383, sep. 2006.
- [106] L. Liu, H. Zhao, W. Hu, y B. Shen, «Analysis of tensile strength and microstructure of Ni-SiC composites prepared by electroforming», *Mater. Lett.*, vol. 59, n.º 24-25, pp. 3014-3017, oct. 2005.
- [107] V. I. Karavaev, I. L. Korobova, y Y. V. Litovka, «Calculation of the most uniform electroplated coating with account of changes in the concentration of electrolyte components», *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 79, n.º 11, pp. 1820-1824, nov. 2006.
- [108] S. John, V. Ananth, y T. Vasudevan, «Improving the deposit distribution during electroforming of complicated shapes», *Bull. Electrochem.*, vol. 15, n.º 5-6, pp. 202-204, 1999.
- [109] J.-M. Lee, J., John T. Hachman, J. J. Kelly, y A. C. West, «Improvement of current distribution uniformity on substrates for microelectromechanical systems», *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS*, vol. 3, n.º 1, pp. 146-151, 2004.
- [110] H. Pei, J. Zhang, G. Zhang, y P. Huang, *Research to the uniformity of Ni-Co alloy electroforming*, vol. 479-481. 2012.
- [111] E. K. Broadbent, «Electroplating system with shields for varying thickness profile of deposited layer», US6027631 (A), 22-feb-2000.
- [112] G. Ma, «Anode shield for improving electroplating uniformity», CN201990745 (U), 28-sep-2011.
- [113] H. H. Yang y S. W. Kang, «Improvement of thickness uniformity in nickel electroforming for the LIGA process», *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 40, n.º 7, pp. 1065-1072, may 2000.
- [114] S. Mehdizadeh, «Optimization of Electrodeposit Uniformity by the Use of Auxiliary Electrodes», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n.º 1, p. 110, 1990.
- [115] Y. Oh, S. Chung, y M. Lee, «Optimization of Thickness Uniformity in Electrodeposition onto a Patterned Substrate», *Mater. Trans.*, vol. 45, n.º 10, pp. 3005-3010, 2004.
- [116] Y. J. Tan y K. Y. Lim, «Understanding and improving the uniformity of electrodeposition», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 167, n.º 2-3, pp. 255-262, abr. 2003.
- [117] A. Greenspan, «Apparatus and Method for Improved Electroforming», US2004055873 (A1), 25-mar-2004.
- [118] J.-M. Lee, H. McCrabb, E. J. Taylor, y R. Carpio, «Current Distribution for the Metallization of Resistive Wafer Substrates under Controlled Geometric Variations», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n.º 4, pp. C265-C271, ene. 2006.
- [119] A. F. Averill y A. Anisi, «Evaluating the effect of auxiliary anodes on coating thickness distribution in electrodeposition cells using a probabilistic method», *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 73, pp. 65-71, 1995.
- [120] Y. Zhang, Z. Zhu, H. Gao, y D. Zhu, «New design method of electroforming anode profile», *Hangkong XuebaoActa Aeronaut. Astronaut. Sin.*, vol. 33, n.º 1, pp. 182-188, 2012.
- [121] B. Yang y M. C. Leu, «To produce metal tools including molds, dies, and electrical discharge machining (edm) electrodes; metallizing the master», US6409902 B1, 25-jun-2002.

- [122] J.-M. Yang, D.-H. Kim, D. Zhu, y K. Wang, «Improvement of deposition uniformity in alloy electroforming for revolving parts», *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 48, n.º 3-4, pp. 329-337, mar. 2008.
- [123] Z.-W. Zhu, D. Zhu, N.-S. Qu, K. Wang, y J.-M. Yang, «Electroforming of revolving parts with near-polished surface and uniform thickness», *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 39, n.º 11-12, pp. 1164-1170, dic. 2008.
- [124] S. D. Leith y D. T. Schwartz, «High-rate through-mold electrodeposition of thick (>200  $\mu\text{m}$ ) NiFe MEMS components with uniform composition», *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 8, n.º 4, pp. 384-392, 1999.
- [125] G. A. Malone y D. M. Winkelman, «High Performance Alloy Electroforming. Final Report», Bell Aerospace Textron, Buffalo, NY (USA), N-89-16041; NASA-CR-183562; NAS-1.26:183562; BAT-8874-927001, ene. 1989.
- [126] W. H. Safranek y American Electroplaters and Surface Finishers Society, *The properties of electrodeposited metals and alloys: a handbook*, 2ª ed. Orlando, Fla.: The Society, 1986.
- [127] F. Yang, W. Tian, H. Nakano, H. Tsuji, S. Oue, y H. Fukushima, «Effect of Current Density and Organic Additives on the Texture and Hardness of Ni Electrodeposited from Sulfamate and Watt's Solutions», *Mater. Trans.*, vol. 51, n.º 5, pp. 948-956, may 2010.
- [128] R. Weil y K. Sheppard, «The structures of electrodeposits: Their characterization and the properties they affect», *Mater. Charact.*, vol. 28, n.º 2, pp. 103-112, mar. 1992.
- [129] Marrero Alemán, María Dolores, «Estudio del proceso de electroconformado para la fabricación de moldes rápidos (RT): caracterización mecánica de los insertos de níquel para su aplicación a la inyección de termoplásticos», PhD thesis, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas de Gran Canaria, 2003.
- [130] T. Sakamoto, K. Azumi, H. Tachikawa, K. Iokibe, M. Seo, N. Uchida, y Y. Kagaya, «Effects of 2-buthyne-1,4-diol additive on electrodeposited Ni films from a Watts-type bath», *Electrochimica Acta*, vol. 55, n.º 28, pp. 8570-8578, dic. 2010.
- [131] F. Ebrahimi y Z. Ahmed, «The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel», *Mater. Charact.*, vol. 49, n.º 5, pp. 373-379, dic. 2002.
- [132] S. W. Banovic, K. Barmak, y A. R. Marder, «Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath», *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n.º 3, pp. 639-645, feb. 1998.
- [133] D.-H. Nam, K.-S. Hong, J.-S. Kim, J.-L. Lee, G.-E. Kim, y H.-S. Kwon, «Synergistic effects of coumarin and cis-2-butene-1,4-diol on high speed electrodeposition of nickel», *Surf. Coat. Technol.*, 2014.
- [134] G. A. Di Bari, «Electrodeposition of Nickel», en *Modern Electroplating*, M. Schlesinger y M. Paunovic, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 79-114.
- [135] J. H. Lim, E. C. Park, J. Joo, y S.-B. Jung, «Effect of Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Nickel Plate/Mask Fabricated by Electroforming Process», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n.º 3, pp. D108-D112, 2009.
- [136] S. W. Banovic, K. Barmak, y A. R. Marder, «Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath», *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n.º 3, pp. 639-645, feb. 1998.

- [137] G. T. Rogers y K. J. Taylor, «The effect of potential on the reactions of coumarin in the electrodeposition of nickel», *Electrochimica Acta*, vol. 13, n.º 1, pp. 109-117, ene. 1968.
- [138] A. A. Rasmussen, P. Møller, M. A. J. Somers, A. A. Rasmussen, P. Møller, y M. A. J. Somers, «Influence of 1,3,6 naphthalene trisulfonic acid on microstructure & hardness in electrodeposited Ni-layers», *Plat. Surf. Finish.*, vol. 89, n.º 10, pp. 46-49, 2002.
- [139] F. Ebrahimi, G. R. Bourne, M. S. Kelly, y T. E. Matthews, «Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition», *Nanostructured Mater.*, vol. 11, n.º 3, pp. 343-350, 1999.
- [140] E. A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, y N. Spyrellis, «Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, n.º 4, pp. 385-394, abr. 2006.
- [141] C. C. Roth y H. Leidheiser, «The Interaction of Organic Compounds with the Surface during the Electrodeposition of Nickel», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, n.º 12, pp. 553-565, ene. 1953.
- [142] A. M. Rashidi y A. Amadeh, «The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n.º 3, pp. 353-358, oct. 2009.
- [143] M. D. Monzon, M. D. Marrero, A. N. Benitez, P. M. Hernandez, y J. F. Cardenes, «A technical note on the characterization of electroformed nickel shells for their application to injection molds», *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 176, n.º 1-3, pp. 273-277, jun. 2006.
- [144] B. Zhu, R. J. Asaro, P. Krysl, K. Zhang, y J. R. Weertman, «Effects of grain size distribution on the mechanical response of nanocrystalline metals: Part II», *Acta Mater.*, vol. 54, n.º 12, pp. 3307-3320, jul. 2006.
- [145] M. Y. Popereka y V. V. Koshmanov, «Effect of organic additives in electrolytes on internal stresses in electrodeposited iron», *Sov. Mater. Sci. Transl. Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Acad. Sci. Ukr. SSR*, vol. 2, n.º 6, pp. 453-456, nov. 1968.
- [146] B. Stein, «A practical guide to understanding, measuring and controlling stress in electroformed metals», en *Proc. AESF Electroforming Symp.*, Orlando, Fla.: American electroplaters and surface finishers society, 1996, p. 49.
- [147] B08 Committee, «Standard Guide for Electroforming with Nickel and Copper», ASTM International, 2008.
- [148] S. A. Watson, «Additions to sulphamate nickel solutions», *NiDI Tech. Ser.*, vol. 10 053, nov. 1990.
- [149] Gary Richardson y Berl Stein, «Comparative study of three internal stress measurement methods», presentado en AESF Electroforming symposium, San Diego CA, 1997.
- [150] G. G. Stoney, «The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis», *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, vol. 82, n.º 553, pp. 172-175, jun. 1909.
- [151] T. W. Clyne, «Residual Stresses in Thick and Thin Surface Coatings», en *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Section 4.1-Elasticity and Residual Stresses*, P.J. Withers., Oxford, UK: Elsevier, 2001.
- [152] Watson, S. A., «Nickel sulphamate solutions», *NiDI Tech. Ser.*, vol. 10 052, nov. 1990.

- [153] D. Mockute y G. Bernotiene, «The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 135, n.º 1, pp. 42-47, dic. 2000.
- [154] E. S. Masuku, A. R. Mileham, H. Hardisty, A. N. Bramley, C. Johal, y P. Detassis, «A Finite Element Simulation of the Electroplating Process», *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 51, n.º 1, pp. 169-172, 2002.
- [155] M. Saitou, S. Oshiro, y S. M. A. Hossain, «Effect of temperature on nickel electrodeposition from a nickel sulfamate electrolyte», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, n.º 3, pp. 309-313, mar. 2008.
- [156] L. Du, C. Liu, J. Liu, A. Wang, C. Li, Z. Xu, y M. Song, «Ultrasound-assisted electroforming method for improving thickness uniformity of micro-electroforming coating», CN103088374 (A), 08-may-2013.
- [157] J. K. Kim, Y. B. Park, y J. H. Seo, «Apparatus for Manufacturing Metal Foil Having Uniform Composition, Surface and Thickness in Batch or Continuous Production Type by Using Electroforming Method», KR20040099972 (A), 02-dic-2004.
- [158] G. \* D. Dafydd, «Electroforming mandrel», GB2243618 (A), 06-nov-1991.
- [159] S. Nakagawa, «Method and Device for Thickness Increasing by Electroforming of Decorative Chain and Decorative Chain Having Undergone Thickness Increasing by Electroforming», JPS5650750 (A), 08-may-1981.
- [160] Marrero Alemán, María Dolores, Socas Sánchez, Ayoze, Monzón Verona, Mario Domingo, Benítez Vega, Antonio Nizado, Ortega García, Fernando, y Hernández Castellano, Pedro Manuel, «Sistema Robótico de Orientación y Soporte Catódico en Máquina de Electroconformado», ES2342518 B1, 17-ene-2011.

## Anexo I

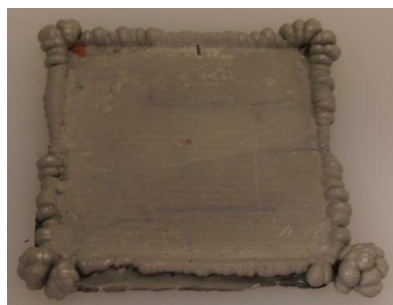
# Imágenes de los Ensayos Experimentales

---

### I.1. Capítulo 3: Imágenes de las electroformas

Seguidamente se muestran las fotografías de las electroformas y sus réplicas obtenidas en los ensayos experimentales destinados al análisis de microestructura, dureza y distribución de espesores en el estudio presentado en el Capítulo 3: Efecto de los Aditivos Orgánicos sobre las Propiedades de las Electroformas.

**Sin aditivos**



**2 g/L de Ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico**



**2 g/L de Sacarina**



**2 g/L de p-Toluensulfonamida**



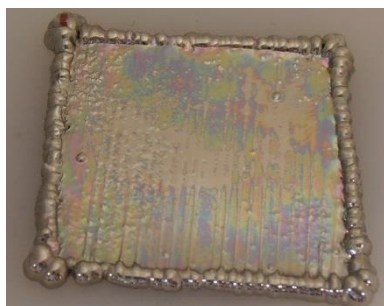
**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 20 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



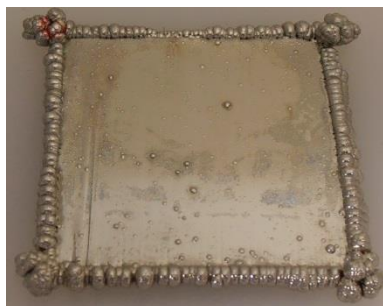
**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 500 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 1 g/L de 2-butino-1,4-diol**



**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 20 mg/L de cumarina**

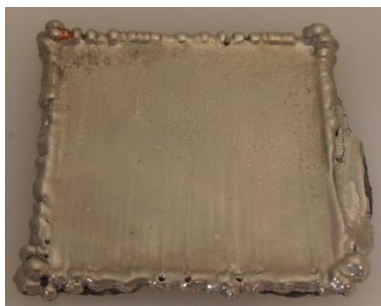


**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 200 mg/L de cumarina**





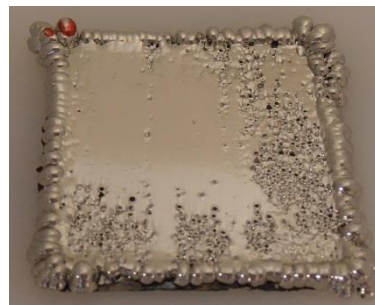
**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 500 mg/L de cumarina**



**2 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 1 g/L de cumarina**



**4 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**8 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**4 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 200 mg/L de cumarina**



**8 g/L de ácido 1,3,6-naftalen-trisulfónico + 200 mg/L de cumarina**



**2 g/L de p-Toluensulfonamida + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



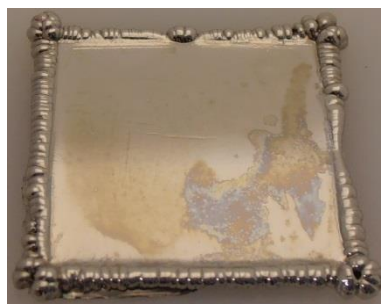
**4 g/L de p-Toluensulfonamida + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



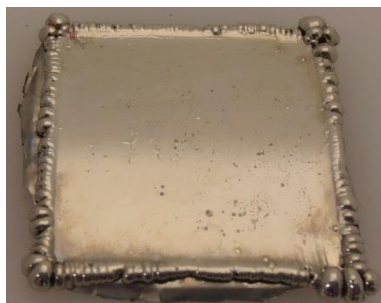
**8 g/L de p-Toluensulfonamida + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**2 g/L de p-Toluensulfonamida + 200 mg/L de cumarina**



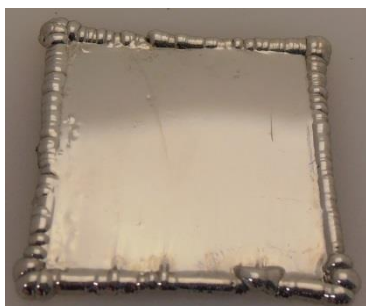
**4 g/L de p-Toluensulfonamida + 200 mg/L de cumarina**



**8 g/L de p-Toluensulfonamida + 200 mg/L de cumarina**



**0,5 g/L de Sacarina + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**1 g/L de Sacarina + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



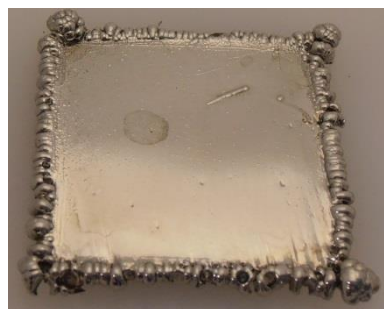
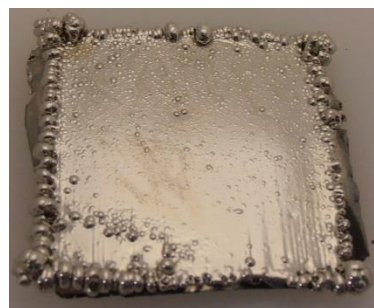
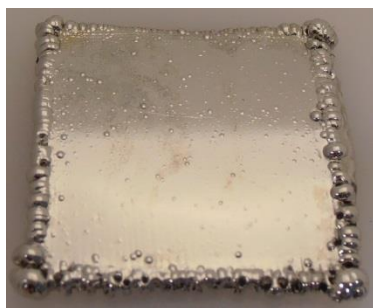
**2 g/L de Sacarina + 200 mg/L de 2-butino-1,4-diol**



**0,5 g/L de Sacarina + 200 mg/L de cumarina**

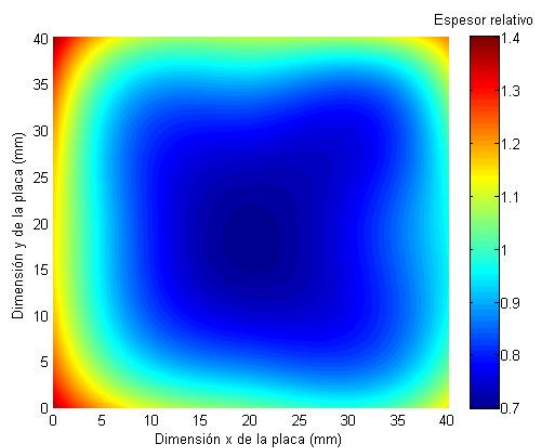
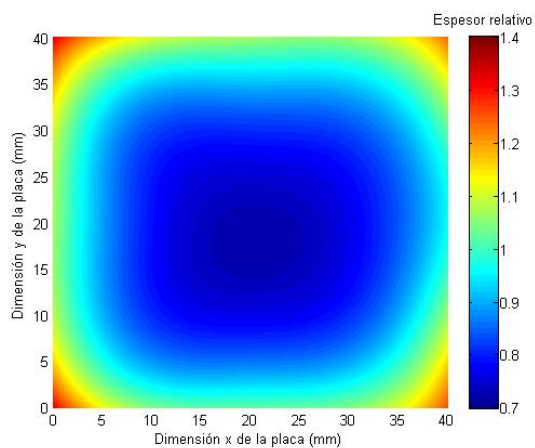




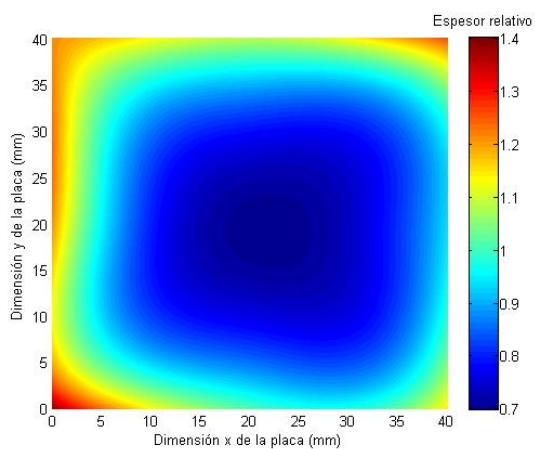
**1 g/L de Sacarina + 200 mg/L de cumarina****2 g/L de Sacarina + 200 mg/L de cumarina**

## I.2. Capítulo 4: Mapas de color de espesor relativo

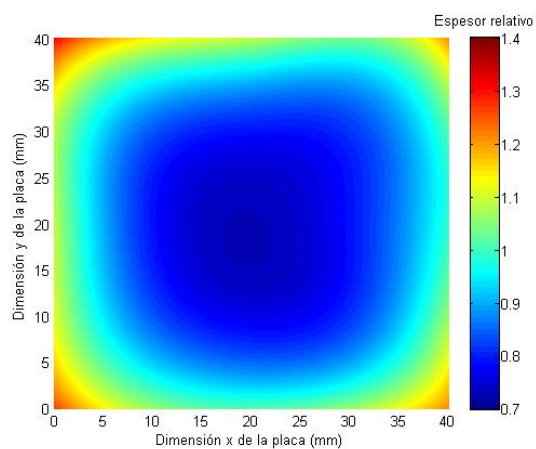
A continuación se presentan los mapas de color de la distribución de espesor relativo, definido como el cociente entre el espesor en cada punto y la media aritmética de los espesores en toda la cara, en las electroformas ensayadas en el Capítulo 4: Efecto de diferentes parámetros sobre la distribución de espesores y crecimiento de borde en las electroformas.

**Baño de sulfamato convencional****Orientación 0°/  $i=2 \text{ A/dm}^2$** **Orientación 45°/  $i=2 \text{ A/dm}^2$** 

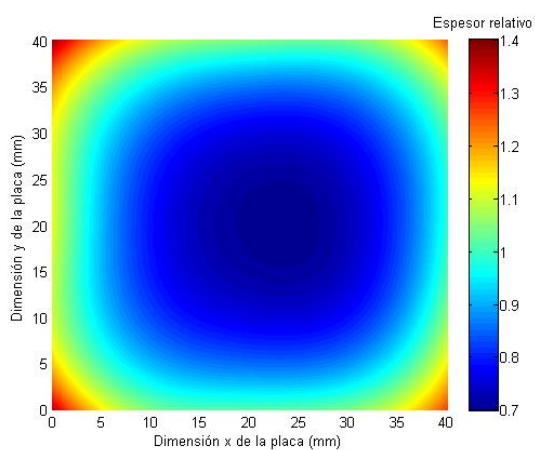
**Orientación 90°/  $i=2 \text{ A/dm}^2$**



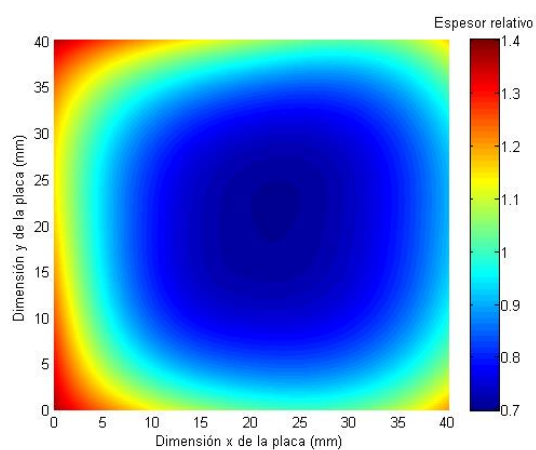
**Orientación 0°/  $i=4 \text{ A/dm}^2$**



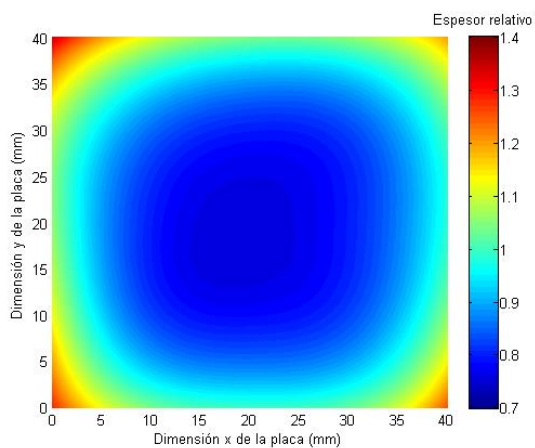
**Orientación 45°/  $i=4 \text{ A/dm}^2$**



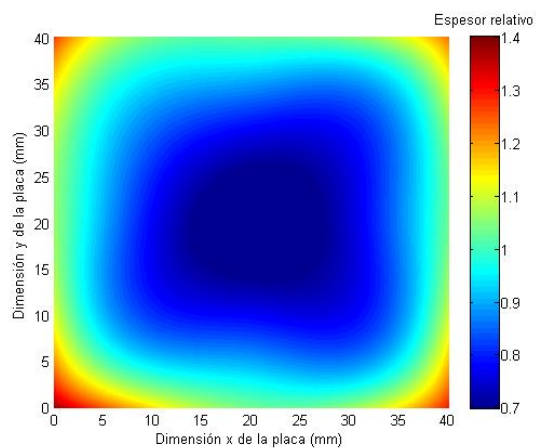
**Orientación 90°/  $i=4 \text{ A/dm}^2$**

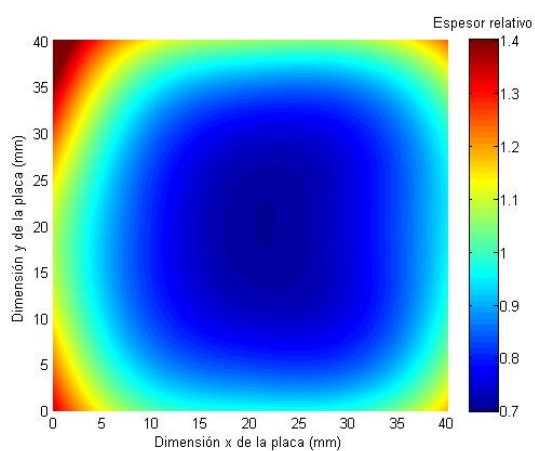
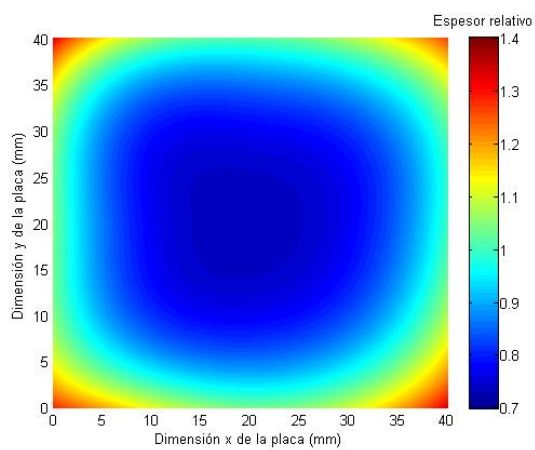
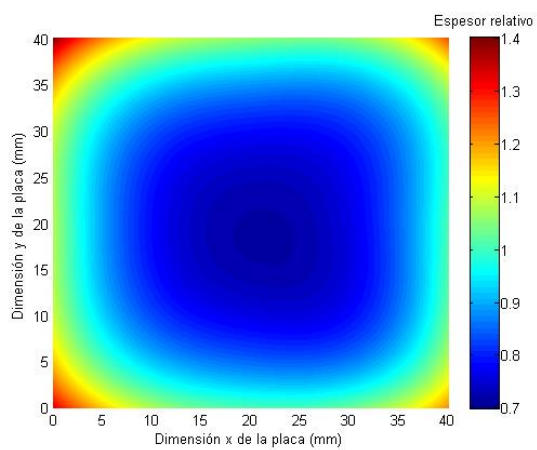
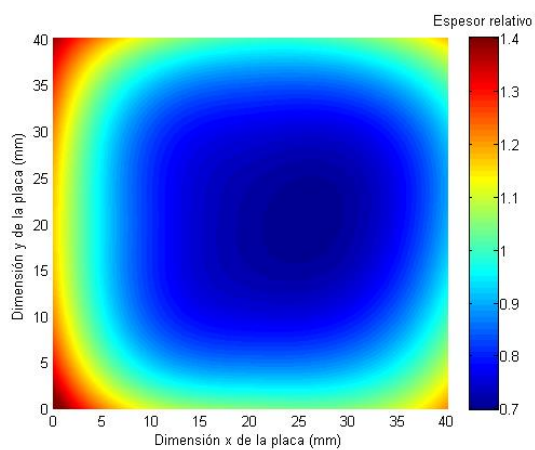
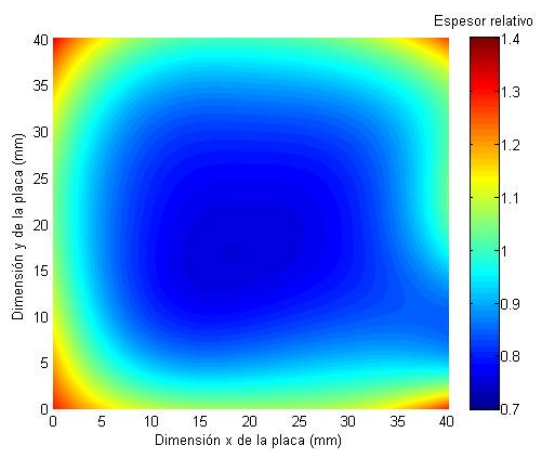


**Orientación 0°/  $i=8 \text{ A/dm}^2$**

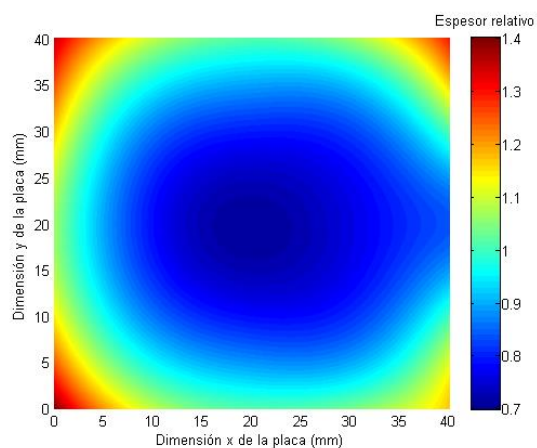


**Orientación 45°/  $i=8 \text{ A/dm}^2$**

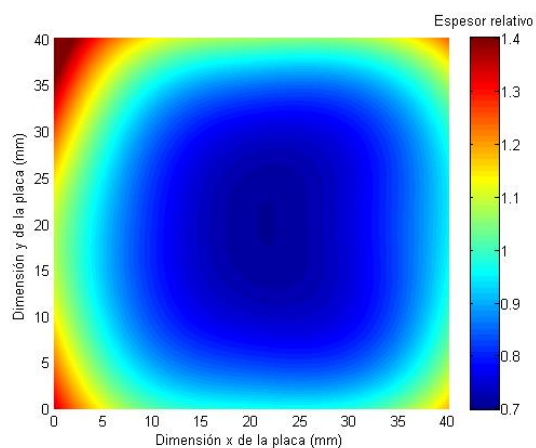


**Orientación 90°/  $i=8 \text{ A/dm}^2$** **Baño de sulfamato concentrado****Orientación 0°/  $i=2 \text{ A/dm}^2$** **Orientación 45°/  $i=2 \text{ A/dm}^2$** **Orientación 90°/  $i=2 \text{ A/dm}^2$** **Orientación 0°/  $i=4 \text{ A/dm}^2$** 

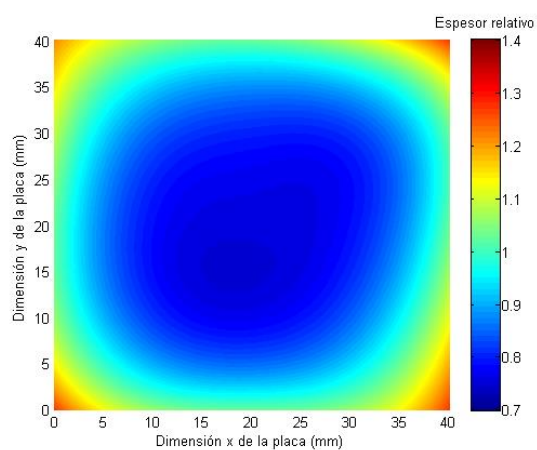
**Orientación 45°/  $i=4 \text{ A/dm}^2$**



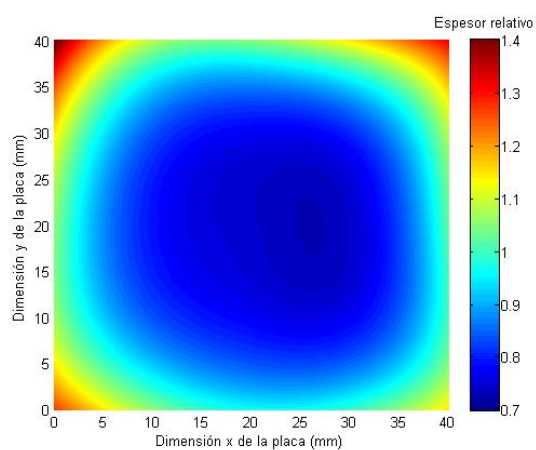
**Orientación 90°/  $i=4 \text{ A/dm}^2$**



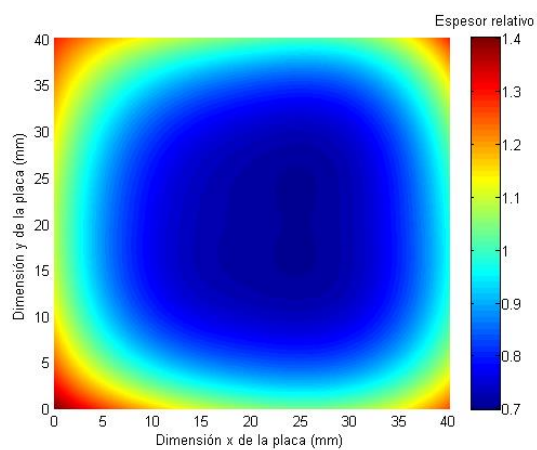
**Orientación 0°/  $i=8 \text{ A/dm}^2$**



**Orientación 45°/  $i=8 \text{ A/dm}^2$**



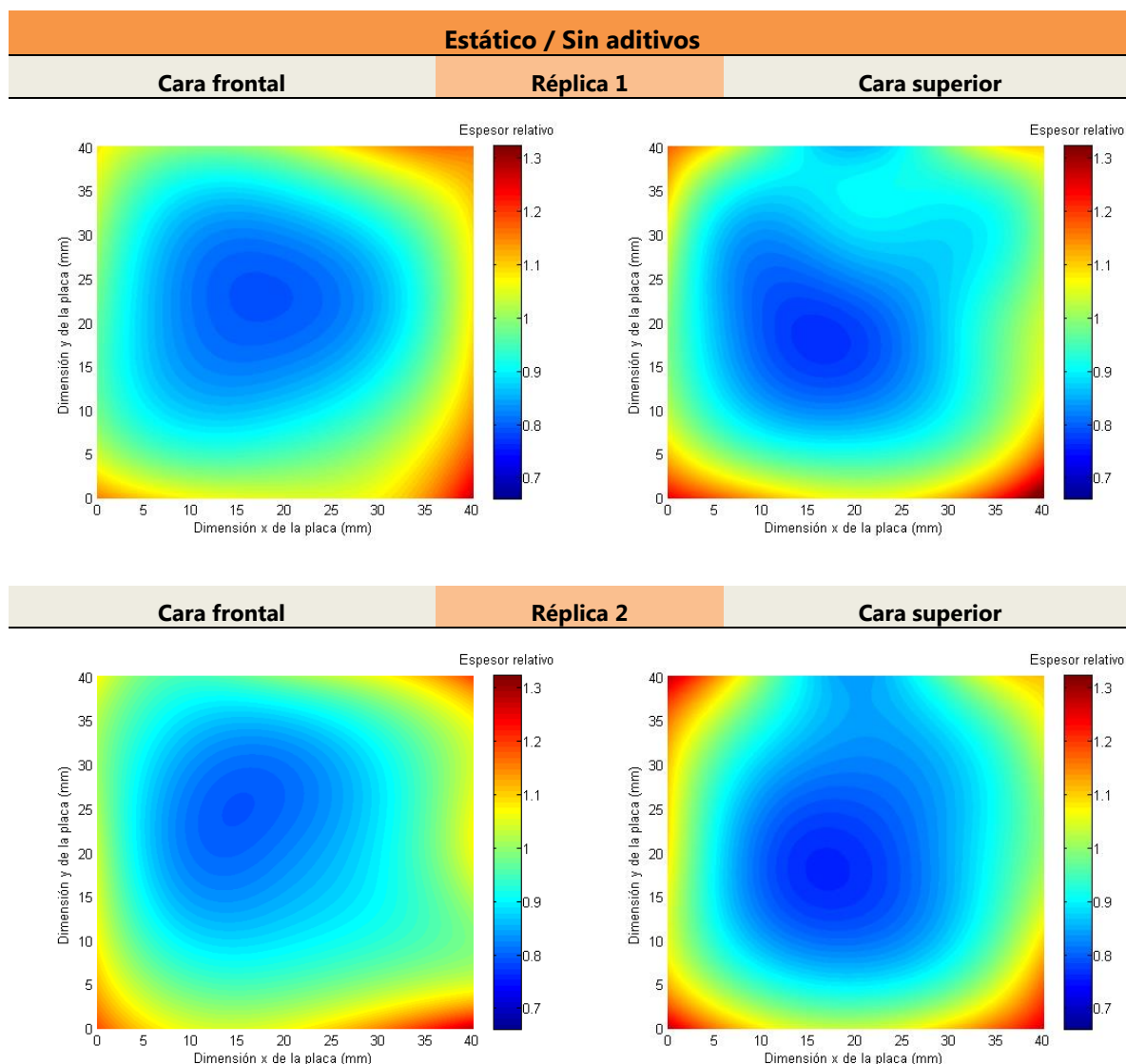
**Orientación 90°/  $i=8 \text{ A/dm}^2$**



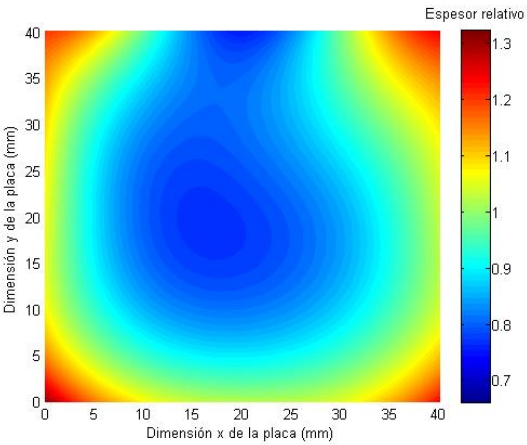
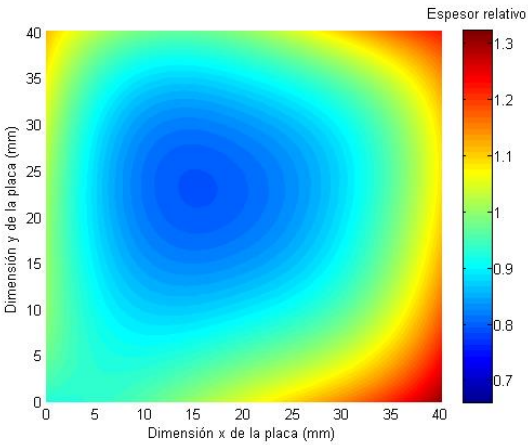


### I.3. Capítulo 5: Mapas de color de espesor relativo

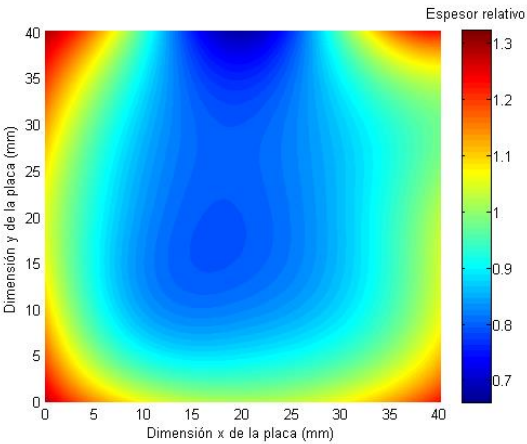
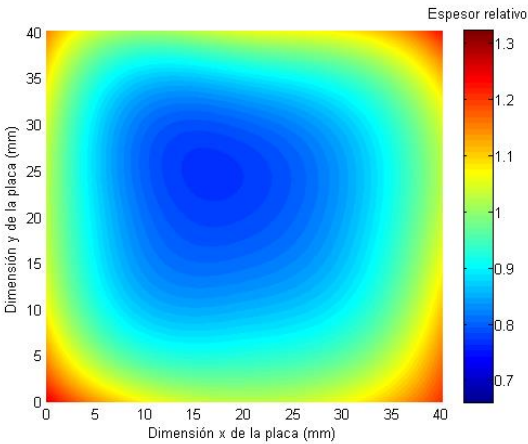
A continuación se presentan los mapas de color de la distribución de espesor relativo, definido como el cociente entre el espesor en cada punto y la media aritmética de los espesores en toda la cara, en las caras frontal y lateral del modelo cúbico empleado en los ensayos de validación del DAOC recogidos en el Capítulo 5: Desarrollo y Validación Experimental de un Dispositivo Automático de Orientación Catódica (DAOC).



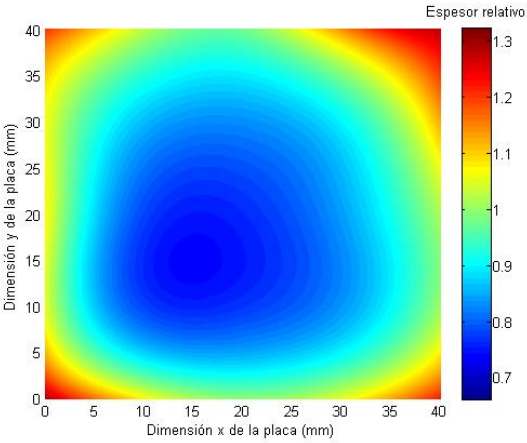
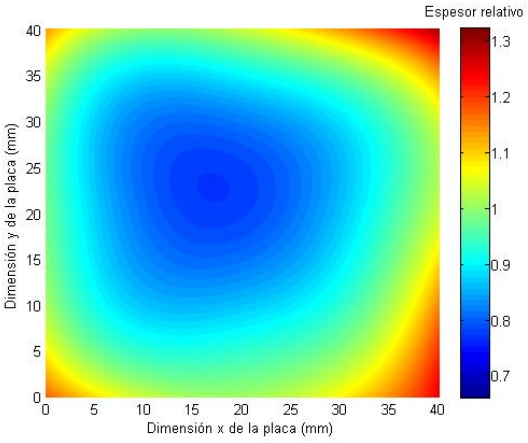
Cara frontal	Réplica 3	Cara superior
--------------	-----------	---------------



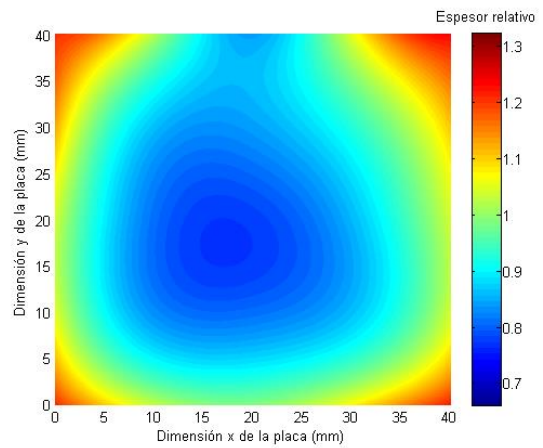
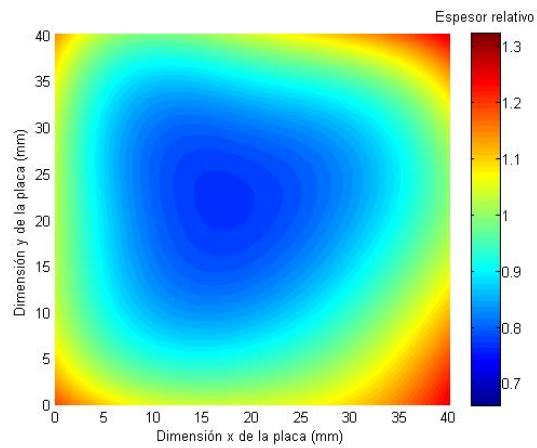
3 posiciones/ 1 hora / Sin aditivos		
Cara frontal	Réplica 1	Cara superior



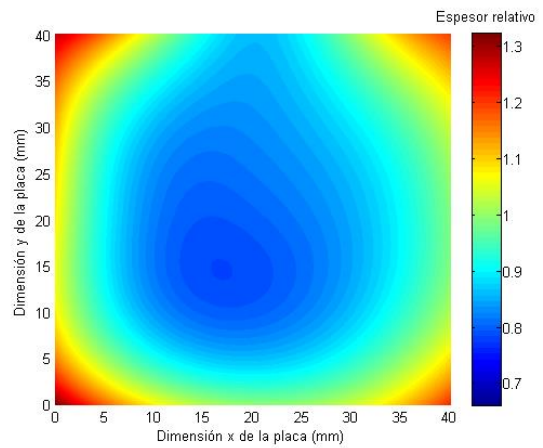
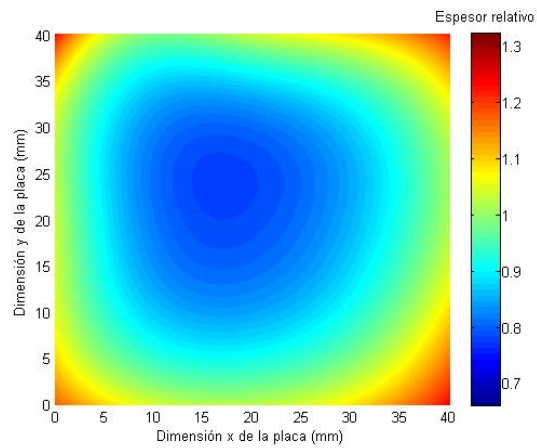
Cara frontal	Réplica 2	Cara superior
--------------	-----------	---------------



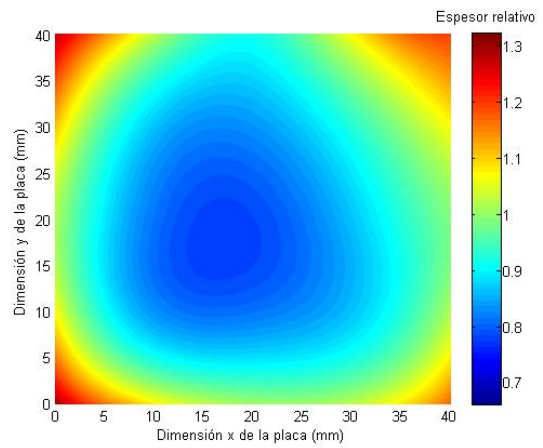
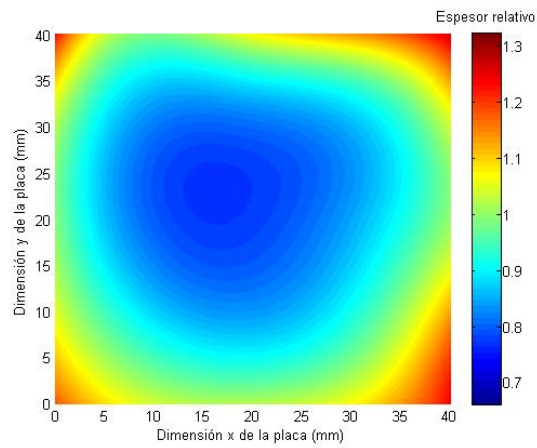
<b>Cara frontal</b>	<b>Réplica 3</b>	<b>Cara superior</b>
---------------------	------------------	----------------------



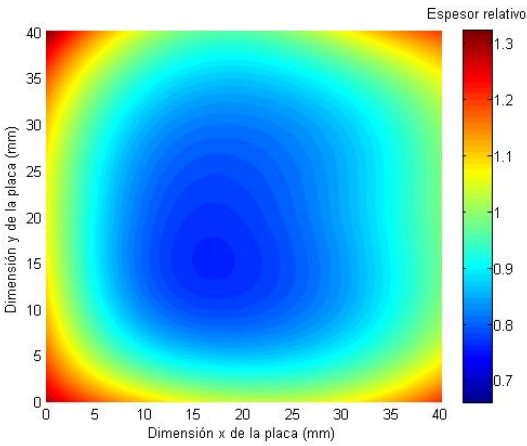
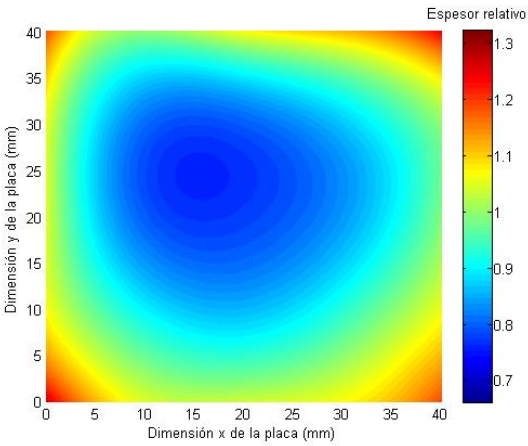
<b>3 posiciones/ 90 segundos / Sin aditivos</b>		
<b>Cara frontal</b>	<b>Réplica 1</b>	<b>Cara superior</b>



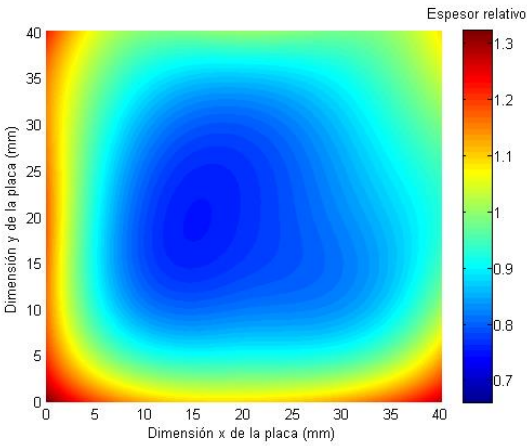
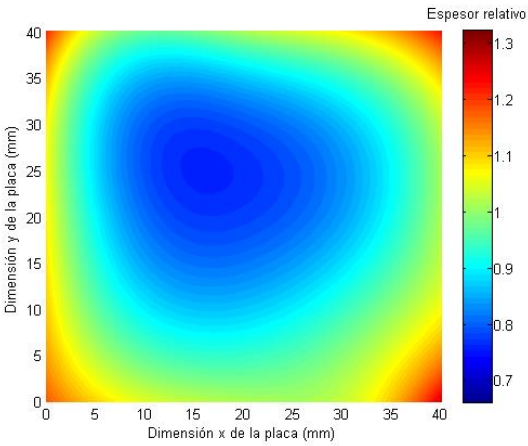
<b>Cara frontal</b>	<b>Réplica 2</b>	<b>Cara superior</b>
---------------------	------------------	----------------------



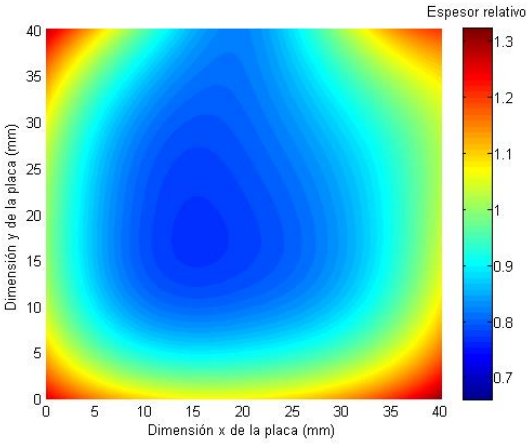
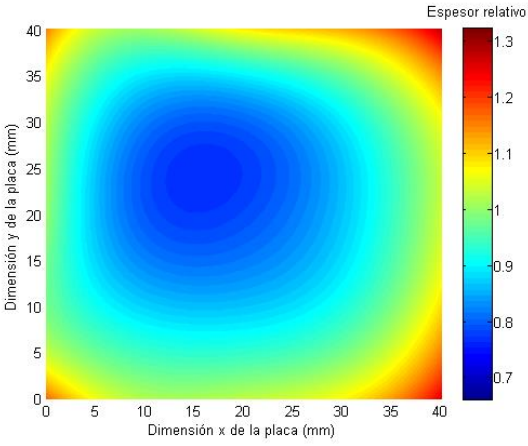
Cara frontal	Réplica 3	Cara superior
--------------	-----------	---------------



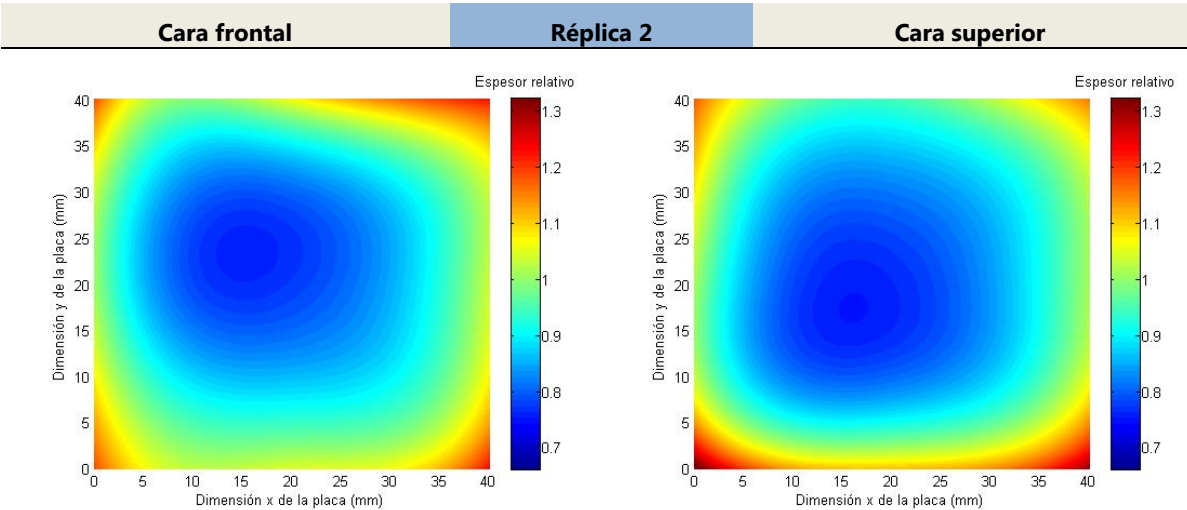
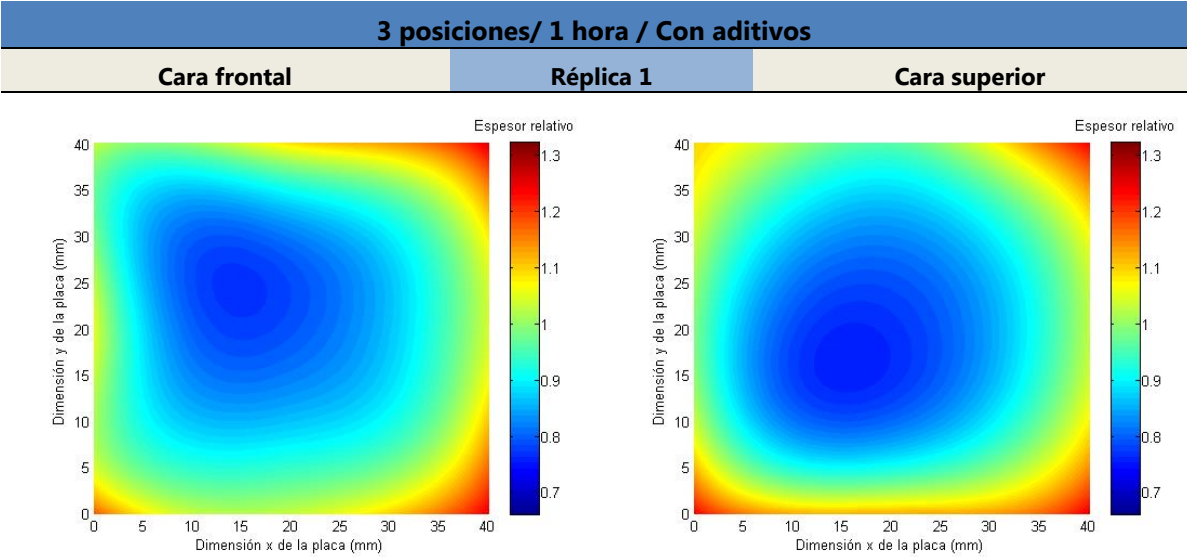
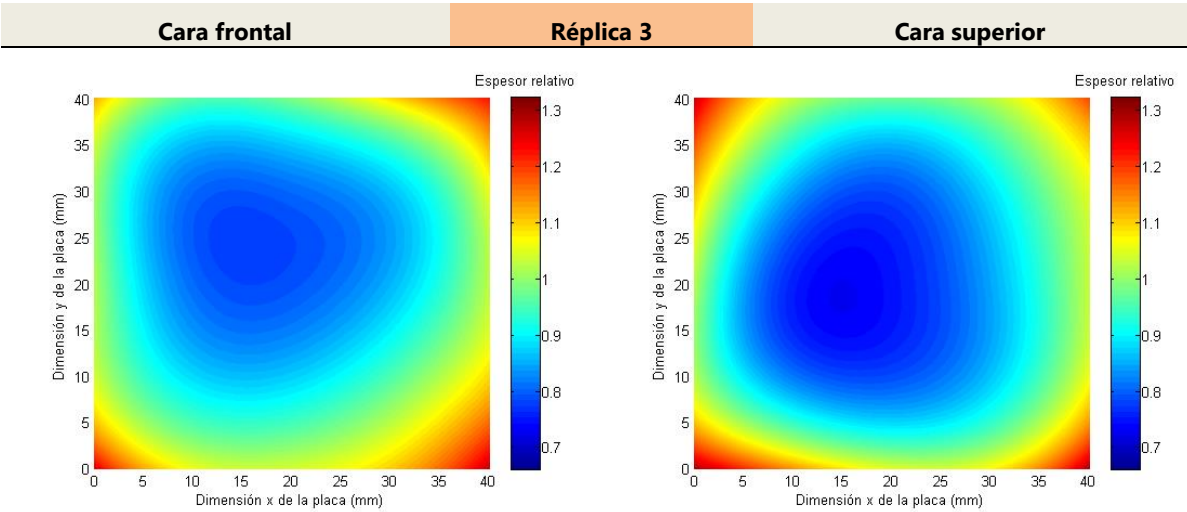
Estático / Con aditivos		
Cara frontal	Réplica 1	Cara superior



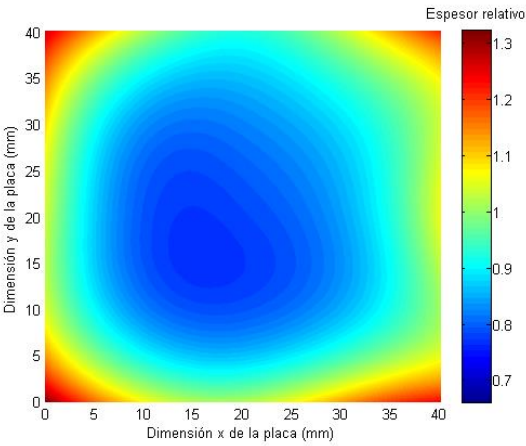
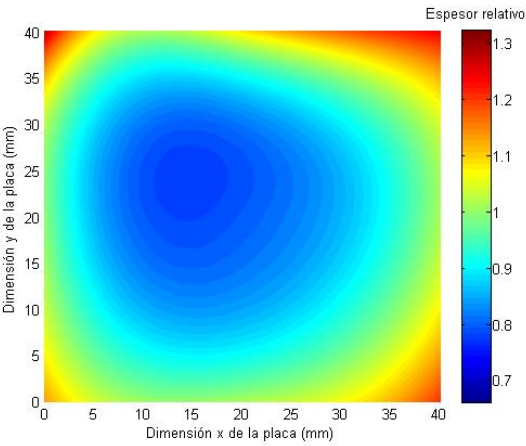
Cara frontal	Réplica 2	Cara superior
--------------	-----------	---------------



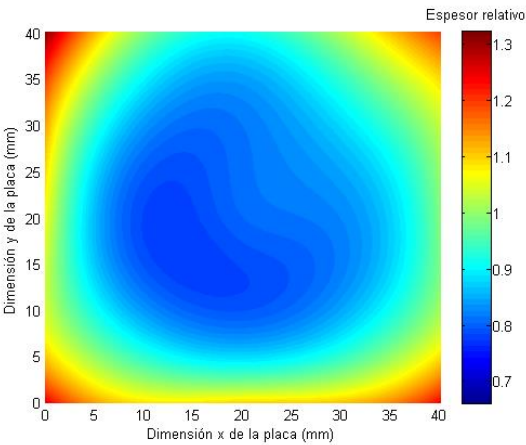
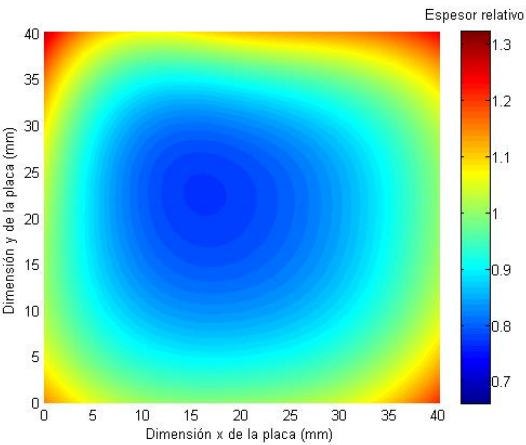




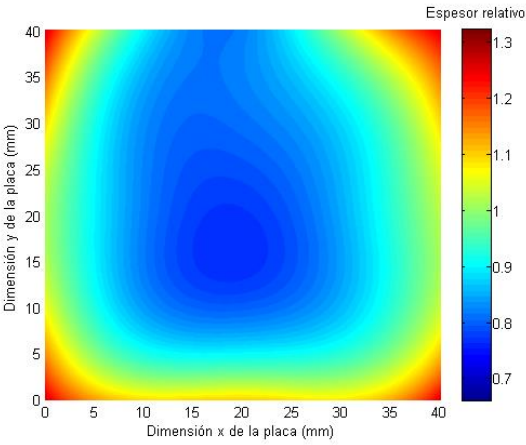
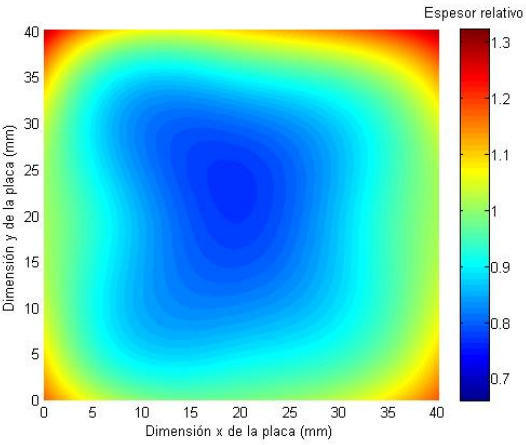
Cara frontal	Réplica 3	Cara superior
--------------	-----------	---------------



3 posiciones/ 90 segundos / Con aditivos		
Cara frontal	Réplica 1	Cara superior



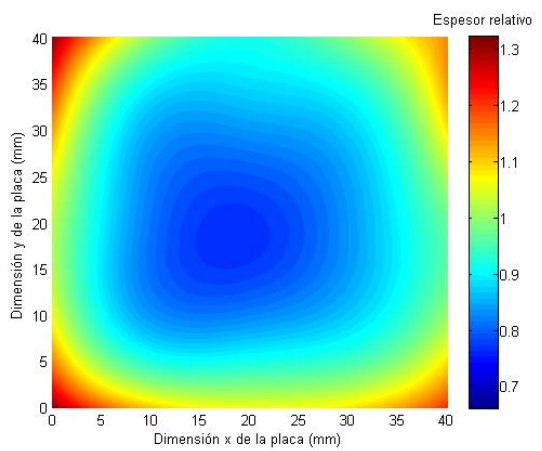
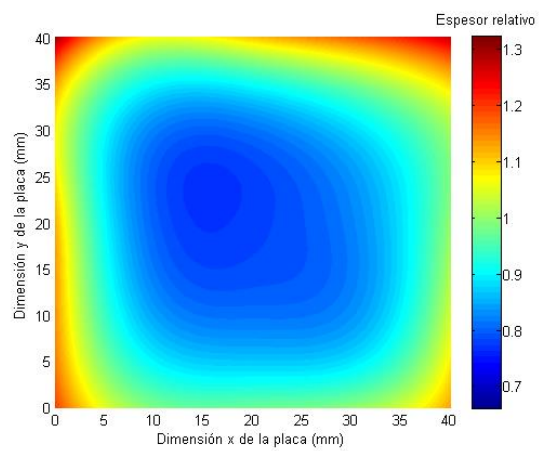
Cara frontal	Réplica 2	Cara superior
--------------	-----------	---------------



Cara frontal

Réplica 3

Cara superior



Anexo II

## **Patente de Invención**

---







OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 342 518**

⑫ Número de solicitud: 200702919

⑤ Int. Cl.:  
**C25D 5/04** (2006.01)  
**C25D 21/12** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **27.10.2007**

⑫ Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

Fecha de la concesión: **04.01.2011**

⑫ Fecha de anuncio de la concesión: **17.01.2011**

⑫ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**17.01.2011**

⑦ Titular/es:  
**Universidad de Las Palmas de Gran Canaria**  
**c/ Juan de Quesada, nº 30**  
**35001 Las Palmas de G. Canaria, Las Palmas, ES**

⑦ Inventor/es: **Marrero Alemán, María Dolores;**  
**Socas Sánchez, Ayoze;**  
**Monzón Verona, Mario Domingo;**  
**Benítez Vega, Antonio Nizado;**  
**Ortega García, Fernando y**  
**Hernández Castellano, Pedro Manuel**

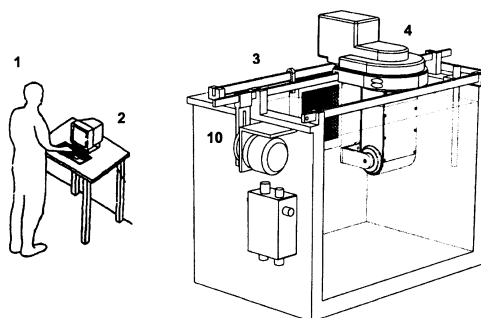
⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado.**

⑤ Resumen:

Sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado.

La presente invención proporciona un sistema computarizado útil para la orientación, de manera controlada, del mandril modelo o cátodo a tratar en un proceso de electroconformado que mejore la uniformidad de espesor del material electrodepositado o cáscara electroconformada; combinando un procedimiento y un dispositivo mecánico (4), adaptado a una máquina de electroconformado (3), que permiten dirigir el movimiento, previamente obtenido mediante una aplicación informática instalada en un ordenador (2), de un mandril, modelo o cátodo durante un proceso de electroconformado, mientras la electrodeposición está en curso sin que ésta deba ser interrumpida, de tal forma que las posiciones dirigidas del mandril, modelo o cátodo permitan obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada.



ES 2 342 518 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

**DESCRIPCIÓN**

Sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado.

**5 Sector de la técnica**

La presente invención hace referencia a un procedimiento y un aparato para orientar, de manera controlada, el mandril, modelo o cátodo a tratar en un proceso de electroconformado y de esta forma mejorar la uniformidad de espesor del material electrodepositado o cáscara electroconformada, llevado a cabo bajo control robótico.

**10 Estado de la técnica**

Según la definición estándar adoptada por la normativa ASTM (B832-93: Standard Guide for Electroforming with Nickel and Copper), “electroconformado es la producción o reproducción de artículos mediante electrodeposición sobre un mandril o modelo, que posteriormente es separado del depósito de metal” [1].

La electrodeposición requiere de un baño electrolítico de sales metálicas con dos electrodos sumergidos, un ánodo y un cátodo, por los que se hace pasar una intensidad de corriente continua. Cuando la corriente circula por el circuito, los iones metálicos presentes en la solución se ven atraídos hacia el cátodo, creando de esta manera una capa de material depositado o cáscara electroconformada.

Una de las principales desventajas asociada a los procesos de electrodeposición es, precisamente, la dificultad de alcanzar espesores uniformes, ya que la propia naturaleza del proceso hace que las líneas de corriente generadas se acumulen en las áreas sobresalientes en perjuicio de las zonas profundas. Pero no sólo la distribución de corriente es la responsable de la variación de espesores en las electroformas, sino que también el “throwing power” o “potencia de depósito” de la solución empleada se constituye en factor determinante, definiendo la relación entre la distribución de metal y las variables: conductividad, polarización, eficiencia de corriente y geometría.

Se ha comprobado que soluciones que presentan un valor positivo de este parámetro serán capaces de reducir las variaciones de espesor entre áreas expuestas y áreas de sombra. Contrariamente, soluciones con valores negativos presentarán una variación de espesores mayor de la que podría esperarse si atendiéramos únicamente a factores geométricos.

Algunas de las soluciones planteadas hasta el momento para solventar la dificultad de uniformidad de los electrodepositos son, entre otros: i) uso de aditivos que mejoren el “throwing power” del baño, ii) desarrollo de equipos con mayor control sobre la onda de salida pudiendo suministrar corrientes pulsantes con posibilidad de programar los ciclos de on/off (pulsos), además de posibilidad de inversión de la polaridad, iii) uso de ánodos auxiliares, pantallas aislantes y/o cátodos de sacrificio, iv) rotación del cátodo, si la geometría de la pieza lo permite, y v) empleo de técnicas de simulación por ordenador para caracterizar el diseño y configuración de una célula electrolítica con el fin de predecir las características del depósito.

El sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado objeto de la presente invención permite obtener una secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo que consigan una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada, sin interrupción del proceso de electrodeposición.

**Explicación de la invención**

La presente invención proporciona un sistema computerizado útil para la orientación, de manera controlada, del mandril, modelo o cátodo a tratar en un proceso de electroconformado que mejore la uniformidad de espesor del material electrodepositado o cáscara electroconformada, combinando un procedimiento y un aparato que permiten dirigir el movimiento, previamente obtenido mediante una aplicación informática instalada en un ordenador a través de la entrada de datos, de un mandril, modelo o cátodo durante un proceso de electroconformado, mientras la electrodeposición está en curso sin que esta deba ser interrumpida, de tal forma que las posiciones dirigidas del mandril, modelo o cátodo permitan obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada.

Más específicamente la invención proporciona un sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado que comprende:

- Un dispositivo mecánico constituido por una pluralidad de elementos relacionados entre sí mediante articulaciones y dotados de movimiento controlado mediante una pluralidad de elementos de accionamiento o actuadores, de transmisión, de control y orientación y al menos una fuente de alimentación eléctrica, cuya finalidad es sujetar y orientar el mandril, modelo o cátodo a tratar en un proceso de electroconformado.
- Un ordenador para introducir las instrucciones, mediante una aplicación informática instalada en el mismo, y enviar los comandos a través de al menos un puerto RS-232 a las múltiples tarjetas controladoras del dispositivo mecánico, estando dispuesto dicho ordenador para monitorizar el proceso de electroconformado, calculando una

secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo, del dispositivo mecánico, que permite obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada, y dirigir dicho mandril, modelo o cátodo en dicha secuencia óptima de movimientos.

- 5      ■ Una máquina de electroconformado a la cual se encuentra acoplado el dispositivo mecánico.

Y un procedimiento, como se pone en práctica en un ordenador, que permite obtener una secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo, del dispositivo mecánico, y dirigirlo en dicha secuencia óptima de movimientos durante el proceso de electroconformado, permitiendo obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada, que comprende las siguientes etapas:

- 15      ■ Se introduce una serie de datos en el ordenador, a través una aplicación informática instalada en él, correspondientes al menos a la información geométrica y físico- química del material electrodepositado, geometría del ánodo, geometría del cátodo, densidad del metal, masa molar del metal, etc.
- 20      ■ El ordenador, a través de una aplicación informática instalada en él, calcula las posiciones o secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo, del dispositivo mecánico, que minimizan la variación de espesor en el material electrodepositado o cáscara electroconformada.
- 25      ■ El ordenador dirige el mandril, modelo o cátodo, del dispositivo mecánico, reproduciendo exactamente la secuencia óptima de movimientos previamente calculados.

## Descripción de las figuras

25      La figura 1 ilustra un sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado.

La figura 2 muestra un esquema representativo de los elementos que componen el dispositivo mecánico.

30      La figura 3 muestra un esquema cinemático representativo de la posibilidad de movimientos del dispositivo mecánico.

La figura 4 muestra un esquema representativo del sistema de sujeción del mandril, modelo o cátodo.

## 35      Modo de realización preferente de la invención

Aunque la invención se describe en términos de una realización específica preferida, será fácilmente evidente para los expertos en esta técnica que se pueden hacer diversas modificaciones, redistribuciones y reemplazos. El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas a la misma.

40      Con el fin de demostrar mejor las características de la invención, se describe a continuación, a título de ejemplo y sin carácter limitativo, un modo de realización preferido referido a las figuras existentes.

45      A fin de conseguir una distribución óptima de espesores en la cáscara de electroconformado durante el proceso de electrodeposición, la presente invención utiliza un sistema de orientación y sujeción catódico con un dispositivo mecánico controlado robóticamente como se expone en la figura 1.

50      De acuerdo con la figura 1, a través de una aplicación, informática instalada en un ordenador 2, un técnico u operario puede introducir variables en función de la geometría y propiedades del material electrodepositado, la geometría del mandril, modelo o cátodo 11, etc..., como se indica en las reivindicaciones expuestas. El ordenador 2, mediante una aplicación informática instalada en él, obtendrá la secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo 11 del dispositivo mecánico 4, en función de las variables introducidas en la aplicación informática del ordenador 2, tal que se obtenga una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada; y accionará el dispositivo mecánico 4, que está acoplado a la máquina de electroconformado 3, dirigiendo el mandril, modelo o cátodo 11 según la secuencia óptima de movimientos anteriormente mencionada.

55      De acuerdo con la figura 2, el dispositivo mecánico 4 comprende al menos los siguientes elementos: una carcasa 5, un bastidor 8, un brazo rotor 6, un antebrazo 7, un conjunto de elementos de soporte 9 del mandril, modelo o cátodo 11, una pluralidad de elementos actuadores y de transmisión y al menos un puerto de interfaz RS-232 y una pluralidad de tarjetas de control. Y tal y como se muestra en la figura 3 se trata de un sistema con dos grados de libertad cuyos ejes de rotación son perpendiculares entre sí.

60      De acuerdo con la figura 1, el dispositivo mecánico 4 se encuentra acoplado a una máquina de electroconformado 3, más concretamente el bastidor 8 presenta una acanaladura que le permite acoplarse a la barra catódica 10 de la máquina de electroconformado 3.

Por último y de acuerdo con la figura 4 podemos observar como el sistema de sujeción, del dispositivo mecánico 4, del mandril, modelo o cátodo 11 es muy sencillo y se realiza preferiblemente mediante un cilindro de nylon 12 de

## ES 2 342 518 B1

aproximadamente 10 mm de diámetro que se fija por un lado a la parte posterior del mandril, modelo o cátodo 11 mediante unión, preferiblemente, pegada y por el otro extremo se introduce en la pieza 9 del dispositivo mecánico 4 y se fija, preferiblemente, mediante al menos dos tornillos prisioneros 13.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Sistema robótico de orientación y soporte catódico en máquina de electroconformado que permite orientar, de manera controlada, el mandril, modelo o cátodo (11) a tratar en un proceso de electroconformado y de esta forma mejorar la uniformidad de espesor del material electrodepositado o cáscara electroconformada, que comprende:

- Un dispositivo mecánico (4) constituido por una pluralidad de elementos relacionados entre sí mediante articulaciones y dotados de movimiento controlado mediante una pluralidad de elementos de accionamiento o actuadores, de transmisión, de control y orientación y al menos una fuente de alimentación eléctrica, cuya finalidad es sujetar y orientar el mandril, modelo o cátodo (11) a tratar en un proceso de electroconformado.
- Un ordenador (2) para introducir las instrucciones, mediante una aplicación informática instalada en el mismo, y enviar los comandos a través de al menos un puerto RS-232 a las múltiples tarjetas controladoras del dispositivo mecánico (4), estando dispuesto dicho ordenador (2) para monitorizar el proceso de electroconformado, calculando una secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo (11), del dispositivo mecánico (4), que permite obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada, y dirigir dicho mandril, modelo o cátodo (11) en dicha secuencia óptima de movimientos.
- Una máquina de electroconformado (3) a la cual se encuentra acoplado el dispositivo mecánico.

2. Sistema robótico de orientación y soporte catódico según reivindicación 1, en el cuál el dispositivo mecánico (4) comprende al menos: una carcasa (5), un bastidor (8), un brazo rotor (6), un antebrazo (7), un conjunto de elementos de soporte (9) del mandril, modelo o cátodo (11), una pluralidad de elementos actuadores y de transmisión y al menos un puerto de interfaz RS-232 y una pluralidad de tarjetas de control.

3. Sistema robótico de orientación y soporte catódico según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la sujeción del mandril, modelo o cátodo (11) se realiza mediante al menos un elemento de geometría variable para adaptarse al elemento de sujeción (9) del dispositivo mecánico (4), el cual se une por un extremo al mandril, modelo o cátodo (11) y por el otro extremo al dispositivo mecánico.

4. Un procedimiento, que se pone en práctica en un ordenador (2), que permite obtener una secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo (11), del dispositivo mecánico (4), y dirigirlo en dicha secuencia óptima de movimientos durante el proceso de electroconformado, permitiendo obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado o cáscara electroconformada, que comprende las siguientes etapas:

- Se introduce una serie de datos en el ordenador (2), a través una aplicación informática instalada en él, correspondientes al menos a la información geométrica y físico-química del material electrodepositado, geometría del ánodo, geometría del cátodo (11), densidad del metal, masa molar del metal, etc.
- El ordenador (2), a través de una aplicación informática instalada en él, calcula las posiciones o secuencia óptima de movimientos del mandril, modelo o cátodo (11), del dispositivo mecánico (4), que minimizan la variación de espesor en el material electrodepositado o cáscara electroconformada.
- El ordenador (2) dirige el mandril, modelo o cátodo (11), del dispositivo mecánico (4), reproduciendo exactamente la secuencia óptima de movimientos previamente calculados.

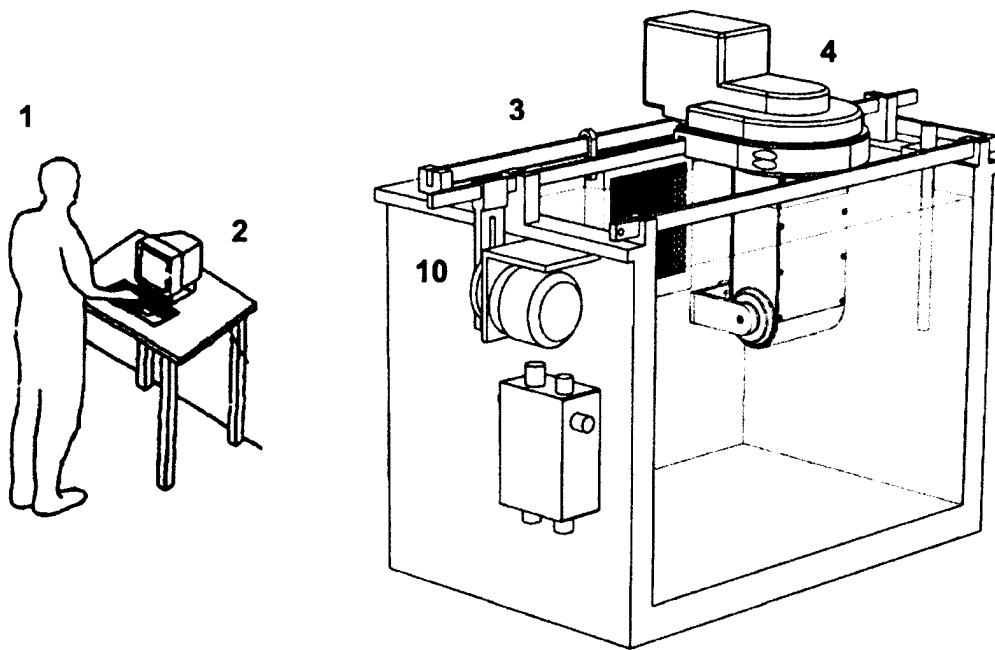


Figura 1

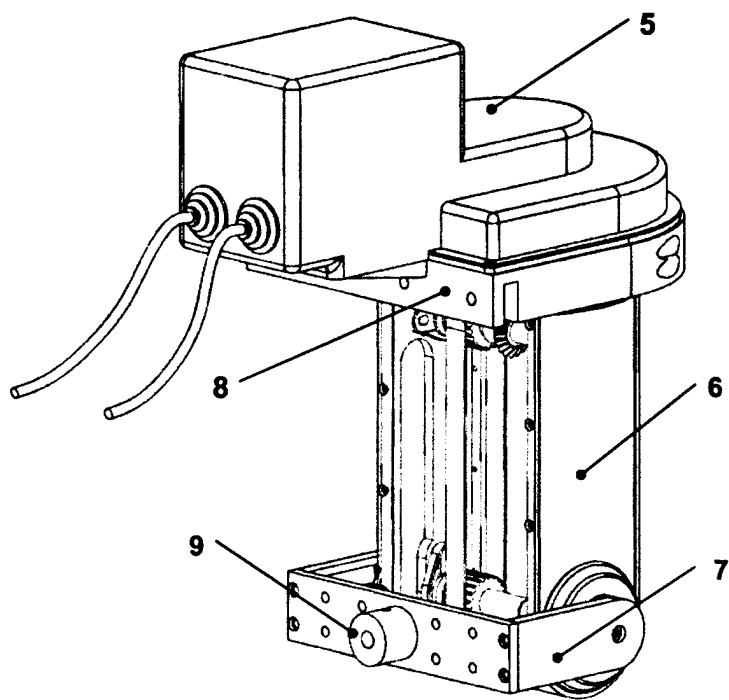


Figura 2

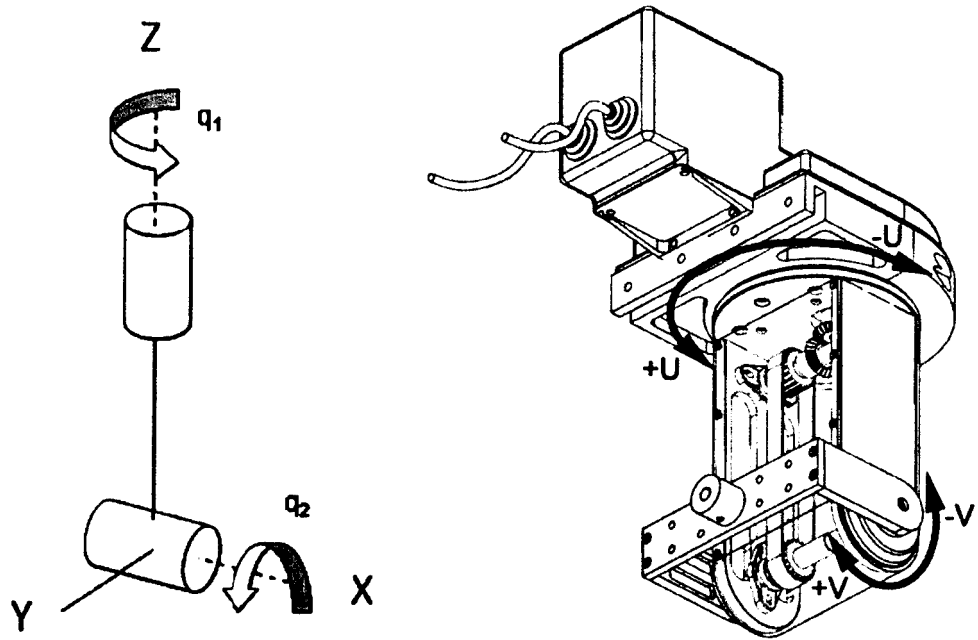


Figura 3

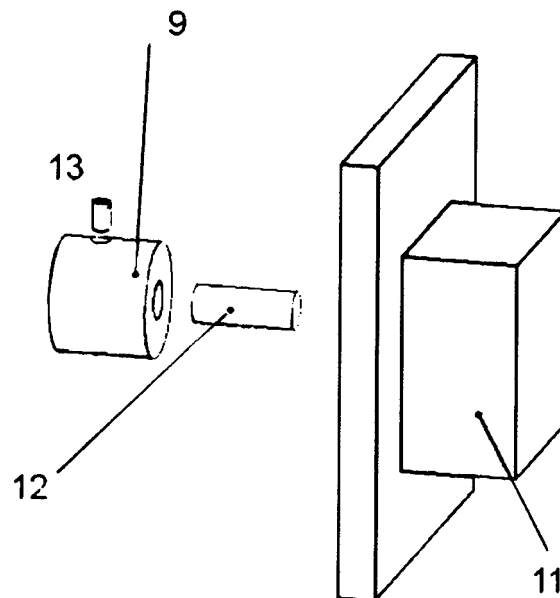


Figura 4





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 342 518

⑫ Nº de solicitud: 200702919

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.10.2007

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C25D 5/04 (2006.01)  
C25D 21/12 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP 8041677 A (SHIBAURA ENG WORKS LTD) 13.02.1996 & Resumen de la base de datos EPOPAJ Database.	1-4
A	EP 1964945 A2 (TURBINE OVERHAUL SERVICES PRIV) 03.09.2008, figura 1; párrafos 6-9.	1-4
A	US 4425197 A (INOUE JAPAX RES) 10.01.1984, todo el documento.	1-4
A	US 2007080057 A1 (DAINIPPON SCREEN MFG) 12.04.2007, todo el documento.	1-4
A	US 4269672 A (INOUE JAPAX RES) 26.05.1981, todo el documento.	1-4
A	US 4537663 A (AT & T TECHNOLOGIES INC) 27.08.1985, todo el documento.	1-4

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

23.06.2010

Examinador

P. Valbuena Vázquez

Página

1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, ELSEVIER

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.06.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	1-4	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones		<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones		<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	1-4	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 8041677 A (SHIBAURA ENG WORKS LTD)	13-02-1996
D02	EP 1964945 A2 (TURBINE OVERHAUL SERVICES PRIV)	03-09-2008

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

De todos los documentos recuperados del estado de la técnica se considera que el documento D1 es el más próximo a la solicitud que se analiza. A continuación se comparan las reivindicaciones de la solicitud con los documentos más relevantes.

**Primera reivindicación**

El documento D1 muestra un sistema robótico de movimiento y soporte catódico en máquina de electroconformado que permite orientar, de manera controlada, el mandril, modelo o cátodo (10A) a tratar en un proceso de electroconformado y de esta forma mejorar la uniformidad de espesor del material electrodepositado o cáscara electroconformada. El sistema comprende un dispositivo mecánico (24) constituido por una pluralidad de elementos relacionados entre sí y dotados de movimiento controlado mediante una pluralidad de elementos de accionamiento o actuadores, de transmisión, de control y de orientación y al menos una fuente de alimentación eléctrica. La finalidad del dispositivo 24 es sujetar el mandril, modelo o cátodo (10A) a tratar en un proceso de electroconformado. El sistema permite obtener una distribución óptima de espesores en el material electrodepositado y dirigir dicho mandril, modelo o cátodo en dicha secuencia óptima de movimientos. El sistema cuenta con una máquina de electroconformado a la cual se encuentra acoplado el dispositivo mecánico.

Por lo tanto la primera reivindicación presenta las siguientes diferencias con respecto al documento D1:

- El documento D1 es un sistema que mueve el cátodo en dos dimensiones mientras que el sistema de la primera reivindicación realiza una orientación del cátodo
- El sistema del documento D1 no cuenta con articulaciones
- El sistema del documento D1 no contiene de manera explícita un ordenador para introducir instrucciones mediante una aplicación informática instalada en el mismo y enviar los comandos a través de al menos un puerto RS-232 a la múltiples tarjetas controladoras del dispositivo mecánico, estando dispuesto dicho ordenador para monitorizar el proceso de electroconformado, calculando una secuencia óptima de movimientos del cátodo.

El efecto técnico de la primera y segunda diferencias es que es posible controlar la uniformidad del recubrimiento de objetos tridimensionales y no sólo de objetos bidimensionales. Por lo tanto, el problema técnico objetivo que tendría que resolver un experto en la materia que partiera del documento D1 en la fecha en la que la solicitud se presentó sería precisamente, cómo modificar el documento D1 para poder recubrir uniformemente objetos tridimensionales. Identificar dicho problema no entrañaría actividad inventiva, pues el recubrimiento de objetos tridimensionales mediante electroconformado es algo habitual y conocido. La solución aportada por la primera reivindicación tampoco entrañaría actividad inventiva, pues es también muy conocido que para que el recubrimiento de un objeto tridimensional sea uniforme es preciso orientar y girar dicho objeto. En apoyo de dicha afirmación basta referirse por ejemplo al documento D2. En el documento D2 las piezas que se desea recubrir giran en torno a un eje vertical para que el espesor depositado sea homogéneo. Aunque el documento D2 sólo gira las piezas con respecto a un eje vertical, sería evidente modificar el sistema robótico del documento D1 para realizar giros y movimientos en varios ejes y así lograr el fin perseguido.

Respecto a la última diferencia, aunque D1 no contenga de manera explícita un ordenador de control, de manera implícita sí que lo contiene, pues los robots, como el robot 24 del documento D1, se controlan mediante ordenadores.

Por lo tanto, se considera que la primera reivindicación carecería de actividad inventiva tal y como se establece en el artículo 8 de la Ley Española de Patentes, Ley 11/1986.

Hoja adicional

Segunda reivindicación

Los detalles contenidos en esta reivindicación son detalles generales inherentes a cualquier brazo robótico, y por lo tanto la segunda reivindicación también carecería de actividad inventiva.

Tercera reivindicación

Se considera que es evidente dotar al brazo robótico de un elemento de geometría variable para sujetar el cátodo y por lo tanto la tercera reivindicación carecería de actividad inventiva.

Cuarta reivindicación

El documento D1 no contiene detalles específicos acerca de cómo se calculan y controlan los movimientos del robot para que el recubrimiento sea óptimo. Sin embargo, la cuarta reivindicación sólo contiene detalles generales y no detalles concretos acerca de cómo se relacionan entre sí los parámetros que influyen en el proceso. Por todo ello la cuarta reivindicación carecería de actividad inventiva.

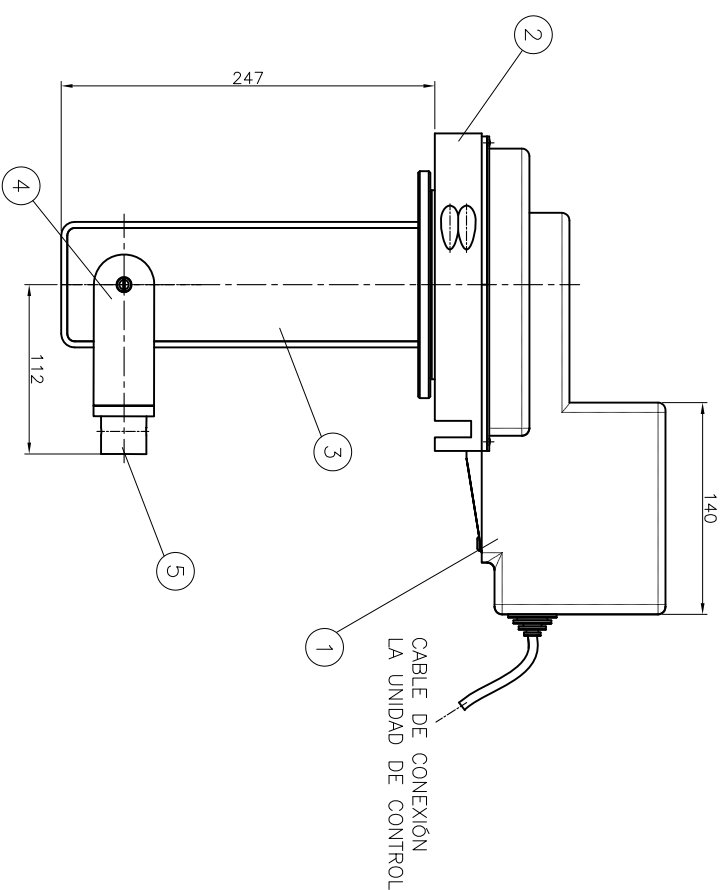
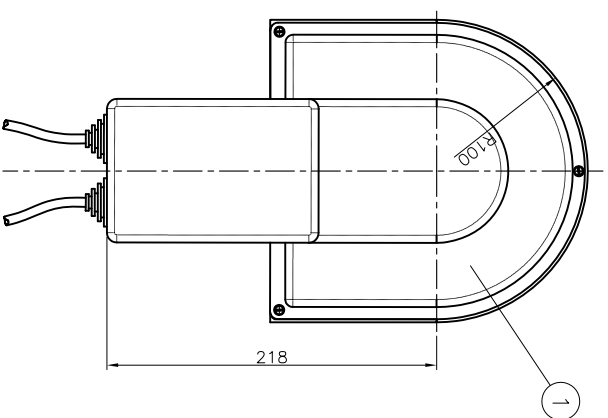
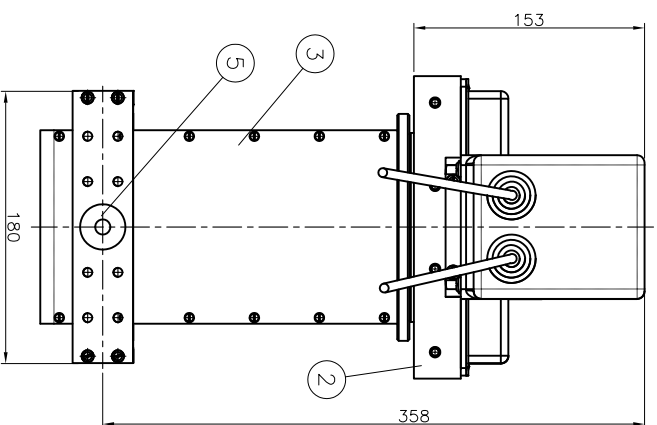
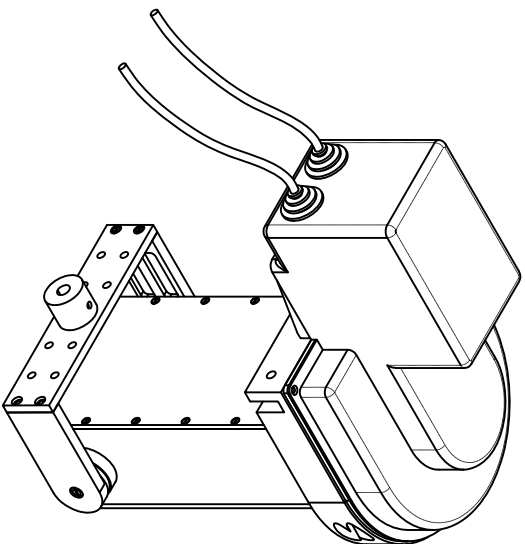
Tal como indica el artículo 5.2.c del Reglamento 2245/1986 de ejecución de la Ley de Patentes, y con objeto de obtener una mejor comprensión de la invención, se sugiere que en fases posteriores del procedimiento se incluya en la descripción una indicación de los documentos D1 y D2, comentando cuál es la aportación más importante que hacen al estado de la técnica. Dicha indicación no puede ampliar el objeto de la invención, tal y como fue originalmente presentada.


## Anexo III

### **Planos**

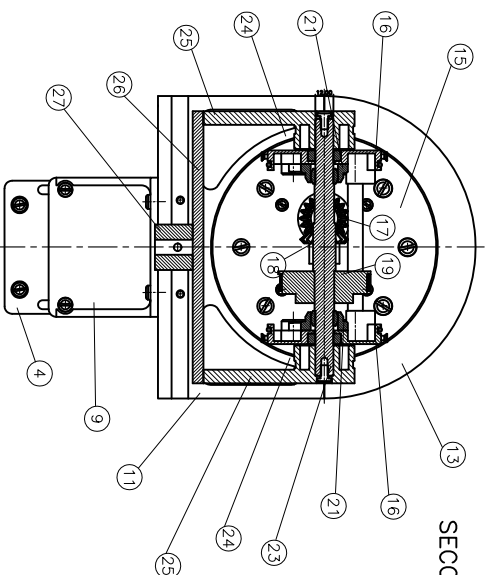
---



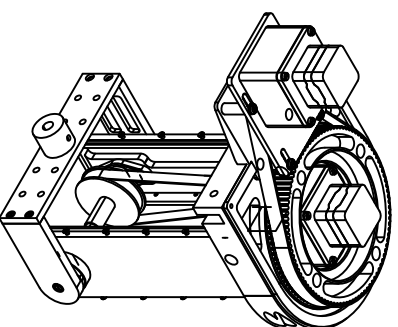


5	SISTEMA. DE SUJECIÓN			DISPOSITIVO AUTOMÁTICO DE ORIENTACIÓN CATÓDICA (DAOC)	FIRMA
4	ANTEBRAZO				
3	BRAZO ROTOR				
2	BASTIDOR				
1	CARCASA				
POS	DENOMINACION				
AUTOR			FECHA		
FERNANDO ORTEGA GARCIA			JULIO 2014		
NOMBRE CONJUNTO GENERAL		PLANO SM-01	ESCALA 1:5		

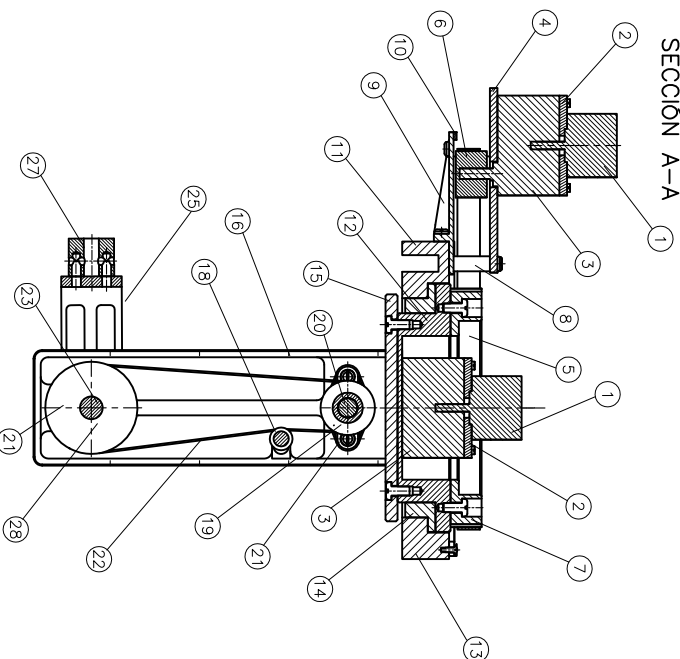
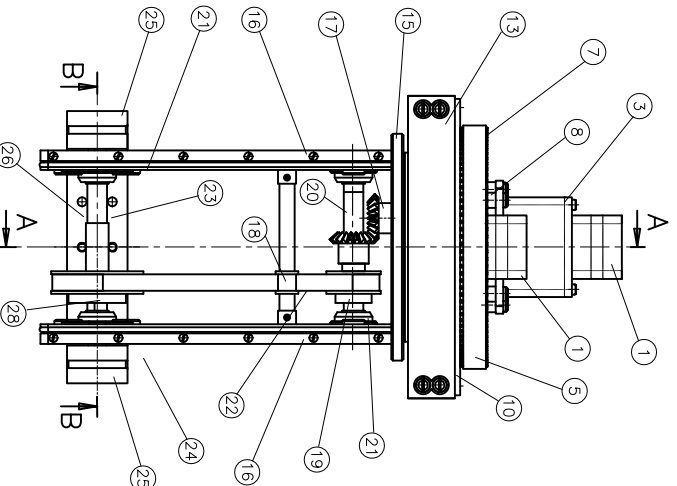




SECCIÓN B-B



SECCIÓN A-A



1	POLEA M2 Synchroflex® 21T5/36-2	28	ALUMINIO
1	CILINDRO DE SUECIÓN	27	NYLON
1	PLACA DE FIJACIÓN	26	NYLON
2	CUERPO ANTEBRAZO	25	PVC
1	ARBOL INFERIOR	23	NYLON
1	CORREA Cont Synchroflex® 10/75/480SS	22	...
4	COJINETE ARTICULADO Igubal® EFGM - 12	21	...
1	ARBOL SUPERIOR	20	NYLON
1	POLEA m2 21T5/20-2	19	ALUMINIO
1	POLEA TENSORA	18	NYLON
2	ENGRANAJE CÓNICO 1,5/20	17	DELFIN
2	LATERAL U	16	DELFIN
1	PLACA CIRCULAR	15	PVC
1	COJINETE DESLIZAMIENTO	14	DELFIN
1	BASTIDOR PIEZA B	13	PVC
1	CUERPO ROTOR	12	PVC
1	BASTIDOR PIEZA A	11	PVC
1	JUNTA CARCASA	10	ELASTÓMERO
1	PIEZA BASE	9	PVC
2	PIVOTE M-H	8	NYLON
1	POLEA M1	7	NYLON
1	POLEA m1	6	NYLON
1	CORREA HTD Contitech® 635-SM-15	5	...
1	PLACA SOPORTE	4	PVC
2	CAJA REDUCTORA	3	...
2	ADAPTADOR	2	...
2	MOTOR	1	...
PZAS	DENOMINACION	POS	MATERIAL



DISPOSITIVO AUTOMÁTICO DE ORIENTACIÓN CATÓDICA (DAOC)

AUTOR	FERNANDO ORTEGA GARCÍA	FECHA	JULIO 2014	FIRMA
NOMBRE	SECCIÓN CONJUNTO	PLANO	SM-02	ESCALA
				1:5