

Deposición electrolítica de Níquel

J. M. Hernández, J.D. Gallego

IT-CDT 2015-8

Observatorio de Yebes

Apdo. 148 19080 Guadalajara

SPAIN

Phone: +34 949 29 03 11

Fax: +34 949 29 00 63

Contenido

1. Introducción.....	3
2. Conceptos básicos en el control del deposito de níquel.	5
2.1. Mecanismo general en electrodeposición de níquel.....	5
3. Características principales de los depósitos de níquel generados.....	8
3.1. Espesores medios obtenidos.....	8
3.2. Corriente y distribución del metal.....	9
3.3. Throwing power.....	10
3.4. Estrés interno.....	10
3.5. Adhesión.....	11
3.6. Nivelación y microthrowing power.....	11
4. Tipos de baños de niquelar.	12
4.1. Baño Watts.	12
4.2. Baños de níquel brillantes.	18
4.3. Baños de níquel semibrillantes.....	20
4.4. Recubrimientos de níquel especiales para la protección del metal base.	22
4.5. Electrocrystalización.....	23
5. Electroformado.....	24
6. Parte experimental.....	24

1. Introducción.

La continua necesidad de nuevos materiales para nuevas aplicaciones han sido unos de los motivos por los que el conocimiento humano continúa avanzando día a día en todos los campos, pero es el de la electrónica uno de los que más ha avanzado en los últimos 50 años. Dentro de este campo cada vez son más necesarios nuevos materiales o modificaciones de los ya existentes en aras de conseguir unas propiedades muy concretas que permitirán su utilización. Dentro de este avance se hace necesaria la utilización de entre otros muchos, procesos electroquímicos que permiten depositar un metal sobre otro, de forma fiable y con la posibilidad de controlar tanto el espesor depositado como el acabado. Es posible depositar numerosos metales mediante la reducción de sus cationes acuosos por el paso de una corriente eléctrica adecuada. Entre la lista de los metales susceptibles de ser electrodepositados están prácticamente todos los conocidos, aunque algunos como el Cu, Ni o el Au son de extrema importancia práctica en las aplicaciones habituales, siendo el Ni el objeto del presente informe.

El níquel es un metal de transición englobado en el grupo 10 de la tabla periódica y que aparece en la naturaleza combinado formando parte de diferentes minerales (Pentlandita, millerita y niquelina, principalmente). Es uno de los componentes mayoritarios del núcleo del planeta junto con el hierro, con el que se encuentra aleado. Se obtiene por reducción metalúrgica, presentándose como un metal blanco-plateado muy buen conductor de la electricidad, con propiedades ferromagnéticas y muy resistente a la abrasión y a los ataques químicos. Además de unas propiedades físicas muy útiles, su utilización en un gran número de procesos químicos pone de manifiesto sus propiedades como catalizador, sobre todo en hidrogenaciones industriales. Entre sus estados de oxidación es el níquel (II) el más estable y es el componente de las sales que se emplearán en electroquímica en forma de sulfato o de cloruro.

Una manera de conjugar las propiedades del níquel con otros metales, puede consistir en su aleación (obtención de aceros inoxidable) aunque también, mediante la deposición electrolítica de níquel, podemos transferir algunas de sus propiedades al metal sustrato. La deposición electroquímica se encuentra presente en numerosos campos de aplicación. La primera y más importante, aunque alejada de nuestros intereses, es decorativa. El níquel es capaz de cubrir imperfecciones en la superficie del metal base, actuando como nivelador. La deposición se puede controlar para producir depósitos brillantes mediante la adición de cantidades pequeñas de Cromo, que se co-depositará con el níquel, lo que permitirá obtener un depósito con un brillo que se mantendrá incluso en condiciones de trabajo/desgaste muy severas. Otras posibilidades consisten en hacer un níquel satinado o en conseguir diferentes acabados, en función de los aditivos añadidos. La adición de varias capas de níquel sobre la superficie de un metal confiere una excelente protección contra la corrosión. Se puede conseguir que ésta sea máxima únicamente cuando se niquela con dos o más tipos distintos de níquel. Esta mejor protección contra la corrosión que aporta el níquel nos permite mejorar además

las propiedades de desgaste mecánico en metales mucho más blandos, tales como cobre o zinc. Como consecuencia de ser un metal ferromagnético es posible aprovechar sus propiedades magnéticas en caso de ser necesarias (p. ej en discos duros para aplicaciones informáticas). Por último, destacar que se puede depositar el baño con o sin estrés,¹ dependiendo de la utilidad última a la que lo destinemos. La versatilidad mostrada por los recubrimientos de níquel los hacen procesos muy útiles en diferentes industrias, como automovilísticas, aeroespaciales, joyería, fabricación de composites, electrónica, etc.

TABLE 10.1. Effect of Additives on Tensile Strength and Elongation of Ni Deposits

Type of Solution	Additive	Tensile Strength (psi)	Elongation (%)
Fluoborate	None	74,500	16.6
	Saccharin, 1 g/L	203,000	1.0
Sulfamate	None	80,000	8.0
	Naphthalene trisulfonic acid, 8 g/L	140,000	1.0
Watts	None	56,000	28.0
	Nickel benzene sulfonate, 7.5 g/L, and triamine tolylphenyl methane chloride, 5–10 mg/L	212,000	5.0

Bottger desarrolló en 1843 una disolución de níquel y sulfato de amonio aunque es posible encontrar referencias anteriores. Bird depositó níquel en un electrodo de platino en 1837 a partir de una disolución de cloruro o sulfato de níquel mientras que Shore patentó una disolución de nitrato de níquel en 1840.² Al ser la disolución desarrollada por Bottger la más empleada durante 70 años, se le considera como el precursor de los recubrimientos de níquel.³

Desde finales del siglo XIX el desarrollo de los baños de níquel siguió avanzando, llegando a notificarse el uso de más de 135 tm de níquel, depositado electrolíticamente.⁴ El uso cada vez más intenso de la electrodeposición de níquel condujo al Prof. Oliver P. Watts en la Universidad de Wisconsin a formular en 1916 el baño electrolítico que combina sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, optimizando la composición del baño que lleva su nombre.⁵ Las ventajas de su fórmula, de elevada

¹ Estrés interno hace referencia a las fuerzas generadas en el depósito como resultado del proceso de electrocristalización y/o la co-deposición de impurezas tales como hidrógeno, azufre o cualquier otra especie, variando las distancias entre los átomos de la red cristalina. J. W. Dini, *Electrodeposition—The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes, Park Ridge, NJ, **1993**, Ch. 9, p. 279; Ch. 11, p. 331.

² G. Bird, *Philos. Trans.*, 127, 37 (**1837**); J. Shore, *U.K. Patent 8407 (1840)*

³ R. Bottger, "Investigation of Nickel Plating on Metals," *Erdmann's J. Praktische Chemie*, 30, 267 (1843).

⁴ G. Dubpernell, "The Story of Nickel Plating," *Plating*, 46, 599 (**1959**); J. K. Dennis and T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, 3rd ed., Woodhead Publ., Cambridge, England, **1993**.

⁵ O. P. Watts, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 29, 395 (**1916**).

velocidad de deposición en caliente, le proporcionaron un amplio reconocimiento internacional. Su formulación dejó obsoletos los baños de níquel con sulfato amonio, así como otras formulas patentadas hasta la fecha. Actualmente la solución Watts es ampliamente empleada y su impacto en el desarrollo de la tecnología del plateado de níquel no puede ser negado. A pesar de ser el baño más utilizado mundialmente, sobre todo en procesos decorativos, la introducción de baños de sulfamato⁶ aporta una serie de ventajas para algunas aplicaciones, como en depósitos funcionales o electroformado, siendo la disolución más empleada para la última aplicación.

	Electrolyte Composition ^a (g L ⁻¹)		
	Watts Nickel	Nickel Sulfamate	Basic Semibright Bath ^b
Nickel sulfate, NiSO ₄ · 6H ₂ O	225–400		300
Nickel sulfamate, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂		30–45	
Nickel chloride, NiCl ₂ · 6H ₂ O	30–60	300–450	35
Boric acid, H ₃ BO ₃	30–45	0–30	45
<i>Operating Conditions</i>			
Temperature (°C)	44–66	32–60	54
Agitation	Air or mechanical	Air or mechanical	Air or mechanical
Cathode current density (A dm ⁻²)	3–11	0.5–30	3–10
Anodes	Nickel	Nickel	Nickel
pH	2–4.5	3.5–5.0	3.5–4.5
<i>Mechanical Properties</i>			
Tensile strength (MPa)	345–435	415–610	—
Elongation (%)	10–30	5–30	8–20
Vickers hardness (100 g load)	130–200	170–230	300–400
Internal stress (MPa)	125–185 (tensile)	0–55 (tensile)	35–150 (tensile)

^a Antipitting agents formulated for nickel plating are added to control pitting.

^b Organic additives available from plating supply houses are required for semibright nickel plating.

Note: Some typical properties of fully-bright nickel deposits are as follows: Elongation percentage, 2–5; Vickers hardness, 100 g load, 600–800; internal stress (MPa), 12–25 compressive.

Tabla 1. Ejemplos de disoluciones de electroplateado de níquel.⁷

La continúa necesidad de mejora de procesos y obtención de recubrimientos adecuados para las más diversas aplicaciones ha permitido desarrollar diferentes modificaciones del baño Watts.

2. Conceptos básicos en el control del depósito de níquel.

2.1. Mecanismo general en electrodeposición de níquel.⁸

El proceso de niquelado implica la reducción del catión metálico y la deposición del níquel metálico en otro electrodo (cátodo). El empleo de ánodos de níquel permite

⁶ L. Cambi and R. Piontelli, *Italian Patent* 368,824 (1939), C.S. Lin, P.C. Hsu, L. Chang and C.H. Chen, *J. Appl. Electro-chem.*, 31(2001) 925.

⁷ “*Modern Electroplating*”, Fifth Edition Edited by M. Schlesinger, M. Paunovic. Copyright 2010 John Wiley & Sons, Inc.

⁸ A.V. Sandu *et al.*, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010, Volume 2, 1; R. Orinakkova *et al.*, *J. Applied Electrochem.* (2006)36, 957

mantener una concentración constante de Ni^{2+} en la disolución, debido a que durante el transcurso de la reacción, el ánodo se va disolviendo evitando tener adición alguna sal metálica. Hacia el cátodo migrarán los cationes que debido a los electrones donados por la corriente aplicada, que se reducirán a níquel metálico depositándose en la superficie deseada. La disolución acuosa de las sales de níquel junto con el resto de especies electrolíticas, proporciona la conductividad entre los dos electrodos. El tiempo que ha de estar sumergido el sustrato es el mayor condicionante en el espesor de níquel depositado en su superficie. Las propiedades eléctricas, térmicas y químicas del baño electrolítico también influyen en el proceso de deposición. La configuración de la corriente alrededor de la pieza a metalizar determina la distribución del depósito.

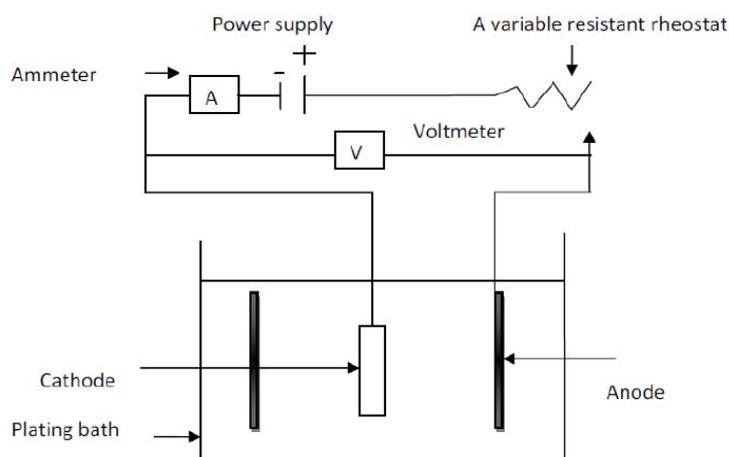
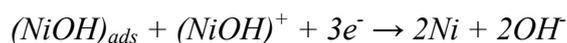
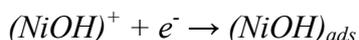
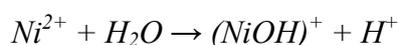


Figura 1. Esquema proceso de niquelado electrolítico.⁹

El mecanismo del proceso global que se produce en la reducción es la reducción del Ni (II) a Ni (0).



No existe unanimidad en como transcurre el proceso de electrodeposición y son bastantes los mecanismos publicados. A continuación se muestra uno de los más avalados, realizado siguiendo técnicas voltamperométricas.

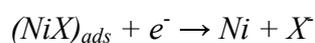
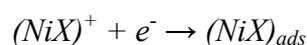
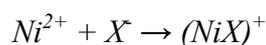


Este mecanismo fue propuesto basándose en el estudio de las curvas de impedancia inductiva con métodos espectroscópicos, aunque todos los pasos aun no han sido

⁹ O. Sadiku-Agboola et al., *Port. Electrochim. Acta* 29 (2011) 91.

clarificados.¹⁰ De las observaciones realizadas en los diferentes estudios voltamperométricos, se puede concluir que las reacciones implicadas en el cátodo son la reducción de los iones Ni^{2+} , el ácido bórico y los iones H^+ mientras que en el ánodo se produce la evolución de oxígeno, la oxidación de los cloruros y la formación de hidróxidos en el supuesto de que no se estuviera agitando el baño. El efecto de la agitación en el transcurso de la reacción muestra el control que ejerce y la importancia que tiene en el control de la calidad del depósito obtenido.¹¹

Otros autores¹² basándose en métodos cinéticos, han abogado por que el proceso transcurre a través de dos pasos consecutivos de transferencia de un único electrón y la participación de un anión con la formación de un complejo adsorbido.



En este caso, X^- puede corresponder con HO^- , SO_4^{2-} o Cl^- . Según sus resultados, el anión X^- ha de ser el cloruro y el paso limitante del proceso es la reacción 2, en la primera transferencia.

En todos los mecanismos propuestos en la bibliografía, siempre aparece como determinante el paso de adsorción del intermedio de níquel formado, $(NiX)_{ads}$ ($X^- = Cl^-$, HO^-), ya que se encarga del proceso de transferencia de carga que condiciona el resto del proceso de metalización.

¹⁰ Holm MO, Kofe T. 'Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy'. J Appl. Electrochem. **2000**; 30: 1125.

¹¹ S.M. Mayanna *et al.* J. Appl. Electrochem., 23, **1993**, 339.

¹² A. Saraby-Reintjes; M. Fleischmann, *Electrochimica Acta*, 29, (**1984**), 557.

3. Características principales de los depósitos de níquel generados.¹³

3.1. Espesores medios obtenidos

Los espesores medios obtenidos en los depósitos de níquel son directamente proporcionales al tiempo de deposición y a la cantidad de corriente que se aplica.

TABLE 3.1 Nickel Electrodeposition Data

Deposit Thickness (µm)	Weight per Unit Area (g dm ⁻²)	Ampere Hours per Unit (Ah dm ⁻²)	Time (min) to Obtain Deposit at Various Current Densities (A dm ⁻²)									
			0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	8	10
2	0.18	0.17	20	10	6.8	5.1	3.4	2.6	2.0	1.7	1.3	1
4	0.36	0.34	41	20	14	10	6.8	5.1	4.1	3.4	2.6	2
6	0.53	0.51	61	31	20	15	10	7.7	6.1	5.1	3.8	3.1
8	0.71	0.68	82	41	27	20	13	10	8.2	6.8	5.1	4.1
10	0.89	0.85	100	51	34	26	17	13	10	8.5	6.4	5.1
12	1.1	1.0	120	61	41	31	20	15	12	10	7.7	6.1
14	1.2	1.2	140	71	48	36	24	18	14	12	8.9	7.1
16	1.4	1.4	160	82	54	41	27	20	16	14	10	8.2
18	1.6	1.5	180	92	61	46	31	23	18	15	11	9.2
20	1.8	1.7	200	100	68	51	34	26	20	17	13	10
40	3.6	3.4	410	200	140	100	68	51	41	34	26	20

Note: Based on 95.5% cathode efficiency.

Tabla 2. Relación entre la densidad de corriente, el tiempo y el espesor obtenido.

La cantidad de níquel depositado en el cátodo y la cantidad disuelta en el ánodo, son directamente proporcionales al producto de la corriente por el tiempo, según la ley de Faraday. La constante de proporcionalidad es igual al peso molecular dividido por el producto del número de moles por la constante de Faraday. Para el níquel, el valor de la constante es de 1.095 g A⁻¹ h⁻¹ considerando una eficiencia catódica¹⁴ del 100% ya que es muy poca la cantidad de corriente que se pierde en generar H₂. La ley de Faraday para el caso de la electrodeposición de Ni se puede expresar como

$$m = 1.095 (a) (I) (t)$$

donde **m** es la cantidad en gramos de níquel depositado en el cátodo (o disuelto del ánodo), **I** es la intensidad de corriente que fluye por la disolución en Amperios, **t** es el tiempo de flujo de corriente en horas y **a** es la proporción (tanto por uno) de corriente que se emplea en la reacción de interés. En la mayoría de casos la eficiencia anódica es del 100% mientras que la catódica se encuentra en el intervalo del 92 al 97%, por lo que el valor de **a** estará comprendido entre 0.92 y 0.97.

¹³ “Electrodeposition of Nickel”, G. A. Dibari, Modern electroplating 5th Ed. Pag. 79.

¹⁴ Bajo condiciones normales, la eficiencia de la disolución del ánodo es del 100% y no se produce la oxidación del HO⁻¹ procedente del agua. Esto produce la pasivación del ánodo, modificando su capacidad para disolverse y mantener constante la concentración de iones Ni²⁺ en disolución. De igual forma, la eficiencia catódica suele considerarse del 100% dada la poca tendencia a generar H₂ por reducción del H⁺ del medio acuoso

Table 1A - Nickel electroplating facts

Nickel	Symbol Atomic Weight - Valency - Specific Gravity - Plating Rate, at 100% cathode efficiency -	Ni 58.69 2 8.90 1.095 g/Ampere-hour (0.039 oz./Ampere-hour)
Nickel Sulfate	NiSO ₄ ·6H ₂ O	Contains 22.3% nickel.
Nickel Chloride	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Contains 24.7% nickel.
Nickel Sulfamate	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂	Contains 23.2% nickel.
Nickel Carbonate	NiCO ₃	Contains about 46% nickel.

Table 1B – Units and conversion factors for nickel electroplating

Quantity	A Traditional Unit	B SI Unit	To Convert from A to B Multiply by	To Convert from B to A Multiply by
Coating Thickness	Mil	mm	25.4	0.0394
	Inch	mm	25.4	0.0394
Coating Mass (Weight)	mg/in ²	g/m ²	1.55	0.645
	mg/in ²	mg/cm ²	0.155	6.45
	oz/in ²	kg/m ²	43.9	0.0228
	oz/ft ²	kg/m ²	0.305	3.28
Current Density	A/ft ²	A/m ²	10.76	0.0929
	A/ft ²	A/dm ²	0.1076	9.29
	A/in ²	A/m ²	1550	6.45 x 10 ⁻⁴
	A/in ²	A/cm ²	0.155	6.45
Plating Rate	A-hr/ft ² -mil	A-s/m ² -mm	1530	6.55x10 ⁻⁴
Volume	Gal	m ³	0.00379	264
	Gal	Liter(L)	3.79	0.264
	fl oz	ml	29.6	0.0338
Mass Concentration	oz/gal	g/L	7.49	0.134
		kg/m ³	7.49	0.134
Volume Concentration	fl oz/gal	ml/L	7.81	0.128
		cm ³ /L	7.81	0.128
Force (Internal Stress)	1000 psi	MPa (Mn/m ²)	6.89	0.145

Tabla 3. Algunos datos de interés en la deposición de Níquel.

3.2. Corriente y distribución del metal

El espesor que se puede alcanzar es directamente proporcional a la densidad de corriente a la que se ha sometido una determinada zona de la pieza a recubrir. La densidad de corriente es determinada por cómo la corriente es repartida en la superficie del sustrato. En el recubrimiento con Ni, la distribución es dependiente de factores geométricos de la pieza, de cómo se sitúa con respecto a los ánodos y de las dimensiones del sistema de electrodeposición. Por lo general, las piezas a recubrir presentan diferentes zonas, unas más salientes que otras. Por ello, los espesores que se obtendrán serán diferentes en función de lo expuestas que queden las diferentes zonas. Las zonas más expuestas, las aristas, y las zonas puntiagudas atraerán un mayor número de líneas de corriente y por tanto la deposición del metal en ellas será mayor debido al aumento local relativo de la densidad de corriente. Análogamente, las zonas más ocultas y las zonas de sombra atraerán un menor número de líneas de corriente y la velocidad de deposición en ellas será menor. Es inevitable concluir que las zonas más expuestas presentarán espesores más altos que aquellas más escondidas.

Este efecto puede mitigarse mediante el uso de mascarar de materiales no conductores que recubran las zonas en las que necesitamos menor espesor o utilizar ánodos auxiliares, que hagan que la distribución de corriente sea mucho más homogénea en cualquier punto del baño. Estos electrodos pueden ser de naturaleza soluble o insoluble y se suelen situar más próximos al cátodo que los ánodos principales.

3.3. Throwing power

Además de por factores geométricos, la distribución del depósito está influenciada por la polarización del cátodo, la relación entre la eficiencia del cátodo/la densidad de corriente y la conductividad eléctrica de la disolución. La compleja relación existente entre la distribución de la corriente y la cantidad del depósito metálico se denomina *throwing power*. Cuando una disolución presente un elevado valor de *tp* será capaz de depositar prácticamente el mismo espesor de metal tanto en las zonas ocluidas como en las más expuestas.

Es posible cuantificar el *throwing power* mediante métodos experimentales. Un método sencillo consiste en metalizar cilindros de diferentes diámetros y estudiar la profundidad que alcanza el depósito, variando las condiciones experimentales. El *throwing power* se verá afectado por diferentes factores,¹⁵ tales como

1. Las condiciones operacionales (densidad de corriente, temperatura, pH y agitación): Cualquier cambio que produce un aumento en la polarización del cátodo, producirá una mejora en el valor del *throwing power*. Disminuir la densidad de corriente, aumentar la distancia entre el ánodo y el cátodo y aumentar tanto la temperatura como el pH, producirán una mejora en el *throwing power*.
2. Efecto de los aditivos: Mientras que algunos compuestos orgánicos reducen el valor del *throwing power* de los baños de níquel, algunas sales de elementos alcalinos y alcalinotérreos aumentan la conductividad produciendo una mejora en el *throwing power*. Una mejora en la conductividad mejorará el valor del *throwing power*.

3.4. Estrés interno

El término estrés interno hace referencia a las fuerzas creadas en los depósitos como resultado del proceso de electrocristalización y/o codeposición de impurezas, tales como hidrógeno, azufre y otros elementos, aunque el azufre parece ser el principal responsable.

¹⁵ Z. Abdel-Hamid, *Mat. Chem. And Phys.* 53 (1998)235.)

Por lo general, el estrés al algo indeseado ya que produce depósitos con poca adherencia o con aspecto poco vistoso. Sin embargo, en otras ocasiones, el estrés del depósito aporta una serie de características deseables. La introducción voluntaria de estrés en el depósito de hierro, níquel y cobalto, produce películas magnéticas con direcciones favorables de magnetización, útiles en la fabricación de componentes para ordenadores (discos duros). Otro ejemplo sería en el electroformado de piezas, donde una adhesión pobre entre el molde y la pieza de níquel, permite una mejor separación.

Existe una gran variedad de formas de minimizar el estrés de los depósitos.

- Correcta elección del sustrato. Existe un estrés inicial asociado la inadaptación de la red y con el tamaño de grano del sustrato subyacente.
- Elección de la disolución de plateado adecuada. El empleo de diferentes aniones puede arrojar diferentes resultados en los test de estrés. Por ejemplo, los baños de sulfamato presentan los valores de estrés más bajos.
- Empleo de aditivos. Compuestos orgánicos adecuados que afectan a las propiedades del depósito por su incorporación al mismo, como por ejemplo derivados de azufre que reducen el estrés en los depósitos de níquel.
- Usar temperaturas de plateado elevadas disminuye el estrés del depósito.

3.5. Adhesión

Es una de las propiedades críticas en cualquier aplicación excepto en la de electroformado.

Una adhesión perfecta en términos estructurales sería aquella en la que la red metálica del sustrato continua sin interrupción con la red del depósito, considerándose este una prolongación del primero. Sin embargo, esto no es siempre posible y aparecen defectos en la red, formándose enlaces entre sustrato y depósito de diferente naturaleza, aunque siempre que la fuerza del enlace sea mayor que la de tensión, consideraremos que la unión es buena. Para conseguir una adhesión buena es imprescindible haber realizado una limpieza extrema de la superficie, mediante algún método físico o químico o combinación de ambos.¹⁶

3.6. Nivelación y *microthrowing power*¹⁷

El termino anglosajón *levelling* hace referencia a la capacidad del baño para generar un deposito uniforme, que *nivele* los defectos estructurales, tales como arañazos o agujeros, que presenta la superficie de la pieza a metalizar, obteniéndose un deposito de apariencia lisa y terminación suave. Un baño con un elevado poder nivelador será capaz

¹⁶ N. V. Mandich, AESF SUR/FIN® 2002 Proceedings, pag. 761.

¹⁷ L. Oniciu, L. Mureşan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565

por tanto de depositar más metal en las oquedades que en los salientes. Este comportamiento sería contrario a lo esperado, ya que basándonos en el comportamiento de las líneas de campo, estas tienen mayor densidad en los salientes, lo que produce que la cantidad de metal depositada sea mayor en las zonas más expuestas. La adición de determinadas especies químicas, que se anclarán a las zonas más expuestas de la superficie a metalizar, reduciría la densidad de corriente localmente en esos puntos. Como consecuencia se aumenta la densidad de corriente en las zonas ocluidas, favoreciendo la nivelación del depósito.¹⁸

Microthrowing power hace referencia a la capacidad de la disolución de electroplateado de rellenar pequeñas grietas mediante el depósito de metal y continuar posteriormente rellenando sin ninguna clase de nivelación, manteniendo el defecto. Los baños de niquelado por lo general presentan excelentes valores de *microthrowing power* y poca tendencia a nivelar.

4. Tipos de baños de niquelar.

4.1. Baño Watts.¹⁹

Debido a la importancia que ha tenido el baño desarrollado por el Prof. Watts, haremos un estudio más exhaustivo de sus componentes, así como de algunas características representativas del mismo.

4.1.1. Componentes básicos de un baño tipo Watts.

Sulfato de Níquel. Es la principal fuente de iones níquel y generalmente se mantiene en concentraciones comprendidas entre 150 y 300 g/L. Es la sal de níquel más económica y su contra-ión no presenta grandes interferencias en las propiedades del depósito. Se suele mantener en el rango superior de concentraciones, ya que de esta manera se favorece la formación de depósitos muy brillantes en los casos que la uniformidad del depósito no tenga demasiada importancia. Cuando es necesario mantener unos niveles de *throwing power* aceptables, emplearemos baños con concentraciones en el rango de valores inferiores (*barrel plating*).

Cloruro de níquel. Su principal función es la de mejorar la corrosión del ánodo y aumentar la conductividad del baño. El rango de concentraciones en el que se suele operar, está comprendido entre 30 y 150 g/L. Con menos de 30 g/l la corrosión no será efectiva y se necesitarán ánodos de material especial que contengan sulfuro u óxido de níquel empelados como especies electroactivas en el baño. Se pueden usar bajas concentraciones cuando el *throwing power* no sea un factor determinante o cuando se

¹⁸ S. A. Watson and J. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 34, 167, (1957).

¹⁹ Nickel Electroplating Article: Products Finishing, Dr. Donald Snyder, Atotech USA. <http://www.pfonline.com/articles/nickel-electroplating>

deseen depósitos con poco estrés.¹ Es especialmente útil en la deposición de níquel semi-brillante donde altas concentraciones de cloruros proporcionarían depósitos altamente estresados. Las concentraciones de cloruro de níquel más altas serán utilizadas cuando deseemos altos valores de *throwing power* y se admitan valores altos de estrés en el depósito (*barrel plating*).

Níquel total. Hace referencia a la concentración total de iones Ni^{2+} en disolución. Conforme los requerimientos de densidad de corriente aumentan, el mayor consumo de iones níquel, debido a su mayor velocidad de deposición, debe compensarse mediante un incremento en su concentración. La concentración total de iones níquel es un factor significativo en el valor de la densidad de corriente limitante, o el punto a partir del cual podemos obtener depósitos nodulares o quemados.

Acido Bórico. Su misión principal es la de actuar tamponando la concentración de protones, ya que si no estuviera presente, el pH en las zonas de alta densidad de corriente, pasaría rápidamente de 6, produciendo hidróxido de níquel. Este hidróxido puede precipitar en la disolución o bien codepositarse con hidrogeno en la superficie a metalizar obteniéndose un depósito con una superficie quemada o con nódulos verdes. Un indicador de baja concentración de ácido bórico es la aparición de grietas o rugosidades en las regiones de alta densidad de corriente. Además, también juega un importante papel en la determinación del límite superior de la densidad de corriente aplicable.²⁰

Abrillantadores orgánicos. Con el objeto de obtener las propiedades físicas adecuadas, tales como un depósito brillante, es necesario modificar los componentes del baño añadiendo aditivos. Por lo general, estos aditivos son compuestos orgánicos que modifican el depósito de níquel, obteniendo un acabado que se ajuste a lo deseado. Los abrillantadores para baños semi-brillantes son empleados para generar un depósito uniforme, en el que el azufre no se codeposite con el níquel. La deposición de azufre, de mayor tamaño que el níquel, produce defectos de red que pueden comprometer la estabilidad del recubrimiento. La adición de transportadores de los aditivos colabora con el resto de especies presentes controlando la cantidad de azufre que se codeposita, provocando un aumento de la ductilidad y proporcionando una estructura con granos uniformes. Se suele incluir además un segundo abrillantador que colabora con el transportador para conseguir un alto grado de lustre en el depósito. Finalmente, en algunas formulaciones se añade un nivelador que permite obtener un brillo extremo gracias precisamente al mecanismo de nivelación. Es fundamental que todos estos componentes se mantengan equilibrados para conseguir los mejores resultados de estabilidad, brillo, ductilidad y facilidad de uso en las diversas aplicaciones. Mockute y Bernotiene²¹ han propuesto que la colaboración sinérgica de los aditivos del baño favorece su papel como abrillantadores, realizándose interacciones químicas entre los diferentes grupos funcionales de las moléculas empleadas.

²⁰ M. Holm and T.J. O'Keefe, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1125.

²¹ D. Mockute and G. Bernotiene, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2000) 42; D. Mockute, G. Bernotiene and R. Vilkaite, *Surf. Coat. Technol.* 160 (2002) 152

La electrodeposición de níquel puede llevarse a cabo empleando diferentes sales con diferentes aniones, observándose que su comportamiento químico varía en función del anión utilizado. Los iones cloruro son adsorbidos en el cátodo de níquel²² sirviendo como puente para la electrodeposición del Ni^{2+} . El potencial de electrodeposición del níquel es más bajo en electrolitos que contiene una elevada concentración de Cl^- o ácido cítrico²³ que en derivados sulfato.

4.1.2. Condiciones operacionales del baño Watts.

Las condiciones en las que un baño tipo Watts trabaja de manera óptima son bastante independientes de la composición del mismo y a continuación se realizará un resumen de las características que requerirán un mayor control para conseguir un proceso adecuado.

pH

El pH suele estar comprendido entre 3.5-4.5, rango en el que los aditivos presentes generan valores óptimos de brillo y nivelación. Un aumento en el pH puede conducir a la deposición de hidróxidos metálicos y aumentar el consumo de los abrillantadores.

Debido a que la eficiencia catódica es ligeramente inferior a la anódica, parte de los protones presentes en disolución se irán retirando de ella por su reducción a H_2 , y provocando un aumento del pH del baño. La adición moderada de un ácido no oxidante, como por ejemplo H_2SO_4 o HCl , permite el descenso del valor del pH hasta valores de trabajo adecuados. Si bien el empleo de HCl , permitiría mantener una cantidad adecuada de iones Cl^- en disolución, debido a su menor acidez y naturaleza gaseosa (trabajaremos en condiciones de temperatura elevada), su empleo se verá reducido en comparación con el del ácido sulfúrico. En el caso en el que el pH baje, sería posible devolverlo al rango deseado mediante la adición de cantidades adecuadas de carbonato de níquel (NiCO_3), aunque con moderación dada su bajísima solubilidad. Cuando es preciso realizar un ajuste mayor y no se requiere aumentar la concentración de Ni , se recomienda emplear carbonato de litio por ser una sal de naturaleza más básica.

En el caso de que el valor de pH se mantenga constante o descienda, es conveniente buscar problemas en el ánodo. Áreas insuficientes, abuso de ánodos auxiliares o contactos anódicos defectuosos pueden ser algunas de las causas. Si el problema no se soluciona, puede conducir al agotamiento de las sales, a una distribución inadecuada del depósito y a depósitos sin brillo por descomposición del abrillantador. Por el contrario, un aumento excesivo del pH, estará relacionado con un problema en la eficiencia del

²² R. C. V. Piatti, A. J. Arvia and J. J. Podesta, *Electrochimica Acta*, 14 (7), 541 (1969).

²³ L. Xin-Hay et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chem.* 17, 2007, 1300.

cátodo, dado que la disolución está en equilibrio. Probablemente el ácido estará reaccionando con partes escindidas, con las paredes del tanque o con limpiadores básicos presentes debido a un tratamiento previo defectuoso.

Agitación y temperatura de uso.

La agitación y la temperatura permiten aumentar la difusión de los iones desde el seno de la disolución hacia las proximidades del cátodo. De esta manera, al refrescarse la superficie catódica constantemente, evitamos que se “queme” y que lleguen a ella los solutos necesarios para la obtención de un depósito adecuado.

La agitación puede ser con aire, mecánica o una combinación de ambas. La agitación mediante un soplador de aire de baja presión, es el método más extendido, sobre todo en aplicaciones decorativas. Su uso amplía los rangos de concentración utilizables de los ingredientes en el baño, reduce su concentración en las proximidades del sustrato y minimiza la necesidad del uso de agentes surfactantes y los problemas de agrietamiento causados por el H₂. Como contrapunto, la agitación con aire desde el fondo, provoca que sólido decantado en el fondo del tanque acceda a las proximidades del cátodo, comprometiendo su acabado. Este efecto se puede eliminar mediante una filtración adecuada de la disolución.

La temperatura permite que todos los componentes del baño se encuentren disueltos, mezclados y operativos. Si la temperatura es muy elevada, el consumo del agente que se deposita es mayor, aumentando el coste y apareciendo problemas de acabado. Si la temperatura es muy baja, el ácido bórico precipitará y los aditivos pueden no funcionar adecuadamente.

Filtración.

Aunque no es algo extremadamente crucial, sí que es deseable disponer de una filtración adecuada. La filtración permite retirar las partículas en suspensión ajenas al baño y los restos insolubles de reactivos y además puede servir para eliminar el exceso de residuos de abrillantador y de otros residuos orgánicos siempre que se utilice en conjunción con un filtro de carbón activo. Una correcta filtración retrasará la necesidad de añadir aditivos al baño aumentando su tiempo de uso y proporcionará un acabado mejor.

4.1.3. Resolución de problemas en el acabado en los baños tipo Watts.

Rugosidad.

La rugosidad, por lo general aparece como consecuencia de la presencia de partículas sólidas en suspensión que se adhieren a la superficie de la pieza objeto de trabajo. Una gran rugosidad se puede producir como consecuencia de una limpieza previa

inadecuada, por rotura de las bolsas que recubren los ánodos, por exceso de suciedad ambiental, por partes escindidas de procesos previos, por la presencia de reactivos precipitados, por una filtración inadecuada, etc. Una rugosidad más ligera se puede deber a la precipitación de contaminantes metálicos en la superficie catódica, ocasionando una rugosidad local. Cromo, hierro o aluminio procedentes de la pieza a recubrir o de alguno de los componentes del baño, pueden precipitar como hidratos en las zonas de alta densidad de corriente en la superficie dado que el valor del pH es mayor en estas zonas que en seno de la disolución. En estos casos, se puede solventar el problema bajando el valor del pH.

Fracturas en la superficie.

Fracturas y rugosidad pueden confundirse. Para discernir entre ellas, se hará necesaria la utilización de un microscopio. Por lo general, las fisuras son muy redondas y brillantes, y son habitualmente causadas por el hidrógeno (gas) adherido a la superficie durante el proceso de deposición. Una agitación deficiente, una excesiva densidad de corriente o una baja concentración de ácido bórico, parecen ser los causantes de este tipo de defectos superficiales. Se puede mitigar mediante la adición de algún surfactante.

Cuando el tamaño de las marcas es mayor suelen ser indicadores de la presencia de grasa o aceite, arrastrados a la etapa final por una limpieza deficiente o por alguna de las partes mecánicas del equipo. Se podrán retirar mediante la filtración a través de carbón activado.

Es conveniente minimizar la presencia de este tipo de imperfecciones, no solo por aspectos estéticos sino y sobre todo porque son los puntos donde comenzaría una posible corrosión.

Adhesion.

Si un recubrimiento se “pela”, la causa puede ser una mala adhesión. De nuevo, una limpieza deficiente suele estar detrás de este problema. La contaminación de las disoluciones de limpieza o la pérdida de efectividad de las mismas por descomposición de las especies activas, pueden ser las causantes de esta limpieza deficiente.

En caso de no ser esta la fuente de los problemas, hemos de buscarla en la disolución de niquelar en sí. Una ductilidad baja del depósito o la aparición de estrés pueden estar causadas por problemas propios del baño que pueden ser originados por contaminación o por haber sufrido la adición de alguna especie indebida. Otra posible fuente de problemas de adhesión puede ser la naturaleza inadecuada de la superficie a metalizar para el tipo de baño empleado. En ese caso se debería estudiar otra opción mejor para ella.

Cuando la adhesión es extremadamente baja, es posible retirar el depósito ya que este se pela dejando la superficie original del sustrato intacta. Para el caso del níquel, este fenómeno se observa cuando hay una pérdida total o parcial del contacto durante el plateado. Esta pérdida de contacto, crea una polaridad genera un flujo de electricidad desde la zona de la pieza con mal contacto hasta la zona más negativa, con buen contacto, próxima, oxidando la superficie del sustrato lo que impide la posterior deposición del níquel. Por lo general, este efecto se confina a una pequeña zona de la pieza.

Para el caso de adhesiones bajas de níquel brillante sobre otros depósitos de níquel, si el problema no es debido a causas eléctricas (mal contacto), se puede explicar debido a la pasivación del níquel durante el proceso. El níquel es un metal con bastante capacidad catalítica, lo que permite que especies presentes en su entorno se adhieran a su superficie, generando una película que impida la posterior adhesión de más átomos de níquel sobre su superficie. Retirar esta capa de pasivado es sencillo y bastaría con introducir los elementos recubiertos en disoluciones de ácido o de sales ácidas.

Ductilidad y estrés.

Una indicación de que los baños no están siendo correctamente mantenidos es la generación de depósitos poco dúctiles y con gran estrés. La presencia de contaminantes metálicos y orgánicos, proporciones erróneas en las cantidades de abrillantadores/reactivos o la descomposición de los aditivos, pueden ser causa de este mal comportamiento.

Valores anormalmente altos de voltajes llevan asociados la necesidad de emplear ánodos de mayor superficie, resultando en la oxidación o la cloración de algunos aditivos, que no serán eliminados por filtración a través de carbón activo.

Depósitos mate.

La falta de lustre puede ser resultado de un material base rugoso, de una falta de limpieza, de una disolución contaminada, una agitación no uniforme, proporciones erróneas de reactivos o fallo en el control adecuado de las condiciones operacionales. Un bajo valor de pH o baja temperatura también produce la pérdida de brillo o un nivelado muy pobre.

Impurezas.

Cobre, plomo, zinc y cadmio, incluso en pequeñas cantidades (20-50 ppm), producen depósitos mate, negros o condiciones en las que no es posible depositar el metal en

zonas de densidad de corriente bajas. Estos metales se eliminarán mediante su deposición en piezas a descartar (*dummy*) con una densidad de corriente baja.

Fosfatos, silicatos, aluminio, cromo trivalente y hierro tienden a precipitar en áreas de alta densidad de corriente. Su presencia puede resultar en un depósito con rugosidad fina o apariencia quemada. Sus efectos serán menos pronunciados para los valores más bajos del rango de pH operacional. Un tratamiento a pH elevado, permite eliminar estos contaminantes por formación de hidróxidos metálicos que precipitarán.

El calcio puede ocasionar problemas cuando se encuentre en concentraciones alrededor de 500ppm. Por lo general comienza a aparecer una rugosidad fina, que en ocasiones se confunde con marcas o fracturas. Cuando se observa la formación de cristales en forma de aguja alrededor de los 70°C podemos confirmar la presencia de exceso de Ca^{2+} . La mejor manera de eliminarlo consiste en la precipitación en forma de haluros y su posterior filtrado. Esta contaminación se evita empleando agua destilada en el proceso.

La contaminación procedente de ácido fosfórico o ácido nítrico es inusual, pero puede ocurrir, generándose depósitos con muy poca adherencia o con muchísimo estrés a valores de densidad de corriente alta. Su eliminación es compleja y puede efectuarse mediante la realización de pruebas a descartar. Una contaminación severa puede acarrear la sustitución por una disolución nueva, al ser imposible la retirada de los contaminantes.

Purificación de la disolución de níquelar.

Gracias a los avances realizados en el campo del electrodepositado de níquel el proceso de purificación cada vez presenta menor peso en el trabajo general realizado en estos procesos. Por lo general, una filtración a través de carbono activo y un tratamiento con agua oxigenada es suficiente. Una filtración en continuo a través de carbono es muy recomendable.

Las impurezas metálicas y algunos derivados orgánicos pueden retirarse de la disolución mediante un tratamiento con densidad de corriente baja de entre 0.2 y 0.6 Adm^{-2} . Es recomendable que el cátodo sea de hierro corrugado previamente limpiado y níquelado, con una superficie tan grande como sea posible y mantener una buena agitación de la disolución, bien mediante aire o mecánicamente.

4.2. Baños de níquel brillantes.

La combinación adecuada de aditivos permite obtener depósitos brillantes para un amplio margen de densidad de corriente. Los depósitos así generados, suelen estar perfectamente nivelados, con ductilidad adecuada y bajo estrés en la red cristalina. Además estos aditivos permiten trabajar a temperaturas en las que el baño es menos

sensible a la contaminación metálica que otras disoluciones comercializadas previamente.

Es de sobra conocido que los aditivos añadidos en pequeñas cantidades, en ocasiones incluso a nivel de traza, son capaces de modificar la estructura, morfología y propiedades de los depósitos metálicos. Para los baños tipo Watts, se pueden distinguir dos tipos de aditivos, químicamente hablando. Por una parte, tenemos sulfonas y sulfonatos aromáticos, mientras que por otra parte, aparecen compuestos que presentan grupos insaturados, como C=O, N-C=S, -C=N, etc.²⁴ A pesar de que no se conoce muy bien su modo de actuación, se observa empíricamente que modifican la forma en la que el níquel se deposita, modificándose también el aspecto final que adquiere el depósito.

Considerando el papel que pueden desempeñar en el baño de niquelado, los aditivos pueden dividirse en tres categorías: transportadores, abrillantadores y abrillantadores auxiliares.

1. Transportadores: Generalmente son compuestos orgánicos, cíclicos y aromáticos (Figura 1.1.)

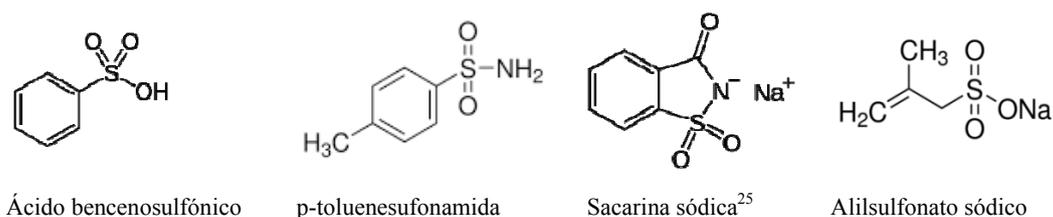


Figura 2. Algunos ejemplos de transportadores.

Estos transportadores son la principal fuente de azufre en el níquel codepositado. Su principal función es refinar el tamaño del grano y producir depósitos con mayor lustre comparado con los obtenidos en su ausencia. Cuando se emplean ellos solos no generan baños con brillo de espejo. Sus concentraciones suelen estar comprendidas entre 1 y 25 g/L. No se eliminan rápidamente por electrolisis y su consumo se debe principalmente a pérdidas por arrastre y por filtración a través de carbón activo.

2. Abrillantadores: En combinación con los transportadores y los abrillantadores auxiliares, generan depósitos brillantes, dúctiles y nivelados, en un amplio rango de densidades de corriente.

²⁴ D. Pletcher, "Industrial Electrochemistry" Chapman&Hall, Ny, 1984, Chap. 7, p. 184.

²⁵ D. Mockute, R. Butkiene, G. Bernotiene, Chemija (Vilnius) 2001, T.12, 1.

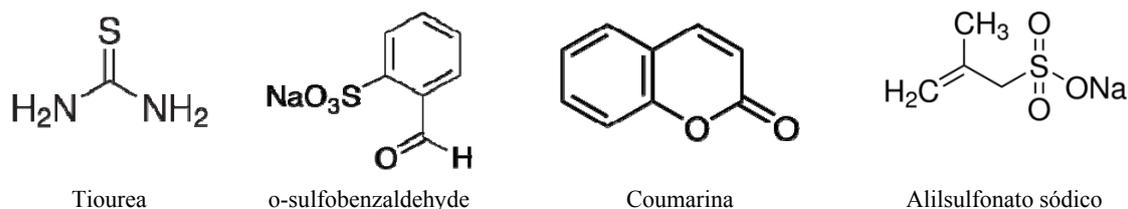


Figura 3. Algunos ejemplos de abrillantadores comúnmente utilizados.

El compuesto mas empleado ha sido la coumarina, debido a las características que aporta al baño de níquelar. Consigue depósitos con mayor estrés interno y promueve fragilidad en los depósitos. Sus concentraciones están comprendidas entre 0.005 y 0.2 g/L. Su utilización está siendo desplazada en los últimos años²⁶ debido a que se ha identificado como un agente potencialmente cancerígeno.

3. Abrillantadores auxiliares. Su misión es aumentar el lustre de los depósitos, colaborando activamente con los transportadores y los abrillantadores. Su concentración se encuentra comprendida entre 0.1 y 4 g/L. Algunos ejemplos son el alilsulfonato sódico, Zn, Co, Cd, etc. aunque el empleo de cationes metálicos está en desuso. Por ejemplo el Cd²⁺ no afecta en la eficiencia de la corriente, pero sí que parece que afecta tanto a la morfología de la superficie del depósito como a su calidad.²⁷

Los baños de níquel brillantes, presentan una mayor tendencia a la corrosión que los similares semibrillantes, lo que puede explicarse considerando que la presencia de grupos sulfuro en la estructura, favorece la degradación del recubrimiento. Esta menor protección ante la corrosión puede explicarse en base a la incorporación de un anión sulfuro en la red del níquel, provocando una mayor tensión dado que su tamaño es mayor que el del metal base. La utilización de depósitos semibrillantes con ausencia de sulfuro en su estructura solucionaría el problema. Sin embargo, el acabado mate de estos depósitos no es el deseado en numerosas aplicaciones industriales y se requeriría un posterior pulido de la superficie, provocando un aumento en el coste de producción en los casos es que este pulido pudiera llevarse a cabo o no obtener un acabado de espejo en los casos en los que no pudiera pulirse su superficie. Por ello, se han desarrollado métodos que permiten obtener depósitos muy resistentes a la corrosión y con un acabado brillante, conocidos como depósitos de níquel en multicapa y depósitos microdiscontinuos de cromo.

4.3. Baños de níquel semibrillantes.

La mayoría de los depósitos de níquel requieren un largo periodo de deposición para obtener un resultado brillante y en ocasiones la codeposición de cromo es necesaria para conseguirla. Los depósitos brillantes de níquel, contienen suficiente azufre para hacerlos más activos, electroquímicamente hablando, que el níquel sin azufre, causando un

²⁶ D. L. Snyder, "Electroplating in the Nineties," in *Asia Pacific. Interfinish 90 Proc*, Nov. 19–22, 1990, Singapore, Australian Institute of Metal Finishing and the Singapore Metal Finishing Society, pp. 21–16.

²⁷ U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, P. Singh and S.C. Das, *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002) 63.

incremento en la tendencia a la corrosión. En ambientes agresivos, esto puede conducir a un deterioro más rápido del recubrimiento y posterior corrosión del metal base.

En un intento por resolver este problema, DuRose²⁸ desarrollo en 1945 la idea de que la deposición en multicapas permitiría una mejora en las propiedades de resistencia a la corrosión, aumentando significativamente el tiempo de vida del recubrimiento y por tanto de la pieza recubierta, mediante la deposición de una capa de níquel sin azufre anterior al depósito de una con brillo.

Estos baños de níquel semibrillantes contienen sulfato de níquel, cloruro de níquel, ácido bórico y agentes niveladores. Una composición típica está incluida en la *Tabla 1*. La coumarina es un aditivo que ha sido paulatinamente sustituido por otros compuestos orgánicos.²⁶

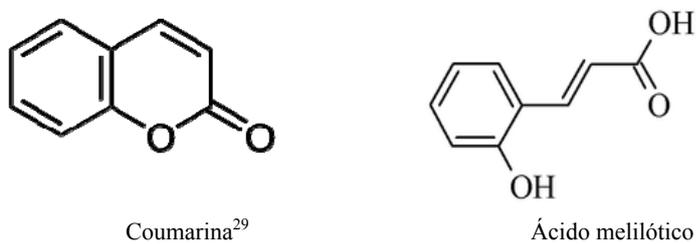


Fig.4. Aditivos orgánicos en baños semibrillantes.

Los baños de níquel semibrillantes generan depósitos lisos, libres de azufre con estructura en columnas, similares a los depósitos con baños watts, en contraste con los depósitos de níquel brillantes que presentan estructuras en laminas, como consecuencia del codeposito periódico de azufre. La superficie altamente nivelada es fácilmente pulida para conseguir un acabado de espejo. La buena ductilidad que presentan estos depósitos es importante para utilizarlos en aplicaciones donde los recubrimientos en multicapas sufren procesos de elevado estrés.

²⁸ A. S. DuRose, *U.S. Patent 2,635,076* (1953).

²⁹ La coumarina y sus derivados presentan interesantes propiedades físicas y químicas que en muchos casos puede atribuirse a que son capaces de desarrollar un sistema π conjugado, permitiendo un flujo de electrones a través de los orbitales π moleculares solapados.

4.4. Recubrimientos de níquel especiales para la protección del metal base.

4.4.1. Recubrimientos multicapa.

El trabajo continuado de muchos investigadores ha permitido conocer que la utilización de diferentes combinaciones de metales y sustratos puede mejorar las propiedades de los depósitos obtenidos. Para obtener depósitos que proporcionen gran protección disponemos principalmente de dos técnicas electroquímicas: a) baño simple y b) baño dual. En el baño dual, las capas alternadas de dos metales diferentes se depositan desde dos disoluciones electrolíticas diferentes mediante la transferencia del sustrato de uno a otro baño. En la técnica de baño simple, las capas se obtienen por a) deposición inicial del metal más noble en el límite de la corriente de difusión y b) depósito del metal menos noble mediante control cinético. Este método presenta como inconveniente la co-deposición del metal menos noble junto con el más noble, siendo imposible preparar una capa totalmente pura del segundo metal. Esta contaminación se puede minimizar manteniendo una concentración entre 10 y 20 veces más alta del metal menos noble.

Numerosos autores³⁰ han explicado la causa de que un recubrimiento formado por níquel brillante y níquel semibrillante se comporte mejor ante la corrosión. Básicamente, su explicación radica en considerar que la parte semibrillante se polariza catódicamente disminuyendo su facilidad para corroerse, mientras que la capa brillante se polariza anódicamente, aumentando su grado de corrosión y protegiendo a la capa semibrillante de la corrosión durante más tiempo y por tanto, protegiendo el metal base. Cuando además hay cromo presente (se polariza catódicamente), las dos capas de níquel se polarizan anódicamente, aumentando por tanto su capacidad para corroerse. Es posible introducir una tercera capa en los depósitos aunque los resultados preliminares parecen indicar que no produce una disminución de la corrosión frente al depósito de sólo dos capas.

Estos depósitos en multicapa³¹ presentan valores de resistencia al desgaste y a la corrosión mejores que los de los metales puros. Existe un baño que deposita sobre una base de níquel brillante otra capa de bajo brillo que contiene partículas inertes, no metálicas, (de cerámicas³² o teflón,³³) que se codepositan con el níquel, sirviendo de germen para los microporos que aparecerán en la capa de cromo que se aplicará posteriormente. La presencia de estas partículas inactivas, genera imperfecciones en la superficie de níquel, haciendo que el cromo no se pueda depositar en la totalidad de la superficie, obteniéndose así un recubrimiento de cromo con poros. Este plateado con

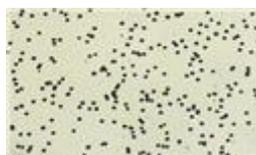
³⁰ G. N. Flint and S. H. Melbourne, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 39, 85 (1960); A. H. DuRose and W. J. Pierce, *Met. Finish.*, 57, 44 (1959); W. H. Safranek, R. W. Hardy, and H. R. Miller, in *Proc. AES 48th Annual Conf., AESF*, Orlando, FL, 1961, p. 156; J. V. Petrocelli, V. Hospadaruk, and G. DiBari, "The Electrochemistry of Copper, Nickel and Chromium in the Corrodokote and CASS Test Electrolytes," *Plating*, 49, 1 (1962).

³¹ J. F. Vogt and R. J. Herbert, *U.S. Patent* 2,635,075 (1953); C. N. Isackson, *British Patent* 684,434 (1952).

³² J.K. Dennis, T.E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, 2nd ed, Butterworths publication, 1986; N.K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko, T. Saji, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 175.

³³ Y. You, C. Gu*, X. Wang, and J. Tu *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 12440.

cromo microporoso, proporciona una ventaja frente a la corrosión, ya que la corrosión se producirá en la totalidad de la superficie, en lugar de centrarse únicamente en algunas áreas localizadas. Con esta técnica se pueden proteger ante la corrosión bases de acero, zinc, cobre, aluminio así como otros muchos materiales.



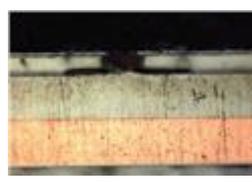
A. Patrón de porosidad típico para un recubrimiento Ni-Cr



B. Deposito de cromo microporoso



C. Sección transversal de la corrosión encontrada bajo un recubrimiento de níquel microporoso.



D. Sección transversal de un depósito de níquel con alto contenido en azufre corroído.

Figura 5. Ejemplos de deposito en multicapa.

4.5. Electrocrystalización

El mecanismo de electrodeposición de níquel requiere un primer paso, la adsorción de las especies en el cátodo, acompañado de la inhibición del crecimiento de determinadas zonas de la estructura cristalina del depósito metálico. En ausencia de aditivos, especies como H_2 , H_{ads} , y $Ni(OH)_2$, producidas como consecuencia de la reducción de los protones, determinan las características microestructurales del depósito de níquel.

El mecanismo a través del cual los aditivos orgánicos modifican el proceso de electrocrystalización y generan depósitos de muy alto brillo también depende de una adsorción, una hidrogenación y una desorción. La molécula orgánica se adsorbe en la superficie, a través de su doble enlace, bloqueando ciertos sitios en la red del níquel y alterando la forma en la que ocurre el crecimiento de las distintas caras del cristal. El doble enlace reacciona con el hidrógeno generado en la superficie catódica, reduciéndose y posteriormente desadsorbiéndose de la superficie o bien, incorporándose al depósito. El grado en el que ocurre esto depende en gran medida del grado de insaturación, del tamaño y de la forma de la molécula orgánica, así como de los grupos funcionales presentes, de su aromaticidad o de factores estereoquímicos.³⁴

³⁴ J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, and N. Spyrellis, "Nickel Electrocrystallization: Influence of Unsaturated Organic Additives on the Mechanism of Oriented Crystal Growth," *Trans. Inst. Met. Finish.*, 74 (2), 55 (1996).

El brillo es conseguido cuando la microestructura de los componentes de la superficie forma un plano que no presenta variaciones más grandes que la longitud de onda de la luz³⁵ y con unos granos orientados adecuadamente. El criterio para obtener una estructura brillante no es simplemente el hecho de tener depósitos conformados con granos finos, sino más bien la obtención de cristales planos. No está completamente elucidado como la compleja mezcla de transportadores, abrillantadores y auxiliares funcionan cada uno por separado, pero sí que está claro que debe existir un efecto sinérgico entre todos ellos, para conformar una superficie brillante.³⁶

5. Electroformado.

El electroformado consiste en la utilización de la electroquímica para el crecimiento de piezas metálicas que por su complejidad son difíciles de obtener con los métodos tradicionales de mecanizado. El metal, en este caso el níquel se deposita sobre un mandril o molde, que luego se retira obteniéndose una pieza con la forma deseada y constituida íntegramente por níquel. Existe una variedad de este tipo de electrofabricación, es en la que el depósito no se separa del sustrato. En estos procesos la fabricación involucra electrodeposición sobre una base a través de mascarar que evitan el recubrimiento de ciertas partes protegidas. Mediante el electroformado es posible producir superficies con un excelente acabado gracias al excelente *microthrowing* que presentan las disoluciones de plateado de níquel. Es posible conseguir acabados brillantes o semibrillantes, sin la necesidad de mecanizar o pulir partes individuales. Su combinación con las técnicas fotolitográficas permite obtener modelos que permiten reproducir partes con una precisión asombrosa y una calidad de los detalles a escala microscópica. Las propiedades finales de la pieza moldeada se pueden controlar, variando las características del baño de niquelado que se emplea así como las condiciones de trabajo. En principio, no hay limitaciones en la forma y espesor de las piezas que se pueden conseguir empleando esta técnica.

6. Parte experimental

Todos los experimentos realizados en el laboratorio se realizaron empleando un baño de niquelar tipo Watts, suministrado por Caswell (www.caswell.com).

El baño³⁷ consiste en una disolución de NiSO₄ en presencia de diferentes aditivos. Su composición exacta nos es desconocida puesto que se trata de una disolución patentada. Sin embargo, siguiendo unos pasos sencillos, es posible obtener una disolución de color verde esmeralda que contiene el Ni²⁺, que utilizaremos como baño de niquelado. Además, es imprescindible emplear dos ánodos de níquel y agitar la disolución mediante burbujas de aire para conseguir un acabado óptimo. Por último, destacar que

³⁵ R. Weil and R. Paquin, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 87 (1960); H. J. Read and R. Weil, *Plating*, 37, 1257 (1950).

³⁶ J. Edwards, "Aspects of Addition Agent Behavior," *Trans. Inst. Met. Finish.*, 41, 169 (1964); 39, 33, 45, 52 (1962); 41, 140, 147, 157 (1964); 45, 12 (1967).

³⁷ http://www.caswelleurope.co.uk/nickel-plating-kits/?page_context=category&faceted_search=0

el proceso se debe realizar a una temperatura comprendida entre 55 y 65°C y con una densidad de corriente de 1 A. dm⁻² durante 30 minutos. En este intervalo de tiempo es posible obtener espesores muy elevados, superiores a las 10 µm, eso sí, con un *throwing power* muy dispar.

Es posible obtener un depósito extremadamente brillante mediante la adición de una punta de espátula de sacarina sódica antes de comenzar el proceso. Esta sacarina se agota y es necesario adicionar más cuando el brillo decae. Por otra parte, la presencia de ánodos de níquel, permite que la concentración de este metal en disolución se mantenga constante y no sea necesario añadir ninguna sal que contenga el catión metálico. El brillo del depósito puede aumentarse mediante un pulido mecánico posterior. Otra serie de problemas pueden presentarse en la *Tabla 4*.

Problema	Causa	Solucion
No se deposita	No hay corriente	Comprobar conexiones
Pobre adhesión o ampollas	Limpieza deficiente Escaso pretratamiento	Limpiar exhaustivamente las superficies a metalizar
Deposito agrietado o con efecto piel de naraja	Impurezas en disolucion. Generacion de Hidrógeno en el catodo	1.Filtrar a traves de carbon activo. Añadir abrillantador. Añadir peroxido de hidrógeno para reducir el agrietamiento. 2.Agitacion mediante burbujas mas grandes.
Deposito rugoso	Amperaje muy alto Particulas en suspension pH muy alto o muy bajo	1.Reducir intensidad de corriente a 1.02 A/ dm ² . 2. Filtrar sin carbon activo 3. Ajustar pH entre 3.5 – 4.5
Manchas negras o depositos oscuros	Zn, Pb o Cu en disolucion	Platear un cátodo de prueba y ajustar pH entre 3.5 – 4.5
Deposito ‘quemado’	Demasiada corriente	Bajar la intensidad de corriente y aumentar la temperatura del baño.
Neblina en el deposito	Exceso de peroxido de hidrogeno	Calentar la disolucion a 90°C y filtrar posteriormente a traves de carbon activo. Añadir abrillantador.
Deposito brillante unicamente en algunas areas	Insuficiente abrillantador	Añadir abrillantador.
Muy brillante excepto en algunas areas	Demasiado abrillantador	Filtrar a traves de carbon activo.
Deposito mate	Poco abrillantador Superficie previa poco pulida.	1.Añadir abrillantador. 2. Quitar deposito, pulir y volver a depositar Ni.

Tabla 4. Resolución de problemas (Caswell)

El níquel presenta una muy buena adhesión sobre casi todas las superficies a las que nos hemos enfrentado. Es posible depositar níquel sobre aluminio, siempre que previamente se haya depositado una finísima película de Zn que actuará como soporte en la adhesión. En caso de que el depósito no reuniera las propiedades deseadas, es posible hacer un depósito previo de cobre y sobre este, depositar el níquel. De esta manera nos aseguramos una perfecta adhesión de la capa de níquel sobre la especie a metalizar. En caso de que el depósito no se acomode a los estándares requeridos, siempre es factible retirar el níquel depositado mediante su oxidación, por ejemplo con ácido nítrico, pudiendo repetir el niquelado nuevamente.

Como ejemplos prácticos del procedimiento, resumiremos a continuación como se metalizaría una pieza de cobre o de latón y otra de Aluminio.³⁸

En la metalización de una pieza de cobre o de latón es necesaria la activación de la superficie. Esto se consigue simplemente limpiando a conciencia la superficie donde se va a depositar el níquel. Para ello, para una pieza recién mecanizada y libre de grasa y óxido, una limpieza en el baño de ultrasonidos con una disolución de isopropanol:ácido acético (95:5) es más que suficiente. Sin embargo, en casos de suciedad más severa, se pueden emplear las disoluciones comerciales proporcionadas por Enthone (Decoprep 15SH y Enplate 2037 para cobre y Enprep 197 y Actane 345 para latón). Una vez concluido el proceso de limpieza, con la fuente de alimentación encendida con la densidad de corriente ajustada a 1 Adm^{-2} (modo de corriente constante) se procede al niquelado. En media hora es posible obtener entre 6 y 10 μm de espesor medio de níquel con un buen acabado.

La metalización de una pieza de Aluminio implica alguna dificultad experimental adicional. Antes de comenzar a depositar el níquel son precisos una serie de pasos previos para activar la superficie dada la extrema facilidad y rapidez con la que se pasiva este metal, recubriéndose de una capa de Al_2O_3 . Para ello, en primer lugar es preciso desengrasar la superficie, empleando una disolución limpiadora adecuada. En nuestro caso, empleamos una disolución compuesta por Na_2CO_3 (23 g/L) y $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (23 g/L) durante 2 minutos entre 70 y 80°C. A continuación, una vez aclarada en agua destilada, se activa mediante la inmersión en HNO_3 concentrado (60%) durante 2 minutos, se enjuaga de nuevo y se introduce en una disolución de cincado,³⁹ durante 45 segundos. Una vez retirado el primer depósito de Zn mediante el tratamiento con HNO_3 concentrado, se repite la operación esta vez durante 15 segundos. De esta manera, se deposita una finísima capa de Zn sobre la superficie del aluminio, impidiendo su

³⁸ En el Informe técnico de niquelar con baño químico, se realizará una exposición más pormenorizada del proceso de preparación de una pieza de aluminio para el depósito posterior de una capa de níquel.

³⁹ El proceso de cincado se estudiará en otro informe, aunque es posible encontrar información en "Modern Electroplating", pag. 89, pag. 288, Fifth Edition Edited by M. Schlesinger and M. Paunovic Copyright 2010 John Wiley & Sons, Inc; R. Leloup *US patent 1966*, 3284323.

pasivación. A continuación, se sumerge en la disolución de níquelado agitada, con la fuente de alimentación conectada con la densidad de corriente adecuada (modo de corriente constante). De esta manera, y transcurrido un tiempo de aproximadamente media hora, conseguiremos una pieza de aluminio recubierta de níquel.