

NAZIOARTEKO BIKAINTASUN CAMPUSA CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN. SANTANDER.

INNOVACIÓN TECNOLÓGICA EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS: ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES EN UN NUEVO BAÑO DE ZINCADO ELECTROLÍTICO DESTINADO AL RECUBRIMIENTO DE COMPONENTES AUTOMOTRICES

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

Alumno: Samuel Fernández Revuelta

Fecha: 12 de septiembre del 2024

Firma:

ÍNDICE

RESUMEN
SUMMARY
1. INTRODUCCIÓN
1.1. CONTEXTO Y MOTIVACIÓN
1.2. EL ZINCADO EN LA INDUSTRIA
1.3. ZINCADO MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DE ZINC-NÍQUEL
1.3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO8
1.3.2. REQUERIMIENTOS DE CALIDAD
1.3.3. VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO 10
1.4. INNOVACIÓN EN LA INDUSTRIA: BÚSQUEDA DE NUEVOS BAÑOS
2. OBJETIVOS
3. METODOLOGÍA 14
3.1. MATERIALES Y COMPUESTOS 14
3.2. ELECTRODEPOSICIÓN EN CELDA HULL15
3.2.1. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO 15
3.2.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO 17
3.3. EVALUACIÓN DE CALIDAD
3.3.1. COMPOSICIÓN DE NÍQUEL
3.3.2. ESPESOR DE DEPOSICIÓN19
3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL
4. RESULTADOS
4.1. RESULTADOS DE DATOS BRUTOS
4.2. AJUSTE DEL MODELO Y COEFICIENTES DE DETERMINACIÓN
4.3. ANÁLISIS DE ANOVA
4.4. OPTIMIZACIÓN Y CONDICIONES ÓPTIMAS
4.5. DIAGRAMAS DE PARETO
4.6. GRÁFICAS DE CONTORNO
4.7. GRÁFICOS DE RESIDUOS VS VALORES AJUSTADOS
5. CONCLUSIONES
6. CONCLUSIONS
7. BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales y sus respectivas funciones	16
Tabla 2. Compuestos y sus respectivas funciones	17
Tabla 3. Variables de operación	
22	
Tabla 4. Condiciones de operación	
23 Tabla 5. Resultados de los ensayos. T: temperatura; I: intensidad; t: tiempo; A.E	D.C: medida
en cm 2; M.D.C: medida en cm 5; B.D.C: medida en cm 9	
24 Tabla 6. ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de A.D.C	
28	
Tabla 7. ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de M.D.C.	28
Tabla 8. ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de B.D.C	
29	
Tabla 9. ANOVA del estudio de porcentaje del espesor en la zona de A.D.C.	30
Tabla 10. ANOVA del estudio de porcentaje del espesor en la zona de M.D.C.	31
Tabla 11. ANOVA del estudio de porcentaje del espesor en la zona de B.D.C.	32
Tabla 12. Condiciones de operación para los valores optimizados del proceso	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Potenciales electroquímicos de metales y aleaciones en agua de mar (3,5% Wt. NaCl) (Fashu and Khan, 2018). Figura 2. Morfología microscópica del recubrimiento de aleación de Zn-Ni con diferentes contenidos de níquel: (a) 6.49, (b) 10.09, (c) 12.25, (d) 95.13 y (e) 15.08% de Ni en peso (Lotf et al., 2016). 10 Figura 3. Diagrama de equilibrio de fases de las aleaciones de zinc-níquel (Lotfi et al., 2016	8 ïi).
Figura 4. Influencia de la temperatura en el porcentaje de níquel depositado (Lotfi et al., 2016).	
12 Figura 5. Efecto de la densidad de corriente sobre el contenido de Ni de la deposición d	e
aleación Zn-Ni de diferentes soluciones de concentración de Zn (Ando, 2016)	3
Figura 6. Celda Hull montada 1	6
Figura 7. Set-up de los ensayos1	7
Figura 8. Vista esquemática de la célula Hull (Miyake et al., 2013)	8
Figura 9. Densidad de corriente a lo largo del cátodo de una celda Hull en función de la	
intensidad (Hitachi Astemo Buelna S.L.U.)1	8
Figura 10. Placa de hierro (cátodo) 2	0
Figura 11. Equipo de rayos X modelo FISCHERSCOPE X-RAY XDL y XDLM	
Figura 12. Diseño Box-Behnken de tres factores (Aziz A. et al., 2018)	2
Figura 13. Cátodos tratados	5
Figura 14. Diagramas de Pareto de las variables medidas de: a) %Ni (A.D.C), b) %Ni (M.D.C), o	:)
%Ni (B.D.C), d) Espesor (A.D.C), e) Espesor (M.D.C), f) Espesor (B.D.C)	4
Figura 15. Gráficas de contorno de las variables medidas de: a) %Ni (A.D.C), b) %Ni (M.D.C), o	:)
%Ni (B.D.C), d) Espesor (A.D.C), e) Espesor (M.D.C), f) Espesor (B.D.C)	6
Figura 16. Gráficos de residuos vs valores ajustados de las variables medidas de: a) %Ni	
(A.D.C), b) %Ni (M.D.C), c) %Ni (B.D.C), d) Espesor (A.D.C), e) Espesor (M.D.C), f) Espesor (B.D.C).	
38	

RESUMEN

La corrosión de materiales ferrosos es un problema significativo en diversas industrias, como la marina, la minería, la aeroespacial y la automotriz. Este fenómeno, marcado por la formación de óxido, degrada progresivamente los materiales, afectando su apariencia, integridad estructural y resistencia. La galvanotecnia ha surgido como una solución eficaz para mitigar este desafío mediante procesos de electrodeposición. Estos procesos permiten aplicar recubrimientos metálicos, como el zinc-níquel (Zn-Ni), para proteger los materiales ferrosos de la corrosión. Sin embargo, los baños electrolíticos tradicionales utilizados en estos procesos no son sostenibles debido al uso de compuestos químicos que presentan riesgos ambientales y para la salud. En particular, los compuestos de amonio y boro han sido ampliamente utilizados en estos recubrimientos, pero su presencia está siendo cada vez más restringida por regulaciones medioambientales debido a sus efectos tóxicos y contaminantes. En este contexto, la planta de Hitachi Astemo Buelna S.L.U., dedicada a la fabricación de componentes automotrices, se enfrenta a un desafío creciente: mantener la eficiencia de los recubrimientos protectores de zinc-níquel, cumpliendo al mismo tiempo con las normativas ambientales cada vez más estrictas. Dado que sus productos están destinados a sistemas de frenado, la calidad y la durabilidad de los recubrimientos son fundamentales para garantizar la seguridad.

Este trabajo aborda el desarrollo y la implementación de un nuevo baño electrolítico experimental en desarrollo de zinc-níquel que no contiene compuestos de amonio o boro suministrado por un proveedor de productos de galvanotecnia. La investigación se centra en encontrar las condiciones óptimas de operación que aseguren una electrodeposición homogénea y eficiente en toda la superficie del sustrato mediante un diseño de superficierespuesta Box-Behnken. Este nuevo proceso busca ser más seguro para el medio ambiente, al tiempo que mantiene o mejora el rendimiento de los recubrimientos en comparación con las alternativas tradicionales.

La importancia de esta investigación radica en la necesidad urgente de la industria de adoptar tecnologías más sostenibles sin comprometer la calidad de los productos. Con la presión regulatoria en aumento, el desarrollo de soluciones como este baño electrolítico es crucial para cumplir con los estándares ambientales y, al mismo tiempo, garantizar la durabilidad y resistencia de los componentes industriales clave.

SUMMARY

Corrosion of ferrous materials is a significant problem in various industries, such as marine, mining, aerospace and automotive. This phenomenon, marked by the formation of rust, progressively degrades materials, affecting their appearance, structural integrity and strength. Electroplating has emerged as an effective solution to mitigate this challenge through electroplating processes. These processes allow the application of metallic coatings, such as zinc-nickel (Zn-Ni), to protect ferrous materials from corrosion. However, traditional electrolytic baths used in these processes are not sustainable due to the use of chemical compounds that present environmental and health risks. In particular, ammonium and boron compounds have been widely used in these coatings, but their presence is increasingly being restricted by environmental regulations due to their toxic and polluting effects. In this context, the Hitachi Astemo Buelna S.L.U. plant, dedicated to the manufacture of automotive components, is facing a growing challenge: maintaining the efficiency of zinc-nickel protective coatings, while complying with increasingly stringent environmental regulations. Since its products are intended for braking systems, the quality and durability of the coatings are critical to ensuring safety.

This work addresses the development and implementation of a new experimental zinc-nickel electrolytic bath in development that does not contain ammonium or boron compounds supplied by a supplier of electroplating products. The research focuses on finding the optimal operating conditions that ensure homogeneous and efficient electroplating over the entire surface of the substrate using a Box-Behnken surface-response design. This new process seeks to be safer for the environment, while maintaining or improving the performance of the coatings compared to traditional alternatives.

The importance of this research lies in the urgent need for the industry to adopt more sustainable technologies without compromising product quality. With regulatory pressure on the rise, the development of solutions such as this electrolytic bath is crucial to meet environmental standards while ensuring the durability and strength of key industrial components.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTEXTO Y MOTIVACIÓN

El presente Trabajo de Fin de Máster se centra en el estudio de un nuevo baño electrolítico de zinc-níquel (Zn-Ni) experimental utilizado en un proceso de electrodeposición, que busca ser más sostenible al eliminar el uso de amonios y ácido bórico que sí contiene el presente baño en uso. Estos dos componentes son comunes, pero ambientalmente problemáticos en los procesos de electrodeposición tradicionales. Esta iniciativa se lleva a cabo en la planta industrial de Hitachi Astemo Buelna S.L.U., dedicada a la fabricación de componentes y accesorios automotrices. Su enfoque incluye la producción de piezas relacionadas con sistemas de frenado y otros componentes esenciales para la industria. La motivación principal de este proyecto radica en la necesidad de reducir el impacto ambiental de los procesos de galvanotecnia, alineándose con las normativas ambientales cada vez más estrictas y las políticas de sostenibilidad corporativa. El baño electrolítico, desarrollado y suministrado por una empresa externa especializada en el soporte a empresas y diseño de procesos e instalaciones para la galvanotecnia, promete no solo mantener, sino también mejorar la eficiencia y la calidad del recubrimiento de Zn-Ni, asegurando así la viabilidad industrial y comercial del proceso. Este proyecto no solo busca contribuir a la sostenibilidad ambiental, sino también a la innovación tecnológica dentro de la industria de recubrimientos metálicos, proporcionando una solución viable y competitiva para el futuro de la electrodeposición.

1.2. EL ZINCADO EN LA INDUSTRIA

La mitigación de la corrosión de materiales ferrosos es un desafío inevitable, especialmente en entornos agresivos como el agua de mar, la minería subterránea, el aeroespacial, el automotriz y los implantes biomédicos, entre otros. El costo global anual de la corrosión se estima en alrededor de 2,5 trillones de dólares estadounidenses, lo que representa aproximadamente el 3,4% del producto interior bruto (PIB) mundial (Maniam and Paul, 2021). La formación de óxido es uno de los casos más reconocidos de corrosión, comúnmente observado en materiales metálicos. Puede visualizarse como una sal del metal original con diferentes fases (óxidos, oxihidróxidos) en color marrón rojizo. La formación de escamas de óxido afecta las propiedades ingenieriles funcionales de las estructuras y materiales, además de la apariencia, resistencia y permeabilidad a líquidos y gases (a través de poros), lo que indica el deterioro del material por el proceso de corrosión (Maniam and Paul, 2021).

En consecuencia, los métodos para proteger el acero en ambientes agresivos se convierten en un foco de investigación. Entre los métodos de protección, la electrodeposición proporciona un recubrimiento liso y resistente, una mejor unión entre partículas y sustrato metálico, un fácil control del espesor del recubrimiento y la capacidad de depositar aleaciones metálicas (Fashu and Khan, 2018). Según la norma ISO 2080:2022, que define términos para revestimientos metálicos y tratamientos de superficies, esta técnica consiste en la deposición de un recubrimiento adherente de un metal o aleación sobre un sustrato mediante electrólisis, con el fin de proporcionar propiedades o dimensiones diferentes a una superficie distinta a la del material base. Como indican Maniam and Paul (2021), estos recubrimientos protegen las estructuras metálicas actuando como una barrera física o como un recubrimiento sacrificado. Un recubrimiento ideal debe tener una alta resistencia a la corrosión, por lo que la selección adecuada del metal y sus aleaciones como el material de recubrimiento elegido puede considerarse como la principal técnica de mitigación para combatir la corrosión severa. Para elegir un recubrimiento metálico protector ideal, es importante considerar la aplicación prevista y el entorno de exposición.

Los recubrimientos de zinc han sido ampliamente empleados para proteger los materiales ferrosos de la corrosión en muchas industrias debido a su proceso de fabricación relativamente simple y a su resistencia a la corrosión, que puede ser de diez a cien veces mayor que la de los materiales ferrosos dependiendo del entorno (Wanotayan et al., 2020). Otros de los beneficios que proporciona este método es que los recubrimientos incluyen un acabado suave, así como un costo menor en comparación con otros tipos de recubrimientos (Maniam and Paul, 2020). Según la Asociación Internacional del Zinc, el zinc es el cuarto metal más comúnmente utilizado con una producción anual justo por debajo del hierro, aluminio y cobre. Este mercado mueve 40 mil millones de dólares al año, siendo el 60% del zinc destinado a la protección de materiales ferrosos contra la corrosión.

El zincado es un proceso utilizado para proteger la superficie de elementos metálicos con el fin de mejorar su vida útil. Estas superficies recubiertas con zinc exhiben una mejor resistencia a la corrosión como resultado de la protección dada por su recubrimiento. El mecanismo de protección del zincado se basa en la oxidación del recubrimiento depositado sobre la superficie. Es entonces cuando aparece el conocido óxido blanco (Klekotka M. et al., 2020). Esto se debe a que el zinc posee un potencial estándar inverso (-0,76 V/SHE) más negativo que el hierro (Fe/Fe²⁺ - 0,44 V/SHE) (Lofti et al., 2016). Las altas tasas de corrosión del Zn se deben a esta diferencia de potencial entre el hierro y el zinc (Fashu and Khan, 2018).

Entre las diferentes técnicas de deposición del zinc, la electrodeposición se trata de una técnica simple, económica y versátil para producir recubrimientos uniformes y adherentes con grosor variable a temperaturas de procesamiento <100 ºC. Por el contrario, otras técnicas como la galvanización en caliente, las técnicas de deposición de vapor de iones requieren altas temperaturas de procesamiento y equipos costosos para producir recubrimientos de Zn. Asimismo, son relativamente caras en comparación con la electrodeposición además de lograr uniformidad en los recubrimientos. Dentro de la electrodeposición, existen diferentes métodos como el de corriente continua (CC), el modo de pulso (PC) y el modo de inversión de ciclo pulsado (PCR), que influyen en la estructura y la resistencia a la corrosión de los depósitos de zinc. La deposición mediante PC y PCR produce depósitos más compactos y delgados con menos porosidad y mejor resistencia a la corrosión en comparación con la CC. El modo PCR, en particular, facilita la formación de depósitos de zinc con nano-granos, lo que contribuye a una mayor dureza y resistencia a la corrosión en comparación con otros métodos de deposición. De igual modo, la deposición por CC tiende a producir productos de corrosión menos deseables, como el Zn(OH)Cl, que es altamente poroso, en lugar de ZnO compacto. Esto sugiere que la deposición por CC puede proporcionar una protección contra la corrosión menos efectiva en comparación con los métodos de pulso (Maniam and Paul, 2021).

El desafío en el uso de Zn para la protección contra la corrosión de acero o hierro fundido es la alta velocidad de corrosión del recubrimiento depositado, lo que origina que se requieran recubrimientos gruesos para una protección efectiva. Sin embargo, los recubrimientos gruesos no son económicos y generan grandes volúmenes de productos de corrosión que a veces interfieren con otros componentes. Por lo tanto, el requisito de la industria hoy en día es reducir el grosor del recubrimiento mientras se aumenta la resistencia a la corrosión. Además, la película delgada debe tener la suficiente resistencia mecánica para soportar las fuerzas a las que estará expuesto el material (Fashu and Khan, 2018).

1.3. ZINCADO MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DE ZINC-NÍQUEL

El cadmio (Cd) se ha utilizado como reemplazo del Zn, ya que como se muestra en la Figura 1, su potencial es negativo y muy cercano al del acero, mostrando una alta eficacia en la protección contra la corrosión. Sin embargo, el cadmio es tóxico por naturaleza y su uso está y prohibido en muchos países. La aleación adecuada de Zn con metales nobles como Ni y Co reduce el potencial de corrosión de la aleación a uno cercano, y al mismo tiempo sacrificial a los materiales férricos, como se muestra para la aleación Zn-Ni. Un recubrimiento de este tipo sobre el acero se corroería menos rápidamente que el zinc puro de grosor comparable. La investigación sobre la electrodeposición de Zn con Ni y otros metales indica que dichos elementos mejoran significativamente las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión en comparación con el zinc puro (Fashu and Khan, 2018).



Figura 1. Potenciales electroquímicos de metales y aleaciones en agua de mar (3,5% Wt. NaCl) (Fashu and Khan, 2018).

La electrodeposición de aleaciones de zinc-níquel ha recibido recientemente una atención generalizada debido a su mejor actuación frente a la corrosión en comparación con el zinc puro y otros recubrimientos de aleaciones. Los estudios sobre estos recubrimientos se iniciaron a principios del siglo XX. A partir de principios de la década de 1980, se intensificó aún más el estudio de la electrodeposición de Zn-Ni y otras propiedades de este recubrimiento en comparación con períodos anteriores. Desde hace tiempo se sabe que la electrodeposición de recubrimientos de zinc-níquel proporciona una mejor protección contra la corrosión en comparación con los recubrimientos electrogalvanizados, galvanizados y de cadmio. Estos recubrimientos son frecuentemente utilizados en la industria debido a su excelente resistencia a la corrosión y su prolongada vida útil. Además, cuenta con la ventaja de que el grosor de las capas depositadas no es excesivamente elevado (Lofti et al., 2016).

1.3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La norma ISO 19598:2017, aplicada a los recubrimientos electrolíticos de cinc y de aleaciones de cinc sobre hierro y acero con pasivación exenta de Cr(VI), indica las etapas de un ciclo de proceso industrial típico, que a su vez vienen definidas en la norma ISO 2080:2022. Estas normas no solo regulan y definen el proceso de electrodeposición como tal, sino que también recogen las etapas anteriores y posteriores a este:

- a) **Desengrase alcalino**: eliminación de la grasa y aceite de las superficies por medio de la inmersión en solventes orgánicos en un medio alcalino.
- b) **Decapado**: eliminación, por una acción química o electroquímica, de los óxidos y otros compuestos presentes en la superficie de un metal.
- c) **Desengrase alcalino electrolítico** (preferiblemente anódico): eliminación de la grasa y aceite de las superficies por cualquier medio químico con la ayuda de energía ultrasónica.
- d) **Electrodeposición**: deposición de un recubrimiento adherente de un metal o aleación sobre un sustrato mediante electrólisis, con el fin de proporcionar propiedades o dimensiones diferentes a una superficie diferentes de las del material base.
- e) Tratamiento adicional que comprende la **pasivación** (capa de conversión química de un metal de protección catódica, ya sea con fines de reducir la tasa de corrosión del recubrimiento metálico, con fines de coloración, o ambos) y el posible **sellado** (tratamiento que, por absorción, reacción química u otro mecanismo, aumenta la resistencia de un recubrimiento anódico a las manchas y a la corrosión, mejora la durabilidad de la coloración del recubrimiento o aporta otras propiedades deseables).
- f) **Secado**: Proceso que elimina tanto agua como disolvente, o ambos, del recubrimiento, a temperatura ambiente o por calentamiento.

La norma ISO 19598:2017 recoge dos tipos de modalidades a la hora de sumergir las piezas en el proceso de electrodeposición. La primera modalidad es la **electrodeposición en tambor**, usada comúnmente con piezas pequeñas como tornillos y tuercas. Las piezas se introducen en un tambor que, rota dentro del baño, por lo que el recubrimiento de las piezas es similar. Esta modalidad puede dar lugar a daños superficiales en las piezas al vaciar el tambor por la caída de las piezas o incluso por la propia rotación. Por otro lado, se puede considerar la **electrodeposición en bastidor**, donde las piezas se colocan en bastidores para su recubrimiento. Las características de los recubrimientos (especialmente el espesor del recubrimiento metálico) puede variar con la posición de las piezas y componentes sobre el bastidor debido a que la densidad de corriente que recibe cada pieza es diferente según su posición en el bastidor. Según Mahmud (2026), se han reportado estudios, en aleaciones de ZnNi en rack, donde se obtuvieron mejores resultados de comportamiento contra la corrosión, respecto de los recubrimientos obtenidos en barril.

1.3.2. REQUERIMIENTOS DE CALIDAD

El aumento del **porcentaje de Ni** en la aleación generalmente conduce a un potencial de corrosión más positivo, lo que a su vez reduce la fuerza impulsora que provoca la corrosión. Asimismo, investigaciones han demostrado que la morfología de las aleaciones de Zn-Ni se refina con el aumento del contenido de Ni en la aleación, lo que mejora la resistencia a la corrosión (Fashu and Khan, 2018). En la Figura 2 Se presenta la micromorfología de los

recubrimientos de aleación de zinc-níquel con diferentes cantidades de níquel. Se puede observar que la cristalización durante la etapa de deposición electroquímica en los niveles bajos de níquel es suelta y rugosa. Al aumentar el contenido de níquel, la cristalización de los recubrimientos se vuelve más fina, brillante y uniforme (Lotfi et al., 2016).



Figura 2. Morfología microscópica del recubrimiento de aleación de Zn-Ni con diferentes contenidos de níquel: (a) 6.49, (b) 10.09, (c) 12.25, (d) 95.13 y (e) 15.08% de Ni en peso (Lotfi et al., 2016).

Por otra parte, un contenido de Ni demasiado alto induce tensiones residuales internas que resultan en agrietamiento de la deposición (Fashu and Khan, 2018). Los estudios con diferentes contenidos de Ni concluyeron que las aleaciones Zn-Ni tienden a volverse más nobles con un mayor contenido de Ni y pierden su propiedad de sacrificio cuando el depósito contiene más del 30% en peso de Ni. Esto se debe a que estos recubrimientos Zn-Ni pasan de ser activos a pasivos debido a su carácter cada vez más noble, lo que favorece la corrosión de sustratos de material ferroso (Maniam and Paul, 2021). Por estos motivos es importante conseguir una composición adecuada de la aleación, siendo la que presenta una mayor resistencia a la corrosión la comprendida en el rango del 12 al 15% de níquel, habiéndose comprobado con diversos electrolitos (Barceló et al., 1998). La literatura muestra que el mejor rendimiento en la resistencia a la corrosión de una aleación se obtiene cuando se deposita como una sola fase en lugar de una mezcla de fases. Esto se debe a la ausencia de células de corrosión locales entre las diferentes fases como resultado de una fase siendo más noble que la otra, una situación que ocurre en aleaciones de múltiples fases. La Figura 3 muestra que la cantidad óptima de níquel corresponde con la fase γ (Lotfi et al., 2016).



Según la norma ISO 19598:2017, los aspectos a evaluar en el recubrimiento son:

- Espesor: este varía en función de los requerimientos de la aplicación de la pieza zincada. El espesor mínimo puede oscilar entre 5 y 12 μm. Además, debe determinarse preferiblemente por fluorescencia de rayos X según la Norma ISO 3497. Di Bari (2010) indica que la falta de cumplimiento de las especificaciones de espesor se debe con frecuencia a la aplicación de una corriente demasiado baja y/o a un tiempo de electrochapado demasiado corto. Otra causa es la distribución no uniforme de corriente que conduce a un depósito insuficiente en áreas de baja densidad de corriente.
- Adherencia: no debe existir desprendimiento o ampollamiento si las probetas se mantienen a (300 ± 10) °C durante 30 min y a continuación se sumergen inmediatamente en agua entre 15 °C y 25 °C (ensayo de choque térmico basado en la Norma ISO 2819).
- **Ausencia de Cr(VI):** El recubrimiento depositado debe estar exento de Cr(VI) cuando se analice como se especifica en el apartado 5.5.2 de la Norma ISO 3613:2010.
- Impacto por corrosión acelerada: No deben aparecer productos de corrosión, como corrosión blanca en el recubrimiento u óxido rojo en el sustrato, dentro de los tiempos de ensayo mínimos especificados para un sistema de recubrimiento y ensayo dados. La evaluación debe basarse en las superficies significativas del componente. La estabilidad del proceso de los recubrimientos puede controlarse mediante el ensayo de niebla salina de acuerdo con la Norma ISO 9227.

1.3.3. VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Varios parámetros y variables del proceso pueden desempeñar un papel crítico en la influencia de las características de los recubrimientos, incluida la cobertura de la deposición, la capacidad de llenado y la uniformidad del espesor del recubrimiento. Además, estos factores también podrían afectar el desarrollo de tensiones internas, que podrían resultar en el fallo de las películas depositadas, mediante mecanismos como el ampollado o la delaminación (Wanotayan et al., 2020).

- **Temperatura**: la temperatura afecta significativamente a la optimización de los baños de aleación de zinc-níquel, determinando la composición y apariencia del recubrimiento. A bajas temperaturas, el depósito es negro y rico en zinc, mientras que, a altas temperaturas, es brillante y con más níquel. Tal y como se aprecia en la Figura 4, el aumento de la temperatura favorece la deposición de níquel, alterando la morfología y estructura cristalina del recubrimiento (Lotfi et al., 2016). Por lo tanto, la optimización de la temperatura de deposición se muestra como un parámetro importante para mejorar las propiedades de las aleaciones de Zn-Ni en soluciones acuosas, tales como (i) resistencia a la corrosión, (ii) control de formación de grietas mecánicas, (iii) composición de fases, (iv) estructural (uniformidad, compacidad) (Maniam 2021).



Figura 4. Influencia de la temperatura en el porcentaje de níquel depositado (Lotfi et al., 2016).

Densidad de corriente: La distribución de corriente está determinada en gran medida por factores geométricos, es decir, por la forma de la pieza, la colocación relativa de la pieza con respecto al ánodo, cómo se colocan las piezas en los bastidores de electrochapado y las dimensiones del sistema. La densidad de corriente en las prominencias es mayor debido a la distancia más corta ánodo-cátodo y a la menor resistencia al flujo de corriente que eso implica. Por el contrario, las áreas hundidas, al estar más alejadas del ánodo, tendrán una densidad de corriente más baja debido al aumento de la resistencia al flujo de corriente (Di Bari, 2010). Tal y como indica la Figura 5, el contenido de níquel en los depósitos disminuye ligeramente al aumentar la densidad de corriente en condiciones de relativamente baja densidad de corriente. A densidades de corriente superiores a 10 A/dm², el contenido de níquel se mantiene casi constante en un rango de 9-12% en masa. Sin embargo, a densidades de corriente muy altas, superiores a 50 A/dm², la deposición anómala del zinc se vuelve más prominente, limitando la deposición de níquel. Este comportamiento es debido a que, a altas densidades de corriente, el zinc puede competir más efectivamente con el níguel, ya que el sobrepotencial para la reducción del zinc se reduce, favoreciendo su deposición sobre la del níquel (Ando, 2016). Por otro lado, la dureza de los recubrimientos de zinc-níquel disminuye con un exceso de la corriente catódica debido a la liberación excesiva de hidrógeno durante la electrodeposición, produciéndose áreas quemadas (Lotfi et al., 2016).



Figura 5. Efecto de la densidad de corriente sobre el contenido de Ni de la deposición de aleación ZnNi de diferentes soluciones de concentración de Zn (Ando, 2016).

- **pH:** como muestra un estudio descrito por Lotfi et al. (2016), el pH del baño de deposición juega un papel crucial en la apariencia y la calidad del recubrimiento. Se observó que un pH más bajo favorece un depósito semibrillante, mientras que un pH demasiado alto puede resultar en una deposición en forma de polvo o un recubrimiento opaco y oscuro. Los mejores resultados se obtuvieron a un pH de alrededor de 3, con depósitos sin áreas quemadas o sin recubrimiento. La concentración de níquel y la apariencia del recubrimiento no variaron significativamente con las variaciones de pH, lo que indica que otros factores podrían tener un mayor impacto en estas propiedades.

- **Agitación**: la agitación uniforme sobre el cátodo es más importante en la electrodeposición de aleaciones que en la deposición de metales individuales. Esto se debe a que la composición del depósito se ve directamente afectada por la agitación. La agitación es necesaria para evitar diferencias locales en la concentración del baño, pero se debe evitar la agitación violenta para no causar turbulencia y asegurar que el movimiento del baño sea uniforme sobre el cátodo (Abner Brenner, 1993).

- **Composición del baño**: se han estudiado los efectos de los componentes del baño de electrodeposición, como el sulfato de zinc, el sulfato de níquel, el sulfato de sodio, el cloruro de zinc, el cloruro de níquel y el ácido bórico, entre otros. Estas investigaciones han revelado que la concentración y combinación de estos componentes tienen un impacto significativo en la composición química, la morfología superficial y la resistencia a la corrosión de los depósitos de aleación de zinc-níquel. Se han identificado concentraciones óptimas que promueven la formación de depósitos brillantes y reducen áreas quemadas, mejorando la eficiencia y calidad del proceso de electrodeposición (Lotfi et al., 2016).

1.4. INNOVACIÓN EN LA INDUSTRIA: BÚSQUEDA DE NUEVOS BAÑOS

Es importante que la selección de los productos utilizados en el proceso represente una amenaza ambiental mínima (Maniam and Paul, 2021). Ciertos agentes complejantes que se añaden para mejorar las propiedades del depósito de Zn y Zn-Ni están sujetos a oxidación anódica, lo que resulta en la formación de productos de descomposición durante la electrólisis de la solución acuosa de recubrimiento de Zn-Ni, lo que puede plantear riesgos ambientales. Además, reduce la vida útil del baño y requiere una eliminación frecuente seguida de una preparación fresca de la solución, lo que aumenta los costos de producción. En este contexto, uno de los principales problemas en el sector del electrochapado radica en el cumplimiento de legislaciones como la REACH en la Unión Europea y regulaciones similares en otros países, que buscan limitar el uso de agentes complejantes y precursores metálicos peligrosos en electrolitos acuosos (Maniam and Paul, 2020).

Los electrolitos tradicionales a menudo contienen compuestos como el amonio y el ácido bórico, que presentan riesgos ambientales significativos y para la salud. El amonio puede llevar a la formación de óxidos de nitrógeno dañinos durante el procesamiento, mientras que el ácido bórico es reconocido como un tóxico reproductivo y está sujeto a estrictas regulaciones bajo la legislación REACH de la Unión Europea (Abbott et al., 2017). Estas preocupaciones hacen necesaria la investigación y el desarrollo de electrolitos alternativos y más ecológicos

para minimizar la huella ecológica y asegurar el cumplimiento con estándares ambientales cada vez más rigurosos (Nickel Institute, 2022).

Debido a las desventajas asociadas a la electrodeposición a partir de medios acuosos, existen esfuerzos permanentes para diseñar nuevos procesos de electrodeposición y optimizar los procesos existentes sobre la base de procesos más selectivos y económicos con el fin de obtener depósitos electrolíticos puros y homogéneos, con una menor producción de residuos tóxicos y eliminando o reduciendo la reacción simultánea de evolución de hidrógeno y la formación de hidróxidos o sales mixtas (Rivas-Esquivel et al., 2017).

2. OBJETIVOS

La optimización de los procesos de electrodeposición supone un reto a la hora de combatir la corrosión en sustratos ferrosos. El presente trabajo se presenta como un estudio de un baño electrolítico alternativo que suponga un desempeño eficiente y más respetuoso con el medioambiente que el de baños electrolíticos convencionales. El desarrollo de este proyecto se enmarca en el contexto industrial de la planta de Hitachi Astemo Buelna, S.L.U., cuya actividad se enfoca en el mecanizado y electrochapado de componentes de frenos automotrices.

Esta investigación se ha centrado en el estudio de un nuevo baño electrolítico de zinc-níquel cuya finalidad es la de ser implementado en el proceso actual de la planta mencionada. Para ello, se ha colaborado con una empresa externa, que, como parte de su actividad, desarrolla y comercializa técnicas y compuestos referentes a la electrodeposición.

El baño electrolítico objeto de estudio resulta de gran interés industrial debido a que entre sus componentes no existen compuestos como amonios o boro, cuya presencia está siendo cada vez más restringida legalmente. El objetivo principal de este trabajo es encontrar las condiciones óptimas de operación que aseguren una correcta electrodeposición a lo largo de toda la superficie del sustrato. Para ello, se han de abordar una serie de objetivos específicos que incluyen:

- El estudio de la influencia de la temperatura, tiempo de operación e intensidad corriente.
- La obtención de una deposición lo más uniforme posible en cada punto del sustrato.
- Evaluar el rendimiento del baño electrolítico en términos de cantidad de metales depositada y calidad de los recubrimientos obtenidos.
- El análisis estadístico de los resultados.

Este proyecto contribuirá al desarrollo de procesos de electrodeposición más sostenibles, al tiempo que busca cumplir con los estándares legales y regulatorios establecidos. Además, se busca alinear estos esfuerzos de investigación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) propuestos por la Organización de Naciones Unidas, específicamente a los objetivos de industria, innovación e infraestructuras; de producción sostenible y de acción por el clima.

3. METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES Y COMPUESTOS

En la Tabla 1 se recogen los materiales a utilizar para llevar a cabo el estudio, así como su función en el procedimiento.

Tabla 1. Materiales y sus respectivas funciones.							
MATERIAL	FUNCIÓN						
Barra de níquel [1]	Ánodo						
Placa de hierro [2]	Cátodo						
Cable positivo [3]	Conquién coldo voctificador						
Cable negativo [4]	Conexion celda-rectificador						
Celda Hull [5]	Recipiente para la electrodeposición						
Imán magnético [6]	Agitación						
Fuente de alimentación [7]	Suministro eléctrico						
Temporizador [8]	Control del tiempo						
Recipiente para baño maría [9]							
Placa calefactora [10]	Control de la temperatura						

Dichos materiales pueden identificarse numerados en las Figuras 6 y 7. En la Figura 6 se puede ver la celda Hull fuera del baño maría provista con 250 mL de baño electrolítico y los materiales preparados pertinentes para su puesta en marcha.



Figura 6. Celda Hull montada.

En la Figura 7 se aprecia el set-up de los ensayos en funcionamiento con la celda Hull introducida en el baño maría.



Figura 7. Set-up de los ensayos.

Por otro lado, en la Tabla 2 se pueden observar los compuestos que se van a utilizar.

Tabla 2.	Compuesto	s y sus	respectivas	funciones.

COMPUESTO	FUNCIÓN	CONCENTRACIÓN		
Baño experimental de Zn-Ni	Electrodeposición	Confidencial		
Ácido clorhídrico	Decapado	33% w/w		
Desengrasante comercial	Desengrase	99% w/w		

La componentes que forman el baño experimental de Zn-Ni indicados por el fabricante son los siguientes:

- Agua.
- Cloruro potásico.
- Cloruro de zinc.
- Cloruro de níquel x6 H₂O.
- Aditivo acomplejante.
- Aditivo abrillantador.
- Aditivo humectante.
- Aditivo tampón.
- Aditivo antiespumante.

3.2. ELECTRODEPOSICIÓN EN CELDA HULL

3.2.1. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

La celda Hull consiste en una caja trapezoidal de material no conductor con un lado en un ángulo de 38 grados (Figura 8). Un ánodo se coloca contra el lado del ángulo recto y una placa que funciona como cátodo se coloca en el lado inclinado. Cuando se pasa una corriente a través de la solución contenida en la celda, la densidad de corriente a lo largo del cátodo inclinado varía de manera conocida. De esta manera, se puede determinar el carácter de los depósitos sobre un amplio rango de densidades de corriente en un solo experimento. Por este

motivo, la prueba de la celda Hull se utiliza ampliamente para el control, la evaluación y el desarrollo de varios tipos de procesos de electrodeposición (Miyake et al., 2013).



Figura 8. Vista esquemática de la célula Hull (Miyake et al., 2013).

En este caso, la evaluación de un cátodo tratado con diferentes densidades de corriente en su superficie es de especial interés debido a la variabilidad morfológica que experimenta la superficie de los componentes automotrices tratados en la planta de Hitachi Astemo Buelna, S.L.U. Estos componentes automotrices, para una misma intensidad de corriente, presentan puntos de alta densidad de corriente (A.D.C), media densidad de corriente (M.D.C) y baja densidad de corriente (B.D.C) en función de lo expuesta que esté cada zona de su superficie y de su posición en el bastidor. En la Figura 9 se muestra la relación entre la intensidad suministrada y la densidad de corriente recibida por el cátodo en una celda Hull en cada punto de su longitud.



Figura 9. Densidad de corriente a lo largo del cátodo de una celda Hull en función de la intensidad (Hitachi Astemo Buelna S.L.U.).

El proceso comienza con la disolución del ánodo de níquel en la solución electrolítica, liberando iones Ni²⁺. Estos iones se mueven hacia el cátodo (el sustrato de hierro) donde se reducen junto con los iones Zn²⁺ presentes en la solución. La electrodeposición de Zn-Ni se lleva a cabo en un baño electrolítico. Durante el proceso de deposición, los iones de zinc y níquel se reducen en la superficie del cátodo, formando una capa de aleación Zn-Ni (Maniam and Paul, 2020; Kumar et al., 2021).

3.2.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

Para proceder con los ensayos han de seguirse una serie de pasos:

- 1- Preparar el recipiente utilizado para el baño maría con agua hasta el nivel adecuado para mantener el baño de la celda Hull a temperatura controlada (15-20 mm por debajo del borde del recipiente Hull).
- 2- Ajustar la placa calefactora para mantener la temperatura deseada estable.
- 3- Medir 250 mL del baño con una probeta y verterlo en la celda Hull.
- 4- Colocar el recipiente en el baño maría previamente preparado.
- 5- Decapar una placa de hierro introduciéndola en HCl. Pasar por agua, secar e introducir de nuevo en el HCl.
- 6- Colocar el ánodo de níquel en la pared de la celda Hull.
- 7- Conectar el cable positivo (rojo) del rectificador al ánodo.
- 8- Sacar la placa de hierro del HCl y lavarla utilizando desengrasante sin tocar con los dedos la parte a recubrir.
- 9- Colocar la placa en el baño moviéndola varias veces para impregnarla del electrolito y situarla en la pared inclinada de la celda.
- 10- Introducir el electroimán en la celda Hull y encender el agitador de la placa calefactora a unas 450 rpm.
- 11- Conectar el cable negativo del rectificador (negro) a la placa manteniéndola pegada a la pared.
- 12- Encender el rectificador y ajustar la intensidad de corriente.
- 13- Cronometrar el tiempo de operación y si es necesario corregir el valor de la intensidad ante posibles variaciones.
- 14- Cuando el tiempo se cumpla, parar el rectificador inmediatamente y desconectar el cable negativo. Lavar la placa con agua rápidamente.

3.3. EVALUACIÓN DE CALIDAD

La Figura 10 muestra la placa de hierro que se utilizará como cátodo. La zona sumergida en el baño se muestra marcada por el rectángulo rojo, mientras que los tres puntos medidos se señalan con los círculos blancos. Las placas miden 10 cm de longitud, por lo que las mediciones se realizarán en los centímetros 2 (A.D.C), 5 (M.D.C) y 8 (B.D.C).



Figura 10. Placa de hierro (cátodo).

3.3.1. COMPOSICIÓN DE NÍQUEL

Como se ha explicado anteriormente, el porcentaje de níquel en la aleación de la deposición es de vital importancia. Para medir este parámetro, se recurrirá a un equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos X con dispersión de energía. El equipo utilizado en concreto es el FISCHERSCOPE X-RAY XDL y XDLM de la marca Fischer, mostrado en la Figura 11.



Figura 11. Equipo de rayos X modelo FISCHERSCOPE X-RAY XDL y XDLM.

Para llevar a cabo las mediciones, se seguirá el siguiente procedimiento:

- Preparación de la muestra: una vez terminado el tratamiento de electrodeposición, se procede a la preparación de la muestra. La placa de hierro tratada debe ser limpiada para eliminar cualquier contaminante, asegurando que la superficie esté libre de polvo, aceite o cualquier sustancia que pueda interferir con la medición.
- Configuración del equipo: el equipo debe ser calibrado utilizando estándares de composición conocidos para asegurar mediciones precisas. Se deben ajustar las condiciones de medición, como el tiempo de integración y la corriente de excitación, según las especificaciones del fabricante y las características del recubrimiento de ZnNi.

 Medición: una vez configurado el equipo, se introduce la placa tratada en el rayos X. La muestra debe estar correctamente alineada en el lugar designado del equipo. Se realizarán diez mediciones en cada uno de los puntos de interés del cátodo tratado para obtener un promedio representativo del contenido de níquel.

3.3.2. ESPESOR DE DEPOSICIÓN

La metodología que se debe seguir para definir el procedimiento de medición del espesor de recubrimientos metálicos viene definida por la norma ISO 3497:2000. Esta norma indica el método por espectrometría de rayos X como el más aconsejable para dicho propósito, debido a su precisión y capacidad de proporcionar resultados no destructivos.

- Preparación de la muestra: la superficie de la muestra debe limpiarse meticulosamente para eliminar cualquier contaminante, polvo o aceite que pueda interferir con la medición. Es fundamental que la superficie de la muestra sea representativa del recubrimiento de Zn-Ni y esté libre de defectos visibles que puedan afectar la medición.
- Configuración del instrumento: el detector de rayos X debe configurarse para ser sensible al rango de espesores esperados del recubrimiento de Zn-Ni. Esto implica ajustar la sensibilidad del detector, el tiempo de integración (el tiempo durante el cual el detector recoge datos) y la corriente de excitación. Estas configuraciones deben establecerse siguiendo las especificaciones del fabricante del equipo y considerando las características del recubrimiento.
- Medición: Para llevar a cabo las mediciones, se utilizará el equipo de rayos X mostrado en la Figura 11. La muestra debe colocarse de manera precisa en el lugar designado del equipo de fluorescencia de rayos X, asegurándose de que esté correctamente alineada para evitar errores en la medición. Una vez que la muestra está en posición, se inicia la medición. El equipo emitirá rayos X hacia la muestra, excitando los átomos del recubrimiento de Zn-Ni, que a su vez emitirán rayos X secundarios (fluorescencia). Estos rayos secundarios son detectados y medidos por el detector, convirtiendo la intensidad de la fluorescencia en una medida de espesor del recubrimiento.
- Verificación y promedio de mediciones: Al igual que en el caso del porcentaje de Ni, se realizarán diez mediciones en cada uno de los tres puntos de interés del cátodo tratado. Este enfoque asegura que se obtenga un promedio representativo del espesor del recubrimiento y permite calcular la desviación estándar, evaluando así la uniformidad y consistencia del recubrimiento en diferentes áreas de la muestra.

3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

En este estudio se empleará el diseño Box-Behnken, reconocido por su eficiencia en la optimización de procesos experimentales al explorar las relaciones entre múltiples variables y sus efectos sobre las respuestas de interés. Este enfoque minimiza la necesidad de ejecutar todos los posibles experimentos, reduciendo así tiempo y recursos. Su aplicabilidad en ámbitos de investigación científica química ha sido respaldada por diversos estudios (Hao et al., 2011; Aziz et al., 2018). Aquí, se utilizará para determinar las condiciones óptimas de operación del proceso de electrodeposición objetivo. Para conformar el diseño de experimentos se seguirán una serie de pasos.

1. Definición de las variables de respuesta medidas.

Las variables de respuesta hacen referencia a las variables de salida del diseño. Para este trabajo se analizarán los indicadores de calidad ya descritos, es decir, el porcentaje de níquel y el espesor del recubrimiento de Zn-Ni obtenidos tras la electrodeposición.

2. Definición de los factores experimentales.

Los factores experimentales que se van a medir se entienden como las variables de entrada del diseño. Estas variables son las condiciones de operación, cuyos valores deben ir variándose a lo largo de los ensayos dentro de un rango establecido y que se ven recogidas en la Tabla 3. *Tabla 3. Variables de operación.*

Variable	Rango	Unidades
Temperatura (T)	20-60	°C
Intensidad de corriente (I)	0,2-5	А
Tiempo (t)	5-25	min

Las condiciones de operación se han inspirado en las recomendaciones del fabricante y en la bibliografía del proyecto.

3. Selección el diseño experimental.

El diseño estadístico en cuestión es el Box-Behnken. Este diseño sugiere establecer tres niveles para tres variables con el fin de crear superficies de respuesta. Estos niveles están formados por la consolidación de factoriales 2k con contornos de bloque incompletos. Los niveles corresponden a -1 como nivel mínimo, a 0 como central y a +1 como máximo. El número total de ensayos a realizar para cada diseño será de 15 (incluyendo 3 centros) (Aziz A. et al., 2018).



Figura 12. Diseño Box-Behnken de tres factores (Aziz A. et al., 2018).

Como indican Hao et al. (2021) se debe llevar a cabo un ajuste a partir de polinomios de segundo grado definido por la ecuación 1.

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_1X_2 + A_5X_2X_3 + A_6X_1X_3 + A_7X_{12} + A_8X_{22} + A_9X_{32}$$
(1)

donde:

 $Y = variable \ respuesta \ medida.$

 $A_i = coeficientes de regresión (i = 1,2,3 ... 9).$

 $X_n = variables independientes (n = 1, 2, 3).$

 $X_n X_n =$ interacción de los términos cuadráticos.

El número de ensayos queda definido por la ecuación 2.

$$N = 2k(k-1) + n_c$$
 (2)

donde:

N = número de ensayos.

k = número de variables experimentales. n_c

= número de puntos cetrales.

En la Tabla 4 se muestran las condiciones de operación de los ensayos que se deben hacer para proceder con el diseño Box-Behnken.

nº ensayo	T (ºC)	I (A)	t (min)
1	20	0,2	15
2	20	5	15
3	60	0,2	15
4	60	5	15
5	20	2,6	5
6	20	2,6	25
7	60	2,6	5
8	60	2,6	25
9	40	0,2	5
10	40	0,2	25
11	40	5	5
12	40	5	25
13	40	2,6	15
14	40	2,6	15
15	40	2,6	15

Tabla 4. Condiciones de operación.

4. Introducción de los datos en el software.

Tras introducir los datos del diseño Box-Behnken en el programa Minitab Statistical Software 22, se obtienen los parámetros estadísticos y los gráficos pertinentes para el estudio. Esto incluye, entre otros resultados, la generación de modelos matemáticos que describen la relación entre las variables de entrada y las respuestas medidas, así como la identificación de las condiciones óptimas para el proceso estudiado. Además, el software puede proporcionar análisis de varianza (ANOVA) para evaluar la significancia de los factores y sus interacciones, además de gráficos de superficie de respuesta y de contorno que visualizan la relación entre las variables y las respuestas en un espacio tridimensional.

4. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS DE DATOS BRUTOS

Tras llevar a cabo los ensayos planteados, se ha obtenido la Tabla 5, que muestra el valor del porcentaje de níquel y del espesor en función de las zona medida, así como el error en la medición. Los valores marcados en rojo representan zonas quemadas en el cátodo.

Tabla 5. Resultados de los ensayos. T: temperatura; I: intensidad; t: tiempo; A.D.C: medida en cm .	2;
M.D.C: medida en cm 5; B.D.C: medida en cm 9.	

	CON	DICIO	ONES	RESULTADOS											
					%Ni					Espesor (μm)					
n⁰	T (ºC)	I (A)	t (min)	A.C).C	M.E	D.C	B.C).C	A.C).C	M.E	D.C	B.D	0.C
				valor	error	valor	error	valor	error	valor	error	valor	error	valor	error
1	20	0.2	15	2.31	0.75	7.19	0.92	11	1.93	2.31	0.02	1.2	0.02	0.52	0.01
2	20	5	15	21.11	0.61	9.72	0.11	13.9	0.17	2.06	0.03	39.9	1.05	12.63	0.06
3	60	0.2	15	19.6	0.7	36.7	0.96	44.8	2.73	1.15	0.01	0.35	0.01	0.21	0.01
4	60	5	15	14.8	0.17	17.71	0.26	17.9	0.61	22.01	0.16	10.02	0.08	3.83	0.02
5	20	2.6	5	4.84	0.17	10.2	0.35	15.52	0.42	10.59	0.05	5.05	0.04	2.35	0.02
6	20	2.6	25	9.33	0.07	2.66	0.11	1.65	0.12	36.02	0.42	25.7	0.24	10.52	0.06
7	60	2.6	5	9.73	0.16	15.4	0.24	15.8	0.71	10.28	0.06	4.73	0.03	2.19	0.02
8	60	2.6	25	16	0.14	16.8	0.19	15.01	0.2	41.51	0.8	23.04	0.18	9.59	0.04
9	40	0.2	5	14.31	2.44	14.99	2.5	22.5	2.98	0.7	0.02	0.53	0.01	0.25	0.01
10	40	0.2	25	10.8	0.51	11.71	0.49	14	0.87	3.03	0.02	2.41	0.02	0.98	0.01
11	40	5	5	21.33	0.58	7.41	0.14	9.31	0.01	1.6	0.02	9.76	0.04	3.97	0.01
12	40	5	25	44.61	1.12	9.55	0.05	10.5	0.12	1.82	0.03	66.8	0.08	20.71	0.17
13	40	2.6	15	8.82	0.1	10.7	0.19	10.72	0.39	28.1	0.29	15.13	0.11	5.91	0.04
14	40	2.6	15	7.91	0.13	9.97	0.22	10.09	0.23	27.6	0.37	14.72	0.05	5.84	0.04
15	40	2.6	15	7.81	0.07	9.82	0.09	10.29	0.23	27.03	0.29	14.61	0.07	5.53	0.04

Para poder realizar una comparación visual, se muestra la Figura 13, donde se pueden ver los cátodos correspondientes a cada ensayo.



Figura 13. Cátodos tratados.

Desde un primer momento, se pueden identificar unos patrones claros en las mediciones:

- A medida que la densidad de corriente aumenta, disminuye el porcentaje de níquel y aumenta el espesor.

 Los cátodos presentan regiones quemadas en densidades de corriente altas cuando la intensidad es máxima siempre y cuando la temperatura no es máxima, lo que corresponde una densidad de corriente de 17,6 A/dm² según la figura 9, mostrando en las mediciones de los parámetros de calidad un comportamiento inverso al mencionado en el punto anterior.

4.2. AJUSTE DEL MODELO Y COEFICIENTES DE DETERMINACIÓN

En este apartado, se presentan las ecuaciones que definen el modelo según el formato de la ecuación 1 y se analiza la calidad del ajuste del modelo de diseño Box-Behnken, el cual permite explorar relaciones complejas entre variables de proceso mediante un número reducido de experimentos. Se evaluarán los coeficientes de determinación para determinar qué tan bien el modelo se ajusta a los datos experimentales, proporcionando así una medida crucial de la capacidad predictiva y la validez del modelo.

La ecuación 3 refleja el modelo ajustado que permite predecir el porcentaje de níquel en la zona de alta densidad de corriente. El valor de R² para este modelo es de 93,05%, lo que significa que el modelo explica un altísimo porcentaje de la variabilidad observada en los datos. Esto indica una alta capacidad para predecir la variable de interés utilizando las variables explicativas disponibles. Por otro lado, se ha obtenido R² ajustado, el cual es una medida del coeficiente de determinación que penaliza la inclusión de variables poco significativas en un modelo de regresión, asegurando que solo se consideren aquellas que realmente mejoran la capacidad predictiva del modelo. El valor, de R² ajustado es de 75,55% el cual indica que las variables incluidas en el modelo son significativas.

%Ni (A.D.C) = -1,9 + 1.087 T ($^{\circ}$ C) - 4.97 I (A) - 1.933 t (min) - 0.00826 T ($^{\circ}$ C)*T ($^{\circ}$ C) + 1.646 I (A)*I (A) + 0.0500 t (min)*t (min) - 0.1229 T ($^{\circ}$ C)*I (A) + 0.0023 T ($^{\circ}$ C)*t (min) (3) + 0.2792 I (A)*t (min)

La ecuación 4 presenta la ecuación que predice el porcentaje de níquel en la zona de media densidad de corriente. Sus valores de R² y R² ajustado son 93,95% y 83,07% respectivamente, los cuales indican un buen ajuste.

%Ni (M.D.C) = 11.91 - 0.322 T ($^{\circ}$ C) - 1.03 I (A) + 0.185 t (min) + 0.01001 T ($^{\circ}$ C)*T ($^{\circ}$ C) + 0.634 I (A)*I (A) - 0.0290 t (min)*t (min) - 0.1120 T ($^{\circ}$ C)*I (A) + 0.01117 T ($^{\circ}$ C)*t (4) (min) + 0.0567 I (A)*t (min)

A continuación, la ecuación 5 muestra la variable del porcentaje de níquel en la zona de baja densidad de corriente. La regresión presenta un R² de 93,17% y un R² ajustado de 80,88%, siendo estos valores aceptables también.

%Ni (B.D.C) = 24.6 - 0.464 T ($^{\circ}$ C) - 3.57 I (A) - 0.259 t (min) + 0.01181 T ($^{\circ}$ C) *T ($^{\circ}$ C) + 1.182 I (A) *I (A) - 0.0310 t (min)*t (min) - 0.1552 T ($^{\circ}$ C)*I (A) + 0.0163 T ($^{\circ}$ C)*t (min) (5) + 0.1009 I (A)*t (min)

Por otro lado, la ecuación 6 indica el espesor en la zona de alta densidad de corriente. R^2 y R^2 ajustado se fijan en 84,83 y 57,52% respectivamente. Pese a que el valor de R^2 se mantiene aceptable, R^2 presenta un valor más bajo, lo que apunta a que las zonas quemadas que presentan los cátodos en la zona de A.D.C ha tenido un efecto en el patrón esperado al medir el espesor, produciendo una variabilidad en los datos del modelo y una disminución en el valor de R^2 ajustado.

Espesor (µm) (A.D.C) = $-7.7 - 0.46 \text{ T} (^{\circ}\text{C}) + 16.63 \text{ I} (A) + 1.72 \text{ t} (min) + 0.0027 \text{ T} (^{\circ}\text{C})^{*}\text{T} (^{\circ}\text{C}) - 3.776 \text{ I} (A)^{*}\text{I} (A) - 0.0403 \text{ t} (min)^{*}\text{t} (min) + 0.1098 \text{ T} (^{\circ}\text{C})^{*}\text{I} (A) + 0.0073 \text{ T} (6) (^{\circ}\text{C})^{*}\text{t} (min) - 0.022 \text{ I} (A)^{*}\text{t} (min)$

La ecuación 7 refleja la variable del espesor en la zona de media densidad de corriente. El valor de R² es de 94,98% y el de R² ajustado de 85,95%, lo que reafirma la estabilidad del modelo.

Espesor (µm) (M.D.C) = $-11.5 + 0.946 \text{ T} (^{\circ}\text{C}) + 2.29 \text{ I} (\text{A}) - 1.18 \text{ t} (\text{min}) - 0.00899 \text{ T} (^{\circ}\text{C})^{*}\text{T} (^{\circ}\text{C}) + 0.288 \text{ I} (\text{A})^{*}\text{I} (\text{A}) + 0.0342 \text{ t} (\text{min})^{*}\text{t} (\text{min}) - 0.1513 \text{ T} (^{\circ}\text{C})^{*}\text{I} (\text{A}) - 0.0030 \text{ T} (7) (^{\circ}\text{C})^{*}\text{t} (\text{min}) + 0.575 \text{ I} (\text{A})^{*}\text{t} (\text{min})$

Por último, el espesor en la zona de baja densidad de corriente se puede predecir mediante la ecuación 8. El modelo para esta variable presenta un R² y un R² ajustado de 96,43% y 90,01% respectivamente, que son considerados de nuevo valores satisfactorios.

Espesor (µm) (B.D.C) = $-3.18 + 0.244 \text{ T} (^{\circ}\text{C}) + 1.82 \text{ I} (\text{A}) - 0.371 \text{ t} (\text{min}) - 0.00223$ T ($^{\circ}\text{C}$) *T ($^{\circ}\text{C}$) - 0.100 I (A)*I (A) + 0.01291 t (min)*t (min) - 0.0441 T ($^{\circ}\text{C}$)*I (A) - (8) 0.00094 T ($^{\circ}\text{C}$)*t (min) + 0.1667 I (A)*t (min)

En conclusión, el análisis realizado mediante el diseño Box-Behnken ha permitido ajustar modelos para predecir el porcentaje de níquel y el espesor en diferentes zonas de densidad de corriente. Los valores de R² y R² ajustado obtenidos, en su mayoría superiores al 80%, indican que los modelos presentan una alta capacidad predictiva y un buen ajuste a los datos experimentales. Estos resultados reflejan la eficacia del modelo para capturar las relaciones complejas entre las variables del proceso, aunque algunos ajustes, como en la ecuación del espesor en la zona de alta densidad de corriente, muestran una menor capacidad predictiva debido a la variabilidad en los datos. En general, los modelos proporcionan una herramienta robusta para la predicción y optimización en los procesos estudiados.

4.3. ANÁLISIS DE ANOVA

En un estudio Box-Behnken, las tablas de análisis de varianza (ANOVA) son herramientas esenciales para evaluar la significancia de los factores y sus interacciones. Estas tablas descomponen la variabilidad de los datos y permiten identificar qué variables tienen un impacto significativo en el resultado del experimento. El valor p indica si hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula (usualmente < 0,05). El valor F evalúa si las diferencias entre grupos son significativas en comparación con el error, indicando si el modelo explica adecuadamente las diferencias observadas. Este valor debe ser comparado con el valor F crítico para comprobar si el valor F es mayor y, por tanto, significativo. Por ello, las tablas ANOVA son fundamentales para interpretar y optimizar los procesos investigados en el estudio.

En la Tabla 6, se muestra el ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de A.D.C. El modelo general presenta un valor F de 7,44 y un valor p de 0,02, indicando que el modelo es significativo en su conjunto. La componente lineal tiene un valor F de 9,22 y un valor p de 0,018, lo que sugiere una fuerte significancia en la relación lineal entre las variables. La componente cuadrada, con un valor F de 7,79 y un valor p de 0,025, también resulta significativa, indicando que la relación cuadrática tiene un impacto importante en la variabilidad de los datos. La interacción de dos factores muestra un valor F de 5,30 y un valor p de 0,052, que por poco no alcanza el nivel de significancia convencional de 0,05, sugiriendo que la interacción entre los factores no es determinante.

El modelo se descompone adecuadamente en componentes significativos, con una varianza explicada destacada en las partes lineal y cuadrada. Para finalizar, el modelo presenta un error bajo.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	Valor F crítico
Modelo	9	1345,06	149,45	7,44	0,020	4,78
Lineal	3	555,81	185,27	9,22	0,018	5,41
T (ºC)	1	63,42	63,42	3,16	0,136	6,61
I (A)	1	375,38	375,38	18,69	0,008	6,61
t (min)	1	117,01	117,00	5,83	0,061	6,61
Cuadrado	3	469,63	156,54	7,79	0,025	5,41
T (ºC)*T (ºC)	1	40,27	40,26	2,00	0,216	6,61
I (A)*I (A)	1	331,76	331,75	16,52	0,010	6,61
t (min)*t (min)	1	92,22	92,22	4,59	0,085	6,61
Interacción de 2 factores	3	319,61	106,53	5,30	0,052	5,41
T (ºC)*I (A)	1	139,24	139,24	6,93	0,046	6,61
T (ºC)*t (min)	1	0,81	0,81	0,04	0,848	6,61
I (A)*t (min)	1	179,56	179,56	8,94	0,030	6,61
Error	5	100,42	20,08			
Error puro	2	0,47	0,23			
Total	14	1445,48				

Tabla 6. ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de A.D.C.

En segundo lugar, la Tabla 7, recoge el ANOVA del porcentaje de níquel en la zona de M.D.C. La tabla muestra que el modelo general es significativo, con un valor F de 8,63 y un valor p de 0,014. La componente lineal es altamente significativa (F=16,39, p=0,005), indicando una fuerte relación lineal. La componente cuadrada, con un F de 4,79 y p de 0,062, no alcanza

significancia convencional, sugiriendo que la relación cuadrática es menos relevante. La interacción de dos factores también es marginalmente significativa (F=4,72, p=0,064). En cuanto a la suma de cuadrados y los medios cuadrados del error, estos valores son bajos.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	Valor F crítico
Modelo	9	784,92	87,21	8,63	0,014	4,78
Lineal	3	496,63	165,54	16,39	0,005	5,41
T (ºC)	1	403,97	403,97	39,99	0,001	6,61
I (A)	1	86,00	86,00	8,51	0,033	6,61
t (min)	1	6,65	6,65	0,66	0,454	6,61
Cuadrado	3	145,24	48,41	4,79	0,062	5,41
T (ºC)*T (ºC)	1	59,21	59,21	5,86	0,060	6,61
I (A)*I (A)	1	49,31	49,31	4,88	0,078	6,61
t (min)*t (min)	1	31,11	31,11	3,08	0,140	6,61
Interacción de 2 factores	3	143,04	47,68	4,72	0,064	5,41
T (ºC)*I (A)	1	115,67	115,67	11,45	0,020	6,61
T (ºC)*t (min)	1	19,97	19,97	1,98	0,219	6,61
I (A)*t (min)	1	7,39	7,39	0,73	0,431	6,61
Error	5	50,51	10,10			
Error puro	2	0,44	0,22			
Total	14	835,43				

Tabla 7. ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de M.D.C.

La Tabla 8 contiene los resultados del análisis ANOVA para el porcentaje de níquel en la zona de B.D.C. El modelo general es significativo, con un valor F de 7,58 y un valor p de 0,019, indicando que el modelo es estadísticamente significativo en su conjunto.

Las componentes lineal, cuadrática y de interacción muestran significancia, lo que sugiere que tanto las relaciones lineales como cuadráticas, así como las interacciones entre las variables, tienen un impacto importante en la variabilidad de los datos.

El error del modelo es bajo, con una suma de cuadrados de 86,52 y un error puro de 0,19. Esto refuerza la fiabilidad del ajuste del modelo, indicando que la variabilidad no explicada por el modelo es mínima. El bajo error implica que el modelo tiene una alta capacidad predictiva y es capaz de ajustar bien los datos experimentales, lo que es crucial para la validez del análisis. *Tabla 8. ANOVA del estudio del porcentaje de níquel en la zona de B.D.C.*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	Valor F crítico
Modelo	9	1180,31	131,14	7,58	0,019	4,78
Lineal	3	598,04	199,34	11,52	0,011	5,41
T (ºC)	1	330,82	330,82	19,12	0,007	6,61
I (A)	1	206,96	206,96	11,96	0,018	6,61
t (min)	1	60,25	60,25	3,48	0,121	6,61
Cuadrado	3	294,24	98,08	5,67	0,046	5,41
T (ºC)*T (ºC)	1	82,34	82,33	4,76	0,081	6,61

I (A)*I (A)	1	171,29	171,28	9,90	0,025	6,61
t (min)*t (min)	1	35,49	35,48	2,05	0,212	6,61
Interacción de 2 factores	3	288,03	96,00	5,55	0,048	5,41
T (ºC)*I (A)	1	222,01	222,01	12,83	0,016	6,61
T (ºC)*t (min)	1	42,54	42,54	2,46	0,178	6,61
l (A)*t (min)	1	23,47	23,47	1,36	0,297	6,61
Error	5	86,52	17,30			
Error puro	2	0.19	0.093			
Total	14	1266,83				

La Tabla 9 presenta los resultados del análisis ANOVA para el espesor en A.D.C. El modelo general tiene un valor F de 3,11 y un valor p de 0,112, lo que indica que no es estadísticamente significativo en su conjunto.

Las componentes lineal, cuadrática y de interacción se analizaron en el modelo. La componente cuadrática es significativa con un valor F de 6,76 y un valor p de 0,033, sugiriendo que las relaciones cuadráticas tienen un impacto importante en la variabilidad de los datos. Sin embargo, las componentes lineal y de interacción no alcanzan significancia, con valores p de 0,218 y 0,726 respectivamente, indicando que estas no contribuyen de manera significativa al modelo.

El error del modelo es relativamente bajo, con una suma de cuadrados de 443,57 y un error puro de 0,61, lo que sugiere que la variabilidad no explicada por el modelo es moderada, pero no despreciable. Esto implica que, aunque el modelo tiene ciertas limitaciones, aún puede ser útil para ciertas predicciones, aunque con menor fiabilidad que modelos más ajustados.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	Valor F crítico
Modelo	9	2480,40	275,60	3,11	0,112	4,78
Lineal	3	560,79	186,93	2,11	0,218	5,41
Т (⁰С)	1	71,94	71,94	0,81	0,409	6,61
I (A)	1	51,51	51,51	0,58	0,480	6,61
t (min)	1	437,34	437,34	4,93	0,077	6,61
Cuadrado	3	1798,89	599,63	6,76	0,033	5,41
T (ºC)*T (ºC)	1	4,16	4,16	0,05	0,837	6,61
I (A)*I (A)	1	1746,83	1746,83	19,69	0,007	6,61
t (min)*t (min)	1	59,92	59,92	0,68	0,449	6,61
Interacción de 2 factores	3	120,72	40,24	0,45	0,726	5,41
T (ºC)*I (A)	1	111,20	111,20	1,25	0,314	6,61
T (ºC)*t (min)	1	8,41	8,41	0,09	0,771	6,61
I (A)*t (min)	1	1,11	1,11	0,01	0,915	6,61
Error	5	443,57	88,71			
Error puro	2	0,61	0,30			

Tabla 9. ANOVA del estudio de porcentaje del espesor en la zona de A.D.C.

Total	14	2923,98				
-------	----	---------	--	--	--	--

La Tabla 10 presenta los resultados del análisis ANOVA para el porcentaje del espesor en la zona de M.D.C. El modelo general muestra una significancia global con un valor F de 15,02 y un valor p de 0,004, lo cual indica que el modelo es efectivo para explicar la variabilidad observada en los datos.

Al desglosar las componentes del modelo, se destaca la alta significancia de la componente lineal, evidenciada por un valor F de 35,37 y un valor p de 0,001. Esto sugiere una relación sólida entre las variables independientes (temperatura, intensidad y tiempo) y el espesor del material. En contraste, la componente cuadrática no muestra significancia estadística (p=0,411), indicando que las relaciones cuadráticas no son relevantes para este modelo específico. Sin embargo, la interacción entre dos factores resulta ser significativa con un valor F de 8,52 y un valor p de 0,021, resaltando especialmente la influencia conjunta de la intensidad y el tiempo (p=0,007).

El modelo exhibe un error bajo, evidenciado por una suma de cuadrados del error de 16,05 y un error puro de 0,08. Esto implica que la variabilidad no explicada por el modelo es mínima, consolidando así la robustez del modelo para predecir el espesor en la zona de B.D.C.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	Valor F crítico
Modelo	9	4280,61	475,62	10,52	0,009	4,78
Lineal	3	3198,72	1066,24	23 <i>,</i> 58	0,002	5,41
T (ºC)	1	142,55	142,55	3,15	0,136	6,61
I (A)	1	1859,59	1859,59	41,13	0,001	6,61
t (min)	1	1196,58	1196,58	26,46	0,004	6,61
Cuadrado	3	108,84	36,28	0,80	0,544	5,41
T (ºC)*T (ºC)	1	47,75	47,75	1,06	0,351	6,61
I (A)*I (A)	1	10,16	10,16	0,22	0,655	6,61
t (min)*t (min)	1	43,09	43,09	0,95	0,374	6,61
Interacción de 2 factores	3	973 <i>,</i> 05	324,35	7,17	0,029	5,41
T (ºC)*I (A)	1	210,98	210,98	4,67	0,083	6,61
T (ºC)*t (min)	1	1,42	1,42	0,03	0,866	6,61

Tabla 10. ANOVA del estudio de porcentaje del espesor en la zona de M.D.C.

I (A)*t (min)	1	760,66	760,66	16,82	0,009	6,61
Error	5	226,08	45,22			
Error puro	2	0,14	0,07			
Total	14	4506,69				

La Tabla 11 presenta los resultados del análisis ANOVA para el porcentaje del espesor en la zona de B.D.C. El modelo general muestra una significancia global con un valor F de 15,02 y un valor p de 0,004, indicando que el modelo es efectivo para explicar la variabilidad observada en los datos.

Al examinar las componentes del modelo, se destaca la alta significancia de la componente lineal, evidenciada por un valor F de 35,37 y un valor p de 0,001. Esto sugiere una relación robusta entre las variables independientes (temperatura, intensidad y tiempo) y el espesor del material. En contraste, la componente cuadrática no muestra significancia estadística (p=0,411), indicando que las relaciones cuadráticas no son relevantes para este modelo específico. Sin embargo, la interacción entre dos factores resulta ser significativa con un valor F de 8.52 y un valor p de 0,021, destacando especialmente la influencia conjunta de la intensidad y el tiempo (p=0,007).

El modelo tiene un error bajo, con una suma de cuadrados del error de 16,04 y un error puro de 0,08. Esto implica que la variabilidad no explicada por el modelo es mínima, lo que subraya la robustez del modelo para predecir el espesor en la zona de B.D.C.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	Valor F crítico
Modelo	9	433,79	48,19	15.02	0,004	4,78
Lineal	3	340,57	113,52	35.37	0,001	5,41
T (≌C)	1	12,87	12,87	4.01	0,102	6,61
I (A)	1	191,49	191,49	59.67	0,001	6,61
t (min)	1	136,20	136,20	42.44	0,001	6,61
Cuadrado	3	11,18	3,72	1.16	0,411	5,41
T (≌C)*T (≌C)	1	2,94	2,94	0.92	0,382	6,61
I (A)*I (A)	1	1,22	1,22	0.38	0,564	6,61
t (min)*t (min)	1	6,15	6,15	1.92	0,225	6,61
Interacción de 2 factores	3	82,03	27,34	8.52	0,021	5,41
T (ºC)*I (A)	1	17,89	17,89	5.58	0,065	6,61

Tabla 11. ANOVA del estudio de porcentaje del espesor en la zona de B.D.C.

T (ºC)*t (min)	1	0,14	0,14	0.04	0,842	6,61
I (A)*t (min)	1	64,00	64,00	19.94	0,007	6,61
Error	5	16,04	3,09			
Error puro	2	0,08	0,04			
Total	14	449,84				

4.4. OPTIMIZACIÓN Y CONDICIONES ÓPTIMAS

La Tabla 12 muestra la optimización de las variables de operación y los resultados en las variables de calidad a lo largo de todas las zonas de diferente densidad de corriente percibida. Los valores de porcentaje de níquel se han fijado en un rango de entre 12 y 15, mientras que el espesor depositado se ha fijado entre 7 y 25 μ m según la normativa interna de Hitachi Astemo Buelna S.L.U.

Variable	Lím. Inferior	Lím. Superior	Valor ajustado
T (ºC)	20	60	50,30
I (A)	0,2	5	4,08
t (min)	5	15	15,10
%Ni (A.D.C)	12	15	14,88
%Ni (M.D.C)	12	15	12,02
%Ni (B.D.C)	12	15	12,56
Ε (μm) (A.D.C)	7	25	24,45
E (µm) (M.D.C)	7	25	19,60
E (µm) (B.D.C)	7	25	7,06

Tabla 12. Condiciones de operación para los valores optimizados del proceso.

Puede confirmarse por tanto que el modelo es capaz de predecir las condiciones de operación óptimas que satisfacen las necesidades requeridas. Estas condiciones corresponden a una temperatura de 50,3 °C y una intensidad de corriente de 4,08 A, ambas relativamente cercanas al límite superior de sus respectivos rangos, y un tiempo de 15,1 minutos, siendo un valor intermedio del rango estudiado.

Con ayuda de la Figura 9 se puede saber que las densidades de corriente para una intensidad de 4,08 A se corresponden a las siguientes:

- A.D.C = 14,1 A/dm².
- M.D.C = 5,8 A/dm². B.D.C = 1,4 A/dm².

A pesar de la variabilidad significativa en las densidades de corriente percibidas por el cátodo, el porcentaje de níquel se mantiene dentro del estrecho rango de valores óptimos, lo que denota una fuerte estabilidad del baño. Por otro lado, tal y como era de esperar, el espesor sufre una variabilidad más acusada, pero que igualmente se mantiene dentro de la horquilla de valores deseables, siendo su valor cada vez menor a medida que se disminuye la densidad de corriente. Se puede afirmar por todo ello, se puede afirmar que el baño experimental de zinc-níquel responde de manera estable ante la variabilidad morfológica que pueda presentar cada punto de un cátodo irregular, manteniendo un rendimiento adecuado en términos de estándares de calidad. Esto asegura que el proceso es robusto y fiable, capaz de producir resultados consistentes y de alta calidad bajo las condiciones optimizadas.

4.5. DIAGRAMAS DE PARETO

Los diagramas de Pareto son una herramienta gráfica utilizada para identificar y visualizar las causas más significativas en un conjunto de datos. Basados en el principio de Pareto, que postula que aproximadamente el 80% de los efectos provienen del 20% de las causas, estos diagramas ayudan a priorizar las acciones necesarias para resolver problemas de calidad y mejorar procesos. En un diagrama de Pareto, las barras representan la magnitud de los efectos de diferentes factores o causas, ordenadas de mayor a menor. La línea vertical roja indica el umbral de significancia estadística, permitiendo identificar visualmente qué factores tienen un impacto significativo. La Figura 14 muestra los diagramas de Pareto obtenidos para cada variable medida.



Figura 14. Diagramas de Pareto de las variables medidas de: a) %Ni (A.D.C), b) %Ni (M.D.C), c) %Ni (B.D.C), d) Espesor (A.D.C), e) Espesor (M.D.C), f) Espesor (B.D.C).

Atendiendo a los resultados obtenidos, pueden extraerse una serie de observaciones:

- Se repite un patrón de influencia en las gráficas de media y baja densidad de corriente para ambas variables medidas. Esto puede deberse a comportamientos anómalos o mediciones imprecisas del cátodo debido a las zonas quemadas en zonas de alta densidad de corriente.
- Interacciones notables: las interacciones entre temperatura e intensidad (AB) son fuertemente influyentes en las gráficas de porcentaje de níquel, indicando que la combinación de estos factores debe ser controlada cuidadosamente para optimizar el recubrimiento. Las gráficas de alta densidad de corriente señalan una elevada importancia de la interacción de la intensidad consigo misma (BB).
- Consistencia del impacto de la intensidad: la intensidad (B) es consistentemente significativa en casi todas las gráficas, destacando su papel dominante en ambos

resultados (porcentaje de níquel y espesor). Esto sugiere que ajustar la intensidad es clave para controlar el proceso de deposición.

 Menor Influencia del tiempo: el tiempo (C) tiene una influencia relativamente menor en comparación con la temperatura y la intensidad. Sin embargo, su interacción con la intensidad (BC) sugiere que su efecto no puede ser completamente desestimado.

En resumen, los diagramas de Pareto indican que la intensidad (B) es el factor más crítico en la deposición de níquel y el espesor del recubrimiento, seguido por la temperatura (A). Las interacciones entre las variables son esenciales para entender y optimizar el proceso, con un enfoque particular en las combinaciones de temperatura e intensidad (AB) en el porcentaje de níquel y de la intensidad consigo misma en las zonas de A.D.C.

4.6. GRÁFICAS DE CONTORNO

Las gráficas de contorno son herramientas visuales poderosas para entender la relación entre variables de proceso y las respuestas del sistema. En este análisis, se examinará cómo las variables de operación influyen en el porcentaje de níquel y el espesor del recubrimiento en diferentes zonas de densidad de corriente. Para conformar estas gráficas, se ha fijado la variable menos influyente de cada variable de operación medida determinada por los diagramas de Pareto en el valor óptimo recogido en la Tabla 12 y se ha representado la influencia de las otras dos variables de operación. La Figura 15 muestra las gráficas de contorno del estudio.



Figura 15. Gráficas de contorno de las variables medidas de: a) %Ni (A.D.C), b) %Ni (M.D.C), c) %Ni (B.D.C), d) Espesor (A.D.C), e) Espesor (M.D.C), f) Espesor (B.D.C).

Comenzando con las gráficas de contorno relativas al porcentaje de níquel, se puede apreciar que, en la zona de alta intensidad de corriente, no existe un patrón claro a simple vista. Las zonas intermedias de intensidad y tiempo responden a unos porcentajes de níquel más bajos. Esta falta de claridad en la tendencia del comportamiento de la variable de respuesta puede deberse de nuevo a las zonas quemadas como ya se ha comentado anteriormente en otros apartados. Por otro lado, las zonas de media y baja densidad de corriente sí presentan un comportamiento más fácil de identificar. Ambas gráficas se representan respecto a las mismas variables de operación (I y T) y exhiben sus mínimos en los puntos de intensidades altas y temperaturas bajas y sus máximos en los puntos de intensidades bajas y temperaturas altas. Esta tendencia se corresponde con la esperada según la literatura científica. Es importante también destacar que los rangos de valores óptimos (12-15%) son relativamente estrechos, por lo que un correcto ajuste de las variables de operación del proceso es fundamental para alcanzar los objetivos de calidad.

Por otra parte, se han obtenido las gráficas de contorno del espesor. El espesor en la zona de alta densidad de corriente se ha representado con respecto a la temperatura y el tiempo. La

tendencia en este caso es clara, siendo los mayores tiempos y temperaturas los que favorecen un mayor espesor del recubrimiento. El rango de valores óptimos (7-25 μ m) es amplio, por lo que en esta zona es a priori simple cumplir los requerimientos de espesor. En las zonas de media y baja densidad de corriente, los espesores se han representado con respecto a la intensidad y el tiempo. El espesor en estos casos se incrementa a medida que se incrementan las variables mencionadas. Es oportuno destacar que a medida que la densidad de corriente disminuye, la zona de valores óptimos de espesor se va reduciendo progresivamente, además de presentar unas deposiciones de recubrimiento cada vez de menor espesor general.

En resumen, las gráficas de contorno muestran que el porcentaje de níquel y el espesor del recubrimiento varían significativamente con la intensidad de corriente, la temperatura y el tiempo. Las zonas de media y baja densidad de corriente presentan patrones más definidos y alineados con la literatura científica, mientras que la alta intensidad muestra menos claridad (principalmente al evaluar el %Ni), posiblemente debido a zonas quemadas. Ajustar correctamente las variables operativas es por tanto crucial para lograr los valores óptimos de níquel y espesor en los recubrimientos.

4.7. GRÁFICOS DE RESIDUOS VS VALORES AJUSTADOS

Los gráficos de residuos vs valores ajustados son herramientas fundamentales en el análisis de regresión, ya que permiten evaluar la adecuación de un modelo al mostrar la relación entre los residuos (las diferencias entre los valores observados y los valores ajustados) y los valores ajustados por el modelo. Estos gráficos nos ayudan a identificar posibles problemas en el modelo, como la presencia de patrones en los residuos, heterocedasticidad, y outliers. En este apartado, se analizarán varios gráficos de residuos vs valores ajustados con el fin de evaluar la calidad de los modelos de regresión aplicados y proporcionar recomendaciones sobre posibles mejoras.



Figura 16. Gráficos de residuos vs valores ajustados de las variables medidas de: a) %Ni (A.D.C), b) %Ni (M.D.C), c) %Ni (B.D.C), d) Espesor (A.D.C), e) Espesor (M.D.C), f) Espesor (B.D.C).

Los gráficos de residuos vs valores ajustados muestran en su mayoría una distribución aleatoria alrededor de la línea discontinua horizontal (y = 0), lo cual es un buen indicio de que los modelos de regresión están capturando adecuadamente la relación entre las variables. Esta distribución aleatoria sugiere que no hay patrones sistemáticos sin explicar, lo que es un aspecto positivo. Sin embargo, es importante notar que algunos gráficos tienen una dispersión más amplia en ciertos rangos de valores ajustados, lo que debe ser monitoreado, aunque no parece ser un problema significativo en general.

La homocedasticidad se refiere a la condición en la cual la varianza de los residuos es constante a lo largo de todos los niveles de los valores ajustados. Es un aspecto crucial en los modelos de regresión porque asegura que las inferencias estadísticas, como las pruebas de hipótesis y los intervalos de confianza, sean válidas y precisas. Aunque algunos de los gráficos muestran indicios de heterocedasticidad, donde la varianza de los residuos varía con los valores ajustados, la mayoría presenta una dispersión bastante uniforme. En particular, el gráfico d) y, indica esta variación, lo que puede sugerir heterocedasticidad. Aunque esto puede afectar a la precisión de las inferencias estadísticas, es un área manejable con técnicas como la transformación de datos o el uso de modelos de regresión robustos, asegurando así que los resultados sigan siendo válidos y útiles.

En los gráficos proporcionados, algunos presentan outliers que se desvían significativamente de la línea horizontal. Esto es más evidente en los gráficos d) (donde se han identificado zonas quemadas) y, en menor medida, en e) y f). La presencia de outliers puede indicar puntos de datos que no se ajustan bien al modelo, sin embargo, unos pocos outliers son comunes y no necesariamente comprometen la calidad general del modelo.

El rango de los residuos varía entre los diferentes gráficos, con algunos, como los gráficos b) y f), mostrando un rango estrecho (-2 a 2), lo cual es positivo y sugiere un buen ajuste del modelo. Un rango de residuos más estrecho indica que los valores predichos están muy cerca de los valores observados, lo cual es deseable. En contraste, el gráfico d) muestra un rango más amplio (-10 a 10), lo que puede indicar desafíos en ajustar los datos en ciertas condiciones. Este mayor rango se debe de nuevo a la variabilidad experimentada por las zonas quemadas en los cátodos. A pesar de esto, la mayoría de los modelos muestran un rendimiento sólido y confiable.

En resumen, los gráficos de residuos vs valores ajustados presentan resultados generalmente positivos. La mayoría de los residuos se distribuyen aleatoriamente y con varianzas bastante constantes, lo que sugiere que los modelos están bien ajustados en su mayor parte. A pesar de la presencia de algunos outliers y la indicación de heterocedasticidad puntualmente, estos son problemas manejables. Con técnicas adicionales como la transformación de datos y el uso de modelos robustos, se puede mejorar aún más la precisión y validez de los resultados. Por lo tanto, los gráficos obtenidos son en su mayoría adecuados y confiables.

5. CONCLUSIONES

La corrosión de materiales ferrosos es un problema común en diversas industrias, ya que afecta su rendimiento, durabilidad y genera altos costos. La electrodeposición se presenta como una solución efectiva para combatir la corrosión. Esta actividad se lleva a cabo en la planta de Hitachi Astemo Buelna, S.L.U. mediante el uso de baños electrolíticos de zinc-níquel (Zn-Ni). Este estudio, en colaboración con una empresa externa de galvanoplastia, evalúa un nuevo baño electrolítico de Zn-Ni que mejora las propiedades del recubrimiento, con vistas a su implementación futura.

La metodología utilizada para alcanzar los objetivos del trabajo constó de varias fases. Primero, se diseñaron experimentos utilizando el modelo Box-Behnken, que permite predecir resultados dentro de un rango de operación. Luego, se realizaron los experimentos de electrodeposición en una celda Hull, evaluando el recubrimiento del cátodo según el porcentaje de níquel y el espesor. Finalmente, se realizó un análisis estadístico del modelo para determinar la influencia de las variables y su fiabilidad, lo que permitió extraer las siguientes conclusiones:

- El modelo se presenta robusto y confiable de forma general. Pese a ello, se ha detectado un ligero desajuste en las zonas quemadas presenciadas en los puntos de alta intensidad de corriente a partir de 17,6 A/dm².
- Exceptuando las zonas quemadas (donde el patrón sería inverso), se ha detectado que a medida que la densidad de corriente aumenta, disminuye el porcentaje de níquel y aumenta el espesor. Las zonas de media y baja densidad de corriente presentan patrones más definidos y alineados con la literatura científica, mientras que la alta intensidad muestra menos claridad debido a las zonas quemadas.
- Ha sido posible encontrar unas condiciones de operación que optimicen las variables de calidad estudiadas manteniéndolas dentro de los rangos deseados. Estas condiciones se refieren a una temperatura de 50,3 °C, una intensidad de 4,08 A y un tiempo de 15,1 min. Por otro lado, el valor máximo de densidad de corriente que recibiría el cátodo a lo largo de toda su superficie para la intensidad mencionada es de 14,1 A/dm², por lo que no habría riesgo de que apareciesen zonas quemadas.
- Las variables más influyentes a la hora de determinar el %Ni son la temperatura y la intensidad, considerándose el tiempo una variable no significativa en este caso.
- En el caso del espesor, la intensidad y el tiempo se han postulado como las variables de operación más influyentes, teniendo la temperatura un papel no significativo.
- La implementación del nuevo baño de ZnNi, además de ser técnicamente viable tal y como se ha podido comprobar, también resulta más sostenible medioambientalmente que el baño utilizado actualmente en la planta, ya que no contiene productos con amonio ni el ácido bórico, altamente peligrosos y contaminantes.

En trabajos futuros sería valioso estudiar cómo variables como el pH, la agitación y la concentración de componentes del baño influyen en el proceso de electrodeposición. Además, es necesario evaluar la viabilidad económica de implementar el nuevo proceso en la planta de Hitachi Astemo Buelna S.L.U., considerando aspectos como el consumo energético, costos de compuestos, mantenimiento y gestión de residuos. También se propone investigar formas de reutilizar residuos del proceso y realizar un análisis de ciclo de vida comparando el nuevo baño con el actual para asegurar su sostenibilidad.

6. CONCLUSIONS

Corrosion of ferrous materials is a common problem in various industries, as it affects their performance, durability and generates high costs. Electroplating is presented as an effective solution to combat corrosion. This activity is carried out at the Hitachi Astemo Buelna, S.L.U. plant using zinc-nickel (Zn-Ni) electrolytic baths. This study, in collaboration with an external electroplating company, evaluates a new Zn-Ni electrolytic bath that improves the properties of the coating, with a view to its future implementation.

The methodology used to achieve the objectives of the work consisted of several phases. First, experiments were designed using the Box-Behnken model, which allows predicting results within an operating range. Then, the electrodeposition experiments were carried out in a Hull cell, evaluating the cathode coating according to the percentage of nickel and thickness. Finally, a statistical analysis of the model was carried out to determine the influence of the variables and their reliability, which allowed the following conclusions to be drawn:

- The model is generally robust and reliable. However, a slight mismatch has been detected in the burnt areas seen at points of high current intensity starting from 17.6 A/dm2.
- Except for the burnt areas (where the pattern would be inverse), it has been detected that as the current density increases, the percentage of nickel decreases and the thickness increases. The areas of medium and low current density present more defined patterns and aligned with the scientific literature, while the high intensity shows less clarity due to the burnt areas.
- It has been possible to find operating conditions that optimize the quality variables studied, keeping them within the desired ranges. These conditions refer to a temperature of 50.3 °C, an intensity of 4.08 A and a time of 15.1 min. On the other hand, the maximum current density value that the cathode would receive over its entire surface for the mentioned intensity is 14.1 A/dm2, so there would be no risk of burnt areas appearing.
- The most influential variables when determining the %Ni are temperature and intensity, with time being considered a non-significant variable in this case.
- In the case of thickness, intensity and time have been postulated as the most influential operating variables, with temperature having a non-significant role.
- The implementation of the new ZnNi bath, in addition to being technically feasible as has been proven, is also more environmentally sustainable than the bath currently used in the plant, since it does not contain products with ammonium or boric acid, which are highly dangerous and polluting.

In future work it would be valuable to study how variables such as pH, agitation and concentration of bath components influence the electrodeposition process. In addition, it is necessary to assess the economic viability of implementing the new process at the Hitachi Astemo Buelna S.L.U. plant, considering aspects such as energy consumption, compound costs, maintenance and waste management. It is also proposed to investigate ways of reusing process waste and to carry out a life cycle analysis comparing the new bath with the current one to ensure its sustainability.

7. BIBLIOGRAFÍA

- A. R. A. Aziz, S. A. Aziz. (2018). "Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Kenaf-Epoxy as Noise Absorber.". IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 454, 012001. DOI: 10.1088/1757-899X/454/1/012001
- Abbott, A. P., Ballantyne, A., Harris, R. C., Juma, J. A., & Ryder, K. S. (2017). Recubrimientos Metálicos Brillantes de Electrolitos Sostenibles: El Efecto de los Aditivos Moleculares en la Electrodeposición de Níquel desde un Solvente Eutéctico Profundo. Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 3219-3231. DOI: 10.1039/C6CP08720E.
- Ando, S. (2016) 'Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloys Produced from Sulfate Solutions at High Current Densities', Materials Transactions, Vol. 57, No. 11, pp. 1908-1914. The Japan Institute of Metals and Materials. Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, Chiba 260-0835, Japan. Disponible en: <u>https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016253</u>.

- Barceló, G., García, E., Sarret, M., Müller, C., & Pregonas, J. (1998) 'Characterization of zincnickel alloys obtained from an industrial chloride bath', Journal of Applied Electrochemistry, 28(10), pp. 1113–1120. Disponible en: https://link.springer.com/article/10.1023/A:1003461109203
- Bhat, R.S., Munjunatha, K.B., Bhat, S.I., Venkatakrishna, K., & Hegde, A.C. (2022)
 'Electrochemical Studies of Zn-Ni-Fe Alloy Coatings for Better Corrosion Resistance Applications', Journal of Materials Engineering and Performance, 31, pp. 6819–6826.
 Disponible en: https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-022-06700-z
- Di Bari, G.A. (2010) 'Electrodeposition of Nickel', in Schlesinger, M. and Paunovic, M. (eds.) Modern Electroplating, Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Fashu, S. & Khan, R. (2017) 'Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni (-X) alloys for corrosion protection of steel', International Journal of Electrochemical Science, 12, pp. 2026–2041. Disponible en: <u>https://www.mdpi.com/2075-4701/12/1/96</u>
- Hao, J., Fang, X., Zhou, Y., Wang, J., Guo, F., Li, F., & Peng, X. (2021). Development and optimization of solid lipid nanoparticle formulation for ophthalmic delivery ofchloramphenicol using a Box-Behnken design. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3084315/
- International Zinc Association (2024) How the zinc protects. Disponible en: <u>https://www.zinc.org/</u> (Acceso: 16/04/2024).
- Klekotka, M., Zielińska, K., Stankiewicz, A., & Kuciej, M. (2020) 'Tribological and Anticorrosion Performance of Electroplated Zinc Based Nanocomposite Coatings', Coatings, 10(6), pp. 594. Disponible en: <u>https://www.mdpi.com/2079-6412/10/6/594</u>
- Lotfi, N., Aliofkhazraei, M., Rahmani, H., & Barati Darband, Gh. (2018) 'Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites', Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 54(6), pp. 1102–1140. Disponible en: <u>https://link.springer.com/article/10.1134/S2070205118060187</u>
- Mahmud, Z. (2016) 'Revisión Teórica de aleaciones obtenidas por electrodeposición de Zn con elementos del grupo del Fe: Zinc Níquel (ZnNi), Zinc Hierro (ZnFe), Zinc Cobalto (ZnCo) y Níquel Electroless', Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Disponible en:
 http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00002.pdf.
- Maniam, K.K. & Paul, S. (2020) 'Progress in Electrodeposition of Zinc and Zinc Nickel Alloys
- Using Ionic Liquids', Journal of The Electrochemical Society, 167(13), pp. 133513. Disponible en: <u>https://www.mdpi.com/2076-3417/10/15/5321</u>
- Maniam, K.K. & Paul, S. (2021) 'Corrosion Performance of Electrodeposited Zinc and Zinc-Alloy Coatings in Marine Environment', Corrosion Materials Degradation, 2, pp. 163–189. DOI: 10.3390/cmd2020010.

- Miyake, M., Kubo, Y., Hirato, T. (2013). 'Hull cell tests for evaluating the effects of polyethylene amines as brighteners in the electrodeposition of aluminum from dimethylsulfone-AlCl3 baths', Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan. Disponible en: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.046</u>
- Nickel Institute. "Study of Corrosion-Resistant Zinc-Nickel Electroplating." Nickel Institute. Disponible <u>https://nickelinstitute.org/media/1822/studyofcorrosion_resistantzinc_nickelelectroplati</u> <u>ng_10036_.pdf</u> (Acceso: 23/05/2024).
- Pop, A.B., Iepure, G., Titu, A.M., & Ravai-Nagy, S. (2023) 'Characterization and Corrosion Behavior of Zinc Coatings for Two Anti-Corrosive Protections: A Detailed Study', Coatings, 13(8), pp. 1460. Disponible en: <u>https://www.mdpi.com/2079-6412/13/8/1460</u>
- Praveen Kumar, C. M., Lakshmikanthan, A., Gowdru Chandrashekarappa, M. P., Pimenov, D.
 Y., & Giasin, K. (2021). Electrodeposition Based Preparation of Zn–Ni Alloy and Zn–Ni–WC
 Nano-Composite Coatings for Corrosion-Resistant Applications. Coatings, 11(6), 712. https://doi.org/10.3390/coatings11060712
- UNE (2017) 'Recubrimientos metálicos. Recubrimientos electrolíticos de cinc y de aleaciones de cinc sobre hierro o acero con tratamiento suplementario sin Cr (VI)', Norma UNE-EN ISO 19598:2017, 1ª ed. Madrid: Asociación Española de Normalización. Disponible en: https://www.en.aenor.com/ layouts/15/r.aspx?c=N0058095 (Acceso: 07/05/2024)
- UNE (2022) 'Recubrimientos metálicos y otros recubrimientos inorgánicos. Tratamiento superficial, recubrimientos metálicos y otros recubrimientos inorgánicos. Vocabulario', Norma UNE-EN ISO 2080:2022, 1ª ed. Madrid: Asociación Española de Normalización. Disponible en: <u>https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-2080-2022-n0070551</u> (Acceso: 07/05/2024).
- Wanotayan, T., Kantichaimongkol, P., Chobaomsup, V., Sattawitchayapit, S., Schmid, K., Metzner, M., Chookajorn, T., Boonyongmaneerat, Y. (2020) 'Effects of Chemical Compositions on Plating Characteristics of Alkaline Non-Cyanide Electrogalvanized Coatings', Nanomaterials, 10(11), 2101. Disponible en: DOI: 10.3390/nano10112101