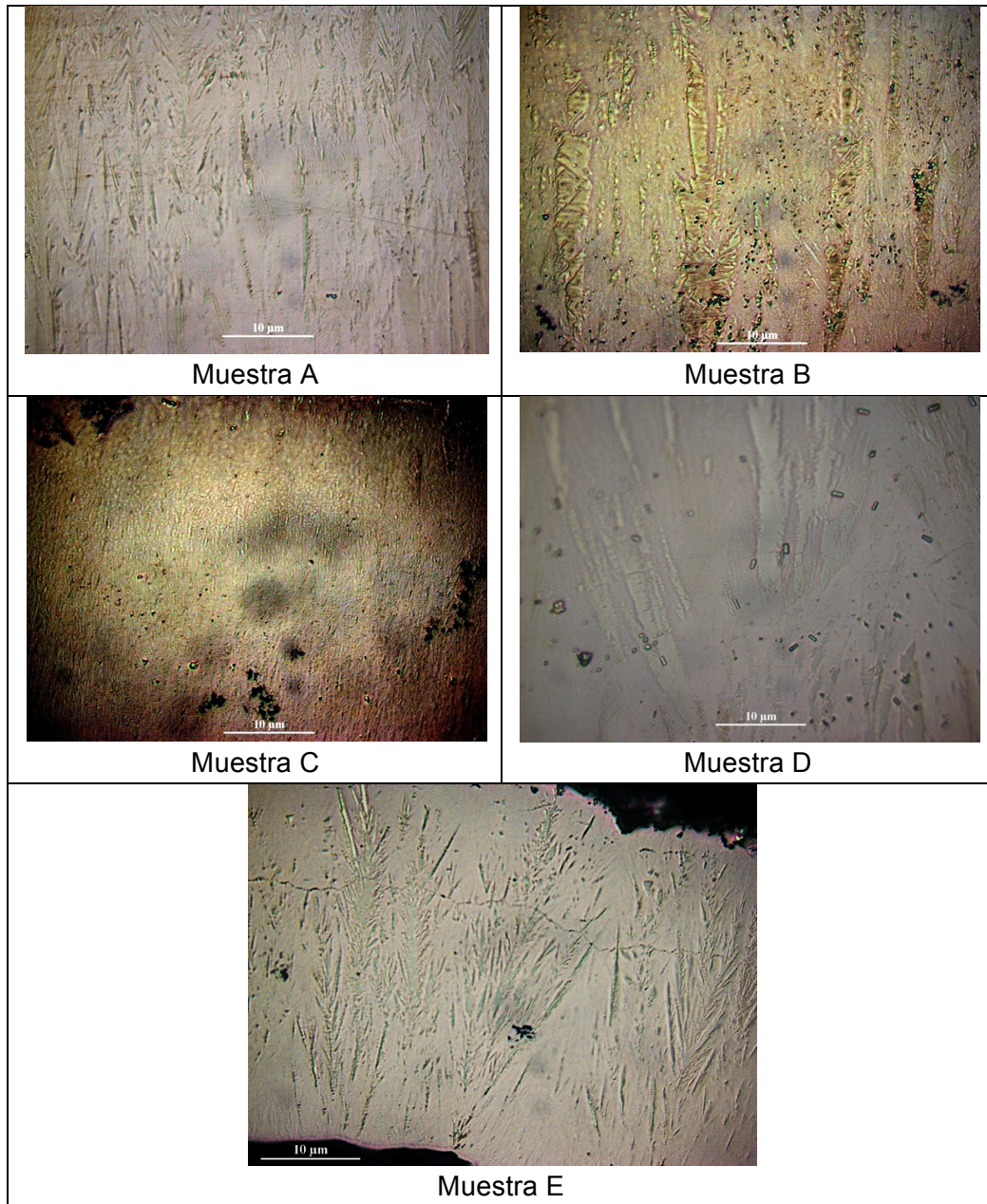


5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A seguir serán presentados los resultados de microestructura, diámetro promedio de grano, tensiones residuales y dureza para cada uno de los tipos de muestras estudiados.

En la microestructura mostrada en la Figura 32 se puede apreciar claramente los grandes cambios de esta con la variación del ciclo de trabajo.

Figura 32. Imágenes de las microestructuras de las micropiezas depositadas según las condiciones de la tabla 2



En esta figura se ve claramente que no sólo hay variaciones en el tamaño de los granos en cada una de las microestructuras, sino, también hay un gran cambio en la geometría del grano. La microestructura de las muestras A y E se presenta una microestructura claramente dendrítica; mientras que en las microestructuras de las muestras B y D su forma predominante es de tipo columnar con una leve tendencia a formar dendritas. La microestructura de la muestra C también es de tipo columnar pero de grano muy fino.

Por lo mencionado anteriormente debe haber ciertas consideraciones en la medida del diámetro promedio para así poder relacionar, mediante la ecuación (8), los resultados con las microdurezas medidas en cada una de las muestras. De tal manera que para las muestras que presentaron una microestructura dendrítica se concentrará mas en el tamaño de las dendritas que en el gran tamaño de alguno granos. Esto es debido a que lo que nos interesa de la microestructura es la cantidad del borde de grano y no su área para poderlo compara con la dureza del material. También hay que considerar que tanto en las dendritas como en las columnas se puede considerar una aproximación a una elipse en vez de un círculo de tal manera que el diámetro promedio es $\bar{d} = \sqrt{\frac{1}{2}(d_h^2 + d_v^2)}$, donde d_h es el diámetro horizontal y d_v es el diámetro vertical.

El la Figura 33 como en la tabla 4 se puede apreciar como hay un leve cambio en el tamaño de grano hasta un ciclo de trabajo del 50%, pero debido a que el tamaño de grano es inverzamente proporcional a la dureza del material estos pequeños cambios dan grandes cambios en la dureza de material.

Figura 33. Gráfica de diámetro promedio de grano residuales vs ciclo de trabajo

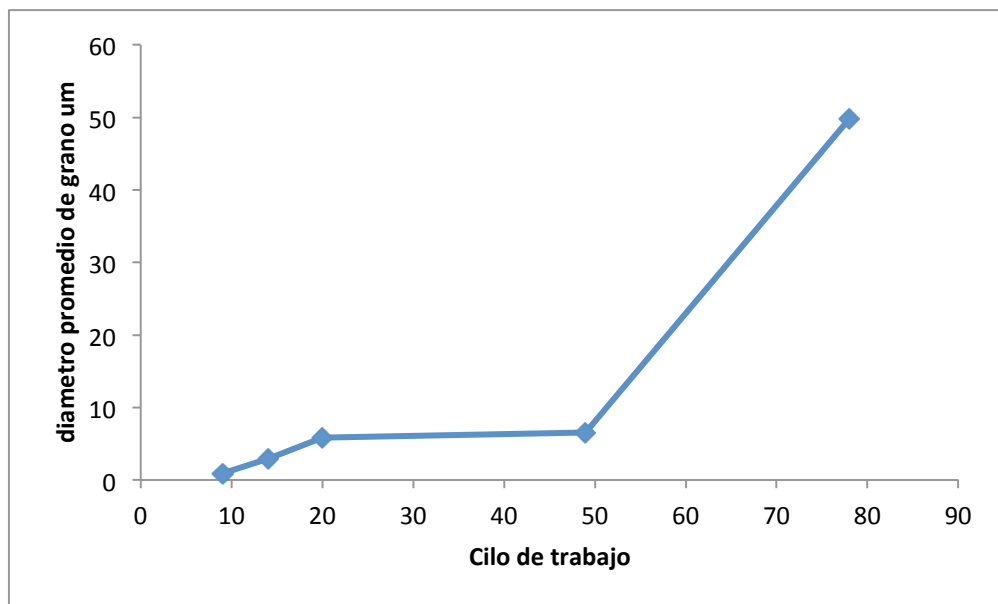


Tabla 4. Valores del diámetro promedio de grano para cada uno de los tipos de muestras

Frecuencia Hz	Ciclo de trabajo %	Diámetro promedio de grano (um)	Numero de muestra
19	20	5,87	A
55	49	6,56	B
86	9	0,92	C
37	78	49,81	D
1	14	2,95	E

Por otro lado si tenemos en cuenta los datos obtenidos en la tabla 4, además de trabajar con el valor de $i_{AV} = 40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y por tanto un valor de β de 0,1675, se puede obtener las constantes de la ecuación (8), cuyos resultados se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Valores de la regresión lineal para la gráfica de ciclo de trabajo contra diámetro promedio de grano

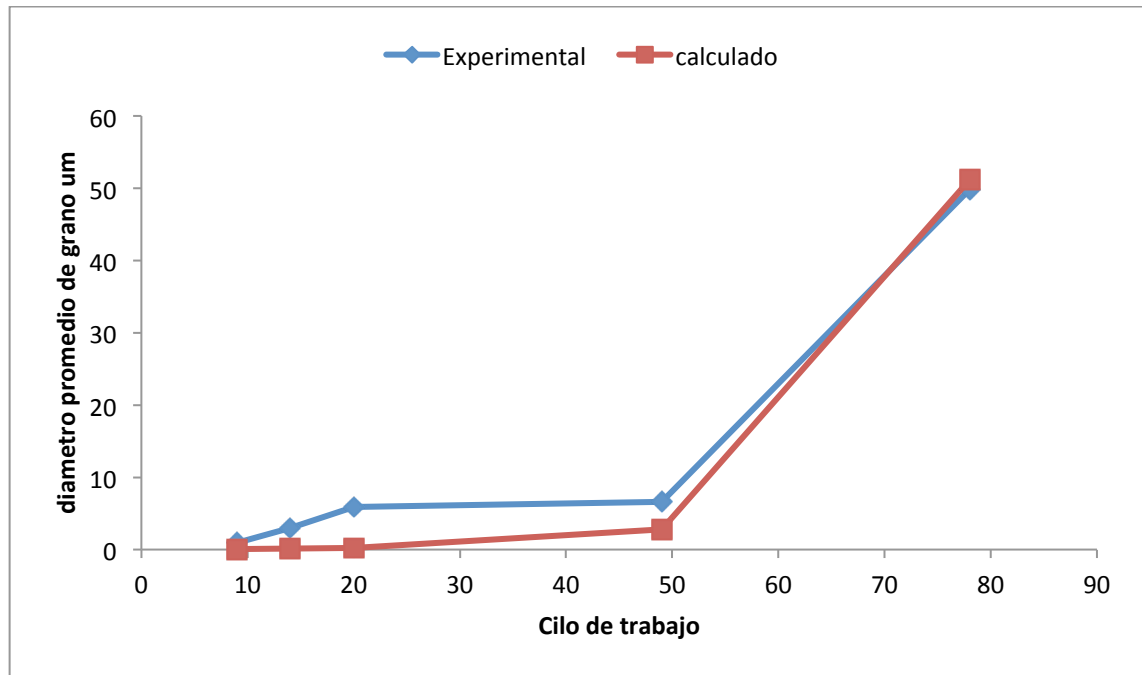
Coeficiente del término independiente	
0,2657	
Error estándar del coeficiente	
0,0128	
Coeficiente de Determinación R^2	Error estándar de la correlación
0,990716157	2,441746284
Estadístico F	Grados de libertad
426,8560512	4
Valor por tanteo de k_2'	
65	

Con lo resultado de la anterior tabla la ecuación (8) queda de la siguiente manera

$$\bar{d} = 0,2657 \sqrt[3]{e^{\left(\frac{-65}{[\ln(0,1675 \cdot ct)]^2}\right)}} \quad (12)$$

En la Figura 34 se puede ver como son las curvas experimental y calculada (tomando en cuenta la ecuación (12)). Se puede observar como hay cierta similitud en las dos curvas gracias a que el factor de correlación R^2 tiene un valor de 0,9907. Por tanto se puede aceptar que la ecuación (12) es un modelo empírico que se aproxima a cómo se relaciona el ciclo de trabajo con respecto al diámetro promedio de grano.

Figura 34. Gráfica comparativa de diámetro promedio de grano residuales vs ciclo de trabajo



En la Figura 35 y 34 se puede apreciar la mediciones de las de las tensiones residuales. Observándose claramente como hay una evidente relación entre la frecuencia y las tensiones residuales, donde a medida que yo aumento la frecuencia las tensiones residuales aumentan a un ritmo desacelerado, notándose un gran cambio cuando la frecuencia esta por encima de los 50 Hz.

Figura 35. Gráficas de las tensiones residuales en los diferentes tipos de muestra

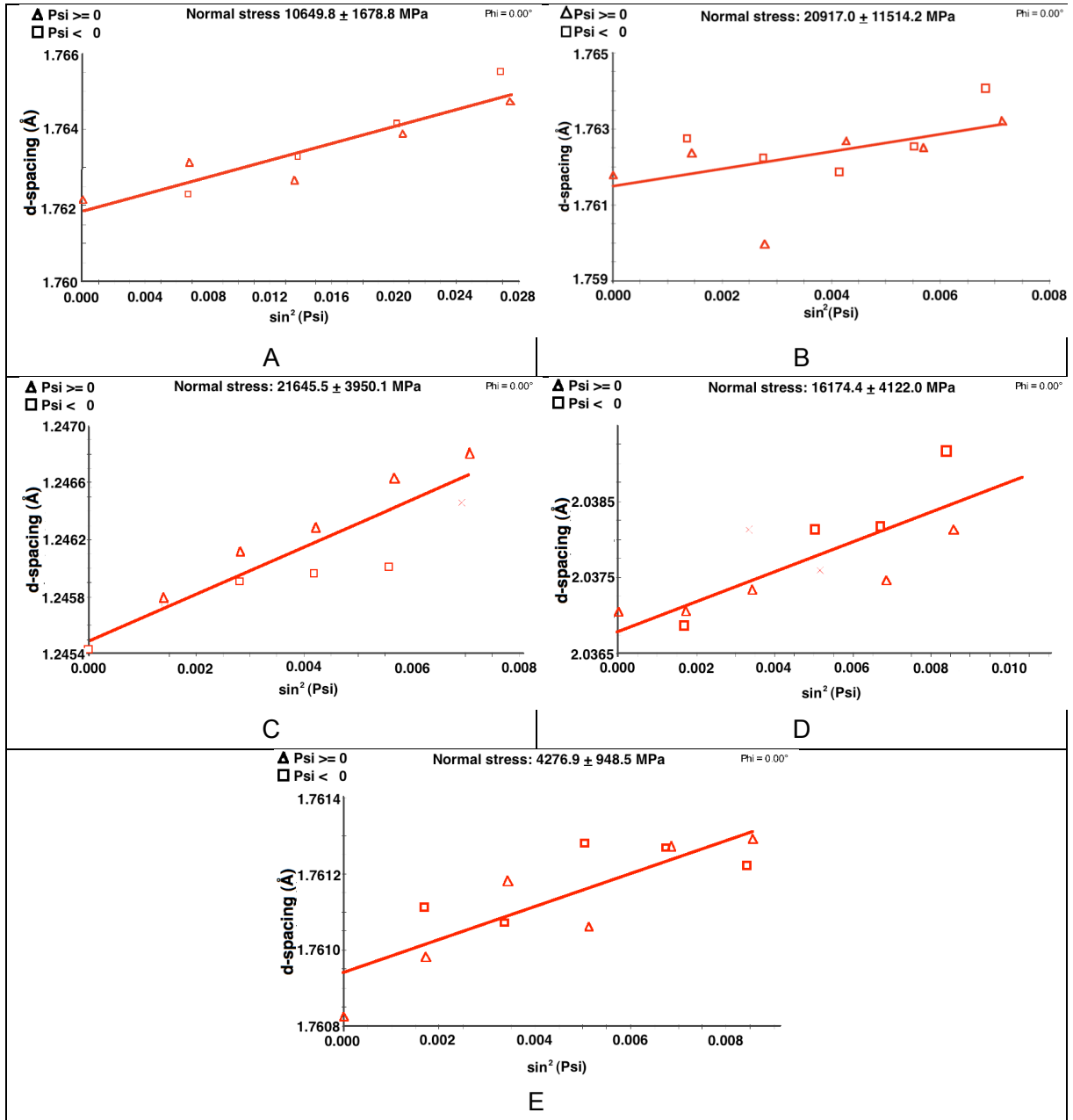
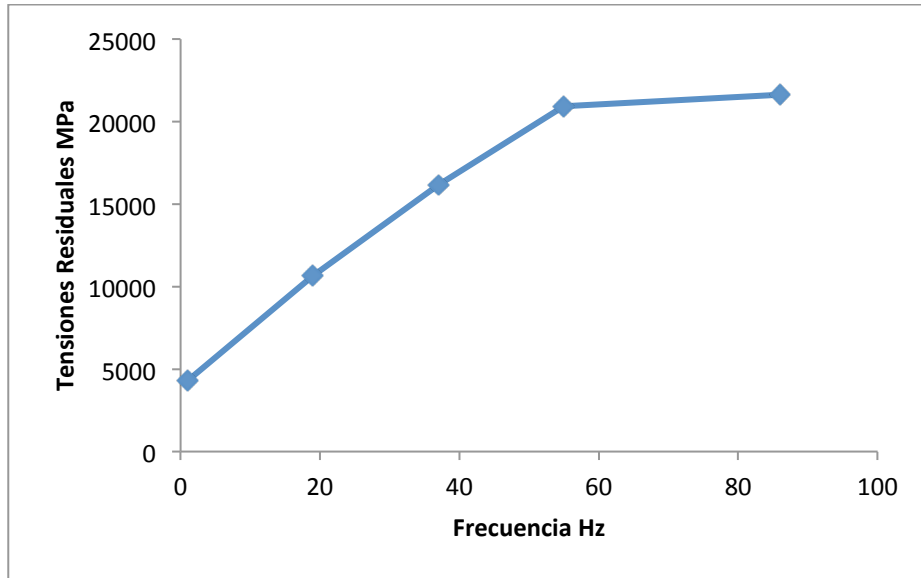


Figura 36. Gráfica de las tensiones residuales en función de la frecuencia.



También se puede observar que en la Figura 36y Figura 10 (a) puede haber una la relación de la frecuencia y las tensiones residuales pueden tener la siguiente forma de la ecuación (12):

$$TR = Ae^{(-\gamma \cdot fr)} + C \quad (13)$$

Donde TR es la tensión residual, fr la frecuencia y A, C y γ constantes, de las cuales A y C se puede hallar por regresión lineal y γ mediante tanteo, tomando como variable independiente $e^{-\gamma \cdot fr}$ y no fr. En la tabla 6 se puede ver los resultados de tal regresión lineal.

Tabla 6. Valores de la regresión lineal para la gráfica de frecuencia contra Tensión residual

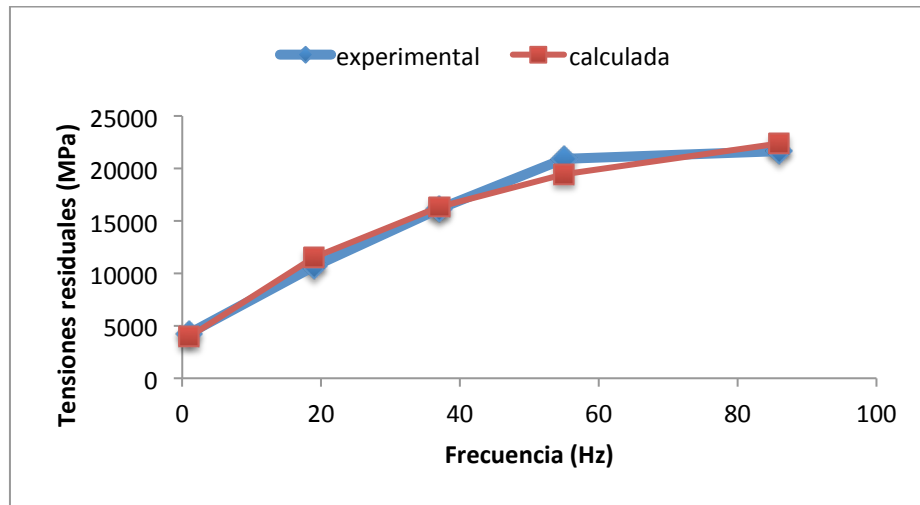
Coefficiente del término independiente	Coefficiente del término independiente
-21488,35	24887,81
Error estándar del coeficiente	Error estándar de la constante
1624,42	911,04
Coefficiente de Determinación R^2	Error estándar de la correlación
0,983144857	1096,822161
Estadístico F	Grados de libertad
174,9872213	3
Valor por tanteo de \square	
0,025	

Por tanto la si se remplaza los valores obtenidos de la tabla 6 en la ecuación (13) quedaría de la siguiente manera:

$$TR = -21844,32e^{(-0,025 \cdot fr)} + 24887,81 \quad (14)$$

En la Figura 37 se puede ver como son las curvas experimental y calculada (tomando en cuenta la ecuación (14)). Aquí se puede observar como hay cierta similitud en las dos curvas gracias a que el factor de correlación R^2 tiene un valor de 0,983. Por tanto se puede aceptar que la ecuación (14) es un modelo empírico que se aproxima a cómo se relaciona la frecuencia y las tensiones residuales.

Figura 37. Gráficas comparativa experimental y calculada de las tensiones residuales en función de la frecuencia



Como se menciona anteriormente en la ecuación (10) la constante B está relacionada con las tensiones residuales y tomando en cuenta los resultados hallados anteriormente con respecto a estas, demostrando su dependencia con la frecuencia y no con el ciclo de trabajo, se puede reemplazar la constante B por la ecuación (13) multiplicada por una constante D que relaciona las tensiones residuales con las durezas.

$$Hv = C' + A'e^{(-\gamma \cdot fr)} + k_1'' \sqrt[6]{e^{\left(\frac{-k_2'}{[\ln(\beta \cdot ct)]^2}\right)}} \quad (15)$$

Donde $C' = C \cdot D$ y $A' = A \cdot D$. Esto solo es válido, si y solo si, las variables de frecuencia y ciclo de trabajo son linealmente independientes entre sí. Además, los resultados del diámetro promedio de la microestructura y de tensiones residuales son también linealmente independientes entre sí.

Por último Los resultados de las mediciones de microdureza están expuestos en la siguiente tabla, donde se puede apreciar como es la variación de la micro dureza según la frecuencia y el ciclo de trabajo.

Tabla 7. Valores de dureza promedio para cada uno de los tipos de muestras

Frecuencia Hz	Ciclo de trabajo %	Dureza promedio HV	Numero de muestra
19	20	343,89	A
55	49	329,08	B
86	9	454,65	C
37	78	307,60	D
1	14	324,78	E

Luego para poder estimar como varia la dureza según el ciclo de trabajo y la frecuencia mediante regresión lineal múltiple se debe utilizar la ecuación (x) la cual muestra como varia la dureza en función de la frecuencia y el ciclo de trabajo. Para ello se debe aplicar una transformación exponencial a los valores de frecuencia y una transformación logarítmica del ciclo de trabajo esto se puede ver más claramente en la tabla 8:

Tabla 8: Valores de dureza promedio para cada uno de los tipos de muestras con sus respectivas transformaciones

$\exp(-\gamma \cdot frecuencia)$	$\left(\exp\left(-k_2 \cdot [-\ln(ct \cdot \beta)]^{-2}\right)\right)^{1/6}$	Dureza promedio HV	Numero de muestra
0,576373149	0,211538995	343,89	A
0,202908529	0,056904132	329,08	B
0,082578989	0,361228777	454,65	C
0,341981034	0,013227923	307,60	D
0,971416464	0,280237981	324,78	E

Cuyos resultados de la regresión lineal múltiple son los siguientes:

Tabla 9: Valores de la regresión lineal múltiple

Coefficiente que acompaña el segundo termino relacionado con el ciclo de trabajo	Coefficiente que acompaña el primer termino relacionado con la frecuencia	Coefficiente del término independiente
349,09	-112,57	336,05
Error estándar de cada uno de los coeficientes de las Variables Independientes		Error estándar de la constante
17,04	7,11	4,53
Coefficiente de Determinación R ²		Error estándar de la correlación

0,996489911	4,928477296
Estadístico F	Grados de libertad
283,8930889	2
Valor por tanteo de k_2'	Valor por tanteo de \square
107,5	0,0295

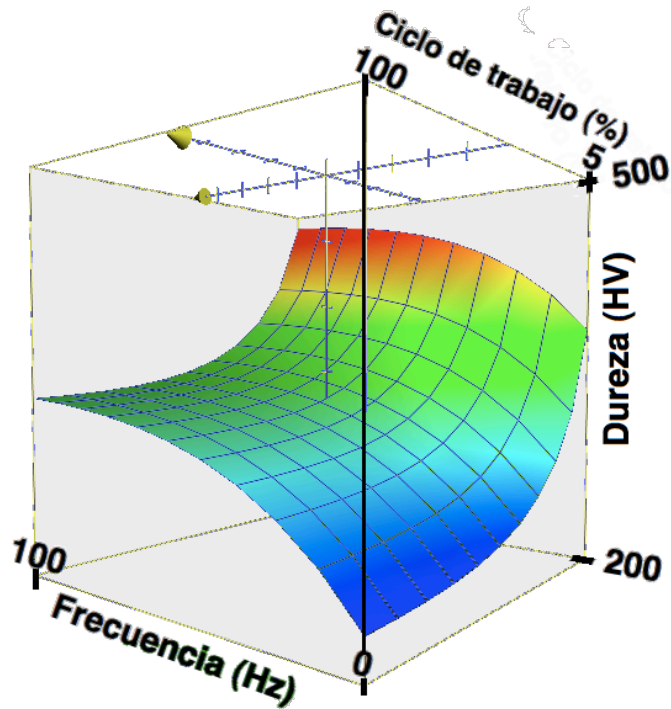
De tal manera que la ecuación para la dureza queda de la siguiente manera:

$$Hv = 336,05 - 112,57 e^{(-0,0295 \cdot fr)} + 349,09 \sqrt[6]{e^{\left(\frac{-107,5}{[\ln(0,1675 \cdot ct)]^2}\right)}} \quad (16)$$

Donde la dureza se expresa en Hv (dureza Vickers), fr es la frecuencia en Hz y ct es el ciclo de trabajo expresado en porcentaje.

Para apreciar más el comportamiento de la ecuación (16) es adecuado generar una gráfica en 3D de dos variables independientes (frecuencia y ciclo de trabajo) y una dependiente (dureza), como se puede apreciar en la Figura 38. Donde se observa claramente como la máxima dureza se presenta a altas frecuencias y ciclos de trabajo (zona roja) y la mas baja dureza se presenta a bajas frecuencias y ciclos de trabajo (zona azul). Por otro lado, se pude ver la mayor influencia de las variaciones del ciclo de trabajo que las variaciones de frecuencia para determinar la dureza del material y como se comprobó anteriormente que la microestructura practicante depende del ciclo de trabajo y las tensiones residuales dependen del la frecuencia, se pude deducir que la microestructura de las micropiezas influyen en mayor medida que las tensiones residuales en las durezas de las micropiezas de níquel.

Figura 38. Gráfico de la Dureza contra la frecuencia y el ciclo de trabajo según la ecuación (16)



También hay que tener en cuenta el valor de γ tanto para la ecuación (14) como (16) son muy parecidos, lo cual valida aun mas los modelos ya que es la misma constante pero obtenida por caminos distintos. Pero hay un problema con la constante k_2 , ya que hay una buena diferencia entre la hallada en la ecuación (12) y la ecuación (16). Esto puede deberse al error en la medición de la microestructura la cual no presento un método preciso y estandarizado para medirla, esto debido a que los métodos estandarizados no servían para este tipo de microestructura, si lo que se quería medir era el diámetro promedio de grano

Comparando los resultados anteriores con los obtenidos por Devaraj[15] y Hoyos [14], se observa un incremento de la dureza debido principalmente al tamaño de los moldes, ya que estos son de un tamaño muy reducido (área de 0.19 mm^2) comparada con el área de las muestras trabajadas por Devaraj[15](de algunos cm^2). Todo esto hace que la concentración de líneas de campo en los moldes sea mayor, pudiendo generar un incremento en la dureza de los depósitos de níquel.

6. CONCLUSIONES

- La dureza y la microestructura de piezas electroformadas con níquel se pueden modificar mediante el control de la frecuencia y el ciclo de trabajo.
- Por los resultados obtenidos y los estudios anteriores hechos por Petrovic[9], Hansung[10], Rashidi[11] y Kang[13] se puede concluir que el tamaño de grano de las micropiezas de níquel depende exclusivamente del ciclo de trabajo y no de la frecuencia
- Los resultados hallados con las mediciones de tensiones residuales mostraron que estas solo dependen de la frecuencia y no del ciclo de trabajo
- En Devaraj[15] la dureza disminuye con la frecuencia, mientras que, bajo las mismas condiciones, en esta tesis al igual que en Hoyos [14] ocurre lo contrario, la dureza aumenta con la frecuencia.
- El valor de γ hallado tanto por los resultados de tensiones residuales como por los de dureza son muy parecidos, lo cual valida aun más los modelos empíricos ya que es la misma constante pero obtenida por diferentes caminos.
- Hay un problema con la constante k_2 , debido a la gran diferencia entre la hallada con los resultados de tensiones residuales y la hallada con los resultados de dureza. Esto puede deberse a la imprecisión en la medición de la microestructura la cual no presento un método estandarizado para medirla, ya que los métodos estandarizados no servían para este tipo de microestructura, si lo que se quería hallar era el diámetro promedio de grano.
- Estos resultados pueden ayudar a la utilización de este método de electroformado para micropiezas con fines tribológico, con el fin de mejorar el rendimientos de diferentes dispositivos.
- Este método de microfabricación da posibilidades interesantes para la fabricación de FGM (Functionally Gradient Materials) en donde se podrá variar controladamente la microestructura de las micropiezas cambiando la frecuencia y el ciclo de trabajo a medida que va aumentando es el espesor del depósito.

7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- La calidad del baño electrolítico es de vital importancia para los resultados de la investigación, ya que si hay presente contaminantes puede generar serios problemas en la deposición.
- Es recomendable ensayar otras resinas fotosensibles tales como el KMPR, ya que la resina SU8 presenta serios problemas en el proceso de revelado al tratar de remover pequeños pedazos de resina dentro los moldes ya creados. Este problema se solucionó sometiendo los moldes en ultrasonido, pero esto puede generar desprendimiento de la resina curada de los moldes.
- Es importante tener limpio y libre de impurezas el sustrato antes de generar el molde en él, para generar una buena adherencia de la resina fotosensible en el proceso de la generación del molde.
- También es importante la limpieza del sustrato para la adherencia del depósito en el proceso de electroformado.
- Se aconseja aplicar este procedimiento en un futuro proyecto para pruebas de desgaste abrasivo y corrosión. Para determinar cuales piezas ofrecen una mejor resistencia a la abrasión y a la corrosión.
- En un futuro tratar de depositar el níquel en otro sustrato para poder revelar la microestructura por ataque electroquímico ya que el cobre interfiere en el proceso de revelado de la microestructura.

8. REFERENCIAS

- [1] MORDECHAY, S. Milan, P. Modern Electroplating, Ed John Wiley & Sons, C2000, Four Edition.
- [2] TURY, B. Lakatos-varsányi, M. Roy. S. "Ni-Co Alloys Plated By Pulse Currents". Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6713–6717
- [3] [HTTP://NANOQUIMICA.AWARDSPACE.COM/ELECTRODEP.HTM](http://NANOQUIMICA.AWARDSPACE.COM/ELECTRODEP.HTM) 2007. Consulta 20/6/07
- [4] GRIFFITHS, S. y Col. Sandia National Laboratories Report, 1998, SAND98 8231.
- [5] ALLABOUTMEMS. What's MEMS? Applications [HTTP://ALLABOUTMEMS.COM/MEMSAPPLICATIONS.HTML](http://ALLABOUTMEMS.COM/MEMSAPPLICATIONS.HTML) 2007. Consulta 1/11/07
- [6] BRYZEK, J. *Impact of MEMS Technology on Society*. Sensors and actuators. A56.1996, 1-9p.
- [7] MADOU, M. (1997). *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press LLC. Capítulo 1, 1-50
- [8] THOMPSON y BOWDEN. (1983). *Introduction to Microlithography: theory, materials and processing*. American Chemical Society.
- [9] Ž. PETROVIĆ, M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, S. Omanović. "The nucleation of Ni on carbon microelectrodes and its electrocatalytic activity in hydrogen evolution" Thin Solid Films 513 (2006) 193–200
- [10] HANSUNG K. and Popov B. N. "Development Of Cathode Electrode For Pem Fuel Cell Using Pulse Electrodeposition". [HTTP://WWW.ELECTROCHEM.ORG/DL/MA/202/PDFS/0080.PDF](http://WWW.ELECTROCHEM.ORG/DL/MA/202/PDFS/0080.PDF) consulta 4/9/2009
- [11] A.M. RASHIDI, A. Amadeh. "The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings". Surface & Coatings Technology 202 (2008) 3772–3776.
- [12] MAGDY A. M. Ibrahim, "Black nickel electrodeposition from a modified Watts bath". Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36:295–301
- [13] JIN-XING Kang, Wen-Zhen Zhao, Gao-Feng Zhang. "Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings". Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1815–1818

- [14] HOYOS B. A, Ossa L. A, Rendón M. C. “*Efecto de la onda de corriente rectangular sobre la dureza de recubrimientos de níquel*” revista Ingeniería e Investigación vol. 26 no.3, diciembre de 2006 (35-41)
- [15] G. DEVARAJ, S.K Seshadri “*Pulsed Electrodeposition of Nickel*” Plating and Surface Junio (1996) 62-66
- [16] THOMAS E. Buchheit, David A. Lavan, Joseph R. Michael, Todd R. Christenson, And Steven D. Leith. “*Microstructural and Mechanical Properties Investigation of Electrodeposited and Annealed LIGA Nickel Structures*” Metallurgical and materials transactions A volume 33A, MARCH 2002—539
- [17] M.S. CHANDRASEKAR, Malathy Pushpavanam. “*Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications*”. Electrochimica Acta 53 (2008) 3313–3322
- [18] A.M. EL-SHERIK, U. Erb, J. Page. “*Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits*”. Surface and Coatings Technology 88 (1996) 70-78
- [19] S. BASROUR, L. Robert “*X-ray characterization of residual stresses in electroplated nickel used in LIGA technique*” Materials Science and Engineering A288 (2000) 270–274
- [20] M.E. FITZPATRICK, A.T. Fry, P. Holdway, F.A. Kandil, J. Shackleton, L. Suominen. “*Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction – Issue 2*” Measurement Good Practice Guide No. 52. (2005)