INFORME FINAL DE BECA DE ENTRENAMIENTO

Estudio de nuevo baño electrolítico de cobreado alcalino no cianurado

Becaria

Julieta Baliño

julieta.balino@hotmail.com

Tutor

Dr. Walter Egli

w.egli@cidepint.gov.ar

Índice

1) Introducción……2

2) Objetivos y plan de actividades……3

3) Descripción del baño electrolítico……4

4) Aditivos……7

5) Estudio de adherencia en placas planas……12

6) Estudio de adherencia en cilindros rotantes……23

7) Tensiones internas……27

8) Anexo……31

9) Conclusión……33

11) Bibliografía……34

1) Introducción

El cobreado es un proceso electroquímico en el cual se deposita una fina capa de cobre sobre otro metal base. Dadas las propiedades de este metal como su elevada conductividad eléctrica, brillo y resistencia a la corrosión este proceso es empleado en diversas ramas de la industria.

Se utiliza para recubrir piezas de vehículos, en el proceso de electroformado (producción de piezas metálicas a partir de la reducción de cobre sobre un molde), en la producción de placas de circuitos impresos, como paso previo al niquelado de piezas metálicas y para cubrir piezas decorativas.

Los baños de cobre utilizados industrialmente son en su mayoría de dos clases, el baño alcalino de cianuro o el baño ácido de sulfato de cobre o fluoborato [1]. El primero se utiliza cuando se requiere depositar una fina capa de cobre (menor a 12,5 µm), por ejemplo, como paso previo al niquelado o electrodepósito de otro metal. El mayor problema que presenta es su elevada toxicidad, la cual implica un peligro para la operación y un complejo y costoso tratamiento de los productos residuales. El segundo tipo de baño es el más utilizado por tener un bajo costo, ser más fácil de controlar y no presentar alta susceptibilidad a contaminantes. Se emplea cuando se requiere depositar una capa de cobre de alto espesor y en la obtención de cobre refinado por electrólisis. La desventaja que presenta es que no se puede utilizar para depositar directamente sobre acero o sobre zamak (aleación a base de cinc) ya que ocurre una reacción denominada cementación; dada la acidez del baño, se oxida la superficie del sustrato de forma espontánea mientras se deposita el cobre sobre la misma, y como este proceso no se puede controlar se obtienen depósitos irregulares y poco adherentes.

En general, todos los baños de cobre presentan una elevada eficiencia (cercana al 100%), cubren las imperfecciones del metal base y se obtienen depósitos homogéneos y nivelados en toda la superficie.

En este trabajo se estudió, bajo diferentes condiciones de operación, una nueva formulación de un baño de cobre alcalino no cianurado desarrollado en el CIDEPINT en el área ANELPIRE. Se analizó la eficiencia del proceso y las características de los recubrimientos obtenidos, y también se buscó un aditivo que permitiera mejorarlas.

2) Objetivos y plan de actividades

Objetivos

Estudiar los depósitos de cobre obtenidos con el baño electrolítico de cobre-glutamato en diferentes condiciones de operación y determinar los valores óptimos de densidad de corriente de trabajo y espesor del recubrimiento.

Identificar un aditivo que mejore la morfología del depósito.

Evaluar la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, la eficiencia de corriente y la tensión interna del depósito e identificar en qué condiciones mejoran.

Estudiar el sistema realizando depósitos en placas planas y cilindros rotantes y verificar si se observan diferencias en los resultados obtenidos.

Plan sintético de actividades

- Estudios en celda de Hull estática y rotante.
- Evaluación del efecto de diferentes aditivos sobre las características del depósito.
- Estudios de tensión interna del recubrimiento.
- Análisis de la morfología del depósito por microscopía de barrido electrónico (SEM).
- Determinación de la eficiencia de corriente.

3) Descripción del baño electrolítico

La composición de la solución base empleada en este trabajo es:

- 0,2 M de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), P.A., marca AnalQuim.
- 0,6 M de glutamato monosódico monohidratado ($NaCOOHCOONH_2CH(CH_2)_2 \cdot H_2O$), P.A., marca Cicarelli.
- pH= 8 mediante adición de hidróxido de sodio (NaOH), P.A., marca Anedra.
- 1 ml/l de alcohol bencílico (C_7H_8O), P.A., marca Cicarelli (99%).

El sulfato de cobre es una sal que se utiliza como fuente de iones metálicos. El glutamato es un aminoácido dicarboxílico que forma un complejo aniónico junto con el ion Cu^{+2} en las condiciones de pH bajo estudio. La carga negativa genera una situación similar a la de los electrolitos basados en cianuros.

El alcohol bencílico se agrega como funguicida ya que el glutamato actúa como fuente de nutrientes para ciertos géneros de hongos como *Penicillium* y *Acremonium*.

Se eligió para trabajar una temperatura de 60°C porque, según ensayos previos realizados, a ese valor se obtienen los depósitos de mejores características [2].

En las *Figuras 1, 2 y 3* se presentan las curvas de equilibrio de los compuestos de cobre formados en la solución base. En el eje de ordenadas se muestra la fracción de cobre presente como complejo y en el eje de abscisas se grafica el pH de la solución. Las curvas fueron obtenidas con el programa MEDUSA [3] que grafica los diagramas una vez ingresados los valores de las constantes de equilibrio de los compuestos formados, la composición de la solución y la temperatura de trabajo.

Se observa que la fracción de cobre presente como $CuGlu_2^{-2}$, que es el compuesto que se desea para realizar el electrodepósito, aumenta a medida que se incrementa la relación glutamato-cobre, llegando a ser 1 para una relación de 3 y un pH cercano a 8. Es por ello que se eligieron esos valores al preparar la solución.

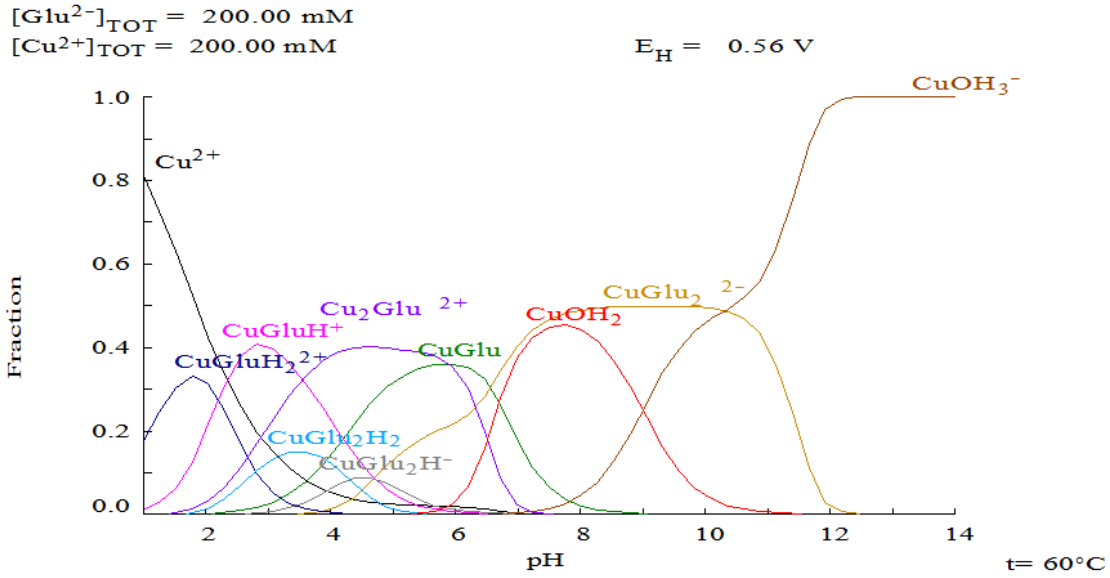


Figura 1. Diagrama de compuestos en solución en función del pH, relación glutamato-cobre igual a 1.

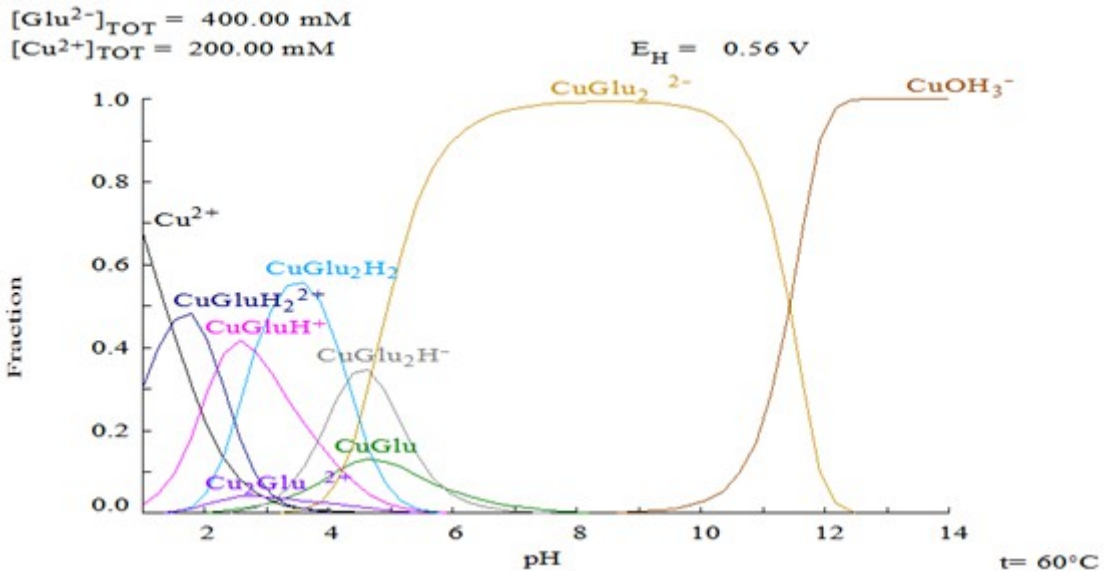


Figura 2. Diagrama de compuestos en solución en función del pH, relación glutamato-cobre igual a 2.

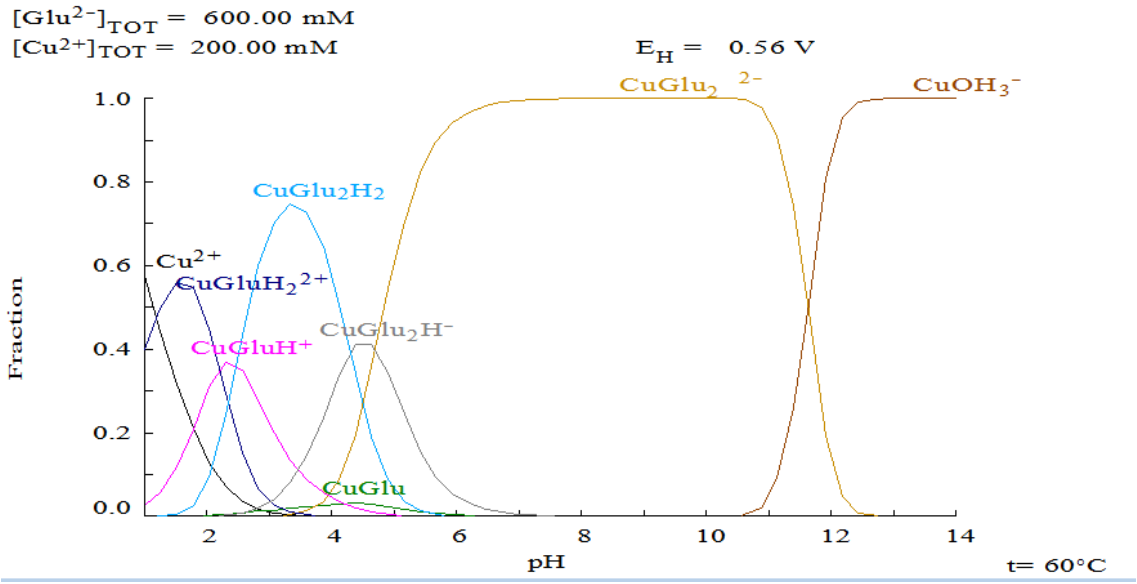


Figura 3. Diagrama de compuestos en solución en función del pH, relación de glutamato-cobre igual a 3.

4) Aditivos

Los aditivos son sustancias que se agregan a los baños electrolíticos en muy baja concentración, de modo de obtener depósitos nivelados y brillantes a mayores densidades de corriente que las que permiten los baños sin aditivos. Adicionalmente, reducen el tamaño de grano y disminuyen la tendencia a obtener depósitos dendríticos o con picaduras [4].

Existe una extensa lista de compuestos químicos que se utilizan como aditivos. Los que se seleccionaron para este trabajo son: tiourea (Tio) CH_4N_2S (Sigma-Aldrich), cloruro de potasio (KCl) KCl (Merck), polivinil alcohol (PVA) PM: 31000-50000 $(C_2H_4O)_x$ (Aldrich), Diphone VI (Diph) $C_{12}H_{12}N_2O_2S$ (York Shire Chemicals), polipropilenglicol (PPG) PM: 900 $HO(C3H6O)_nC3H6OH$ (Anedra), AlZinc nivelador (Az) y B12 (B12), los últimos dos provistos por la empresa Laring San Luis (se desconoce su fórmula química).

Los depósitos obtenidos con la solución base son opacos o dendríticos (los cristales crecen en forma de estructuras ramificadas cubriendo la superficie de forma heterogénea) y sólo son brillantes a muy bajas densidades de corriente (hasta 10 A/ft^2). En la primera etapa se buscó mejorar las características a través del agregado de aditivos y también se estudió el efecto del cambio en la densidad de corriente de trabajo.

La densidad de corriente modifica la morfología del depósito obtenida, la cual depende de las velocidades relativas de formación de núcleos y de crecimiento de los mismos. Si la densidad de corriente es elevada se favorece la formación de núcleos con lo cual se obtienen depósitos de tamaño de grano pequeño. En el caso contrario, a bajas densidades de corriente, se favorece el crecimiento de cristales más grandes y se obtienen recubrimientos de mayor tamaño de grano.

Además de la densidad de corriente, otros factores como la temperatura, velocidad de agitación y concentración de iones metálicos en solución afectan la estructura. Sin embargo, no serán estudiados en este trabajo.

Celda de Hull

Esta celda permite en un solo ensayo obtener información del comportamiento del sistema en estudio en un amplio rango de densidades de corriente, reduciendo así el número de ensayos requeridos. La distribución de corriente se muestra en el anexo.

El equipo consta de una celda de acrílico de sección trapezoidal con capacidad de 267 ml, marca Kocour modelo TCACG (*Figuras 4 y 5*). Posee una de las caras en ángulo de forma tal que la densidad de corriente sobre el cátodo es menor en el extremo que forma un ángulo agudo con la cara lateral de la celda y es mayor en el otro extremo. Así se obtiene una distribución logarítmica de densidades de corriente a lo largo del cátodo.

La celda utilizada posee un termostato que permite mantener la solución a una temperatura determinada. También posee una conexión a un aireador que permite la agitación de la solución durante el calentamiento (el mismo se desconecta al realizar los ensayos para evitar que las burbujas de aire tengan alguna influencia sobre el depósito metálico).

El ánodo es un rectángulo de cobre (*Figura 6*) y el cátodo es de acero, Q-panel smooth finish (*Figura 7*). Se utilizó una fuente marca Full Energy modelo HY3020, un amperímetro Pro's Kit MT-1860 y un cronómetro Casio HS-20 tanto en estos como en los demás ensayos realizados en este informe.

Figura 4. Celda de Hull, vista desde arriba.

Figura 5. Vista frontal de la celda de Hull.

Figura 6. Ánodo de cobre.

Figura 7. Cátodo de acero.

Metodología experimental

Condiciones de operación:

- Corriente: 2 A (constante)
- Temperatura: 60°C
- Tiempo: 5 min
- Espesor: 4,5 µm
- Potencial: 5,7-7,2 V

Se identifica con SA a los ensayos realizados sin aditivos y con AB a los ensayos realizados en presencia de alcohol bencílico.

Para realizar los ensayos se prosigue de la siguiente manera:

1. Se prepara el equipo conectando la celda de Hull al aireador y enchufándola para prender el sistema calefactor. Se regula la temperatura y se trasvasa la solución base a la celda, asegurándose de que el líquido alcance una marca establecida para trabajar siempre con el mismo volumen (267 ml). Luego se adicionan los aditivos correspondientes a cada ensayo (los mismos fueron mencionados previamente).
2. Se fija la corriente en la fuente y se conecta el ánodo de cobre al borne positivo de la misma.
3. Para preparar las placas de acero: se las desengrasa con agua corriente y detergente, y se las lava con agua destilada. Se las decapa en solución de ácido sulfúrico 10% v/v

durante 10 segundos para eliminar óxidos en el caso de que los hubiera sobre la superficie. Por último, se las lava nuevamente con agua destilada y se las coloca en la celda para realizar cada ensayo.

4. Para comenzar a depositar se desconecta el aireador y se conecta el cátodo al borne negativo de la fuente para cerrar el circuito. Por último, se conecta el galvanostato y se inicia el cronómetro simultáneamente.
5. Una vez finalizado cada ensayo se apaga la fuente y el cronómetro, se desconecta el cátodo y se lo retira de la celda. Se lava con agua destilada y por último con alcohol etílico para acelerar el secado con secador de aire.

En la *Tabla 1* se presenta una lista de los ensayos de celda de Hull realizados.

Tabla 1. Ensayos realizados en celda de Hull estática.

Ensayo	Aditivo
1	SA
2	0,1g/l Tio
3	0,1g/l Tio + 1ml/l AB + 1g/l KCl
4	0,1g/l Tio + 1ml/l AB + 2g/l KCl
5	1g/l KCl + 1ml/l AB
6	1g/l KCl + 1ml/l AB 0,2g/l PVA
7	1ml/l AB + 0,2g/l PVA
8	1ml/l AB + 2ml/l Diph
9	1ml/l AB + 10 ml/l Az
10	1ml/l AB + 20 ml/l Az
11	1ml/l AB + 30 ml/l Az
12	1ml/l AB + 20ml/l B12
13	1ml/l AB + 30ml/l B12
14	1ml/l AB + 5ml/l PPG

En la mayoría de las placas obtenidas se pueden diferenciar tres zonas dadas sus características morfológicas, tal como se muestra en la *Figura 8*. A bajas densidades de corriente se encuentra la zona 1, en la cual el depósito es brillante y liso, sin presentar dendritas. Luego, al aumentar la densidad de corriente, aparece la zona 2 en la que se obtiene un recubrimiento opaco y, finalmente a altas densidades de corriente, se encuentra la zona 3 que se conoce como “quemada” dado su color oscuro y la presencia de dendritas.

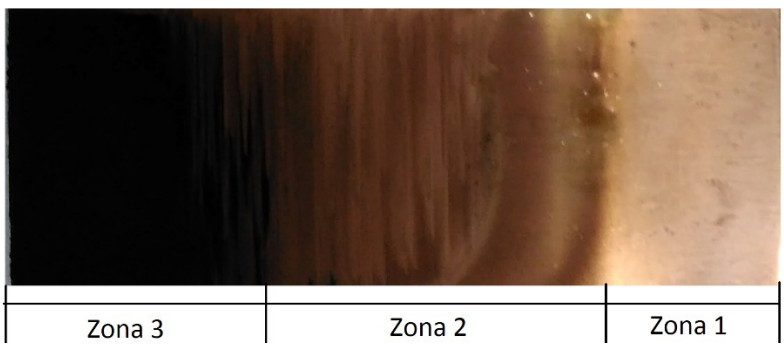


Figura 8. Placa de acero cobreada en celda de Hull, se presentan las zonas 1 (brillante), 2 (opaca) y 3 (quemada).

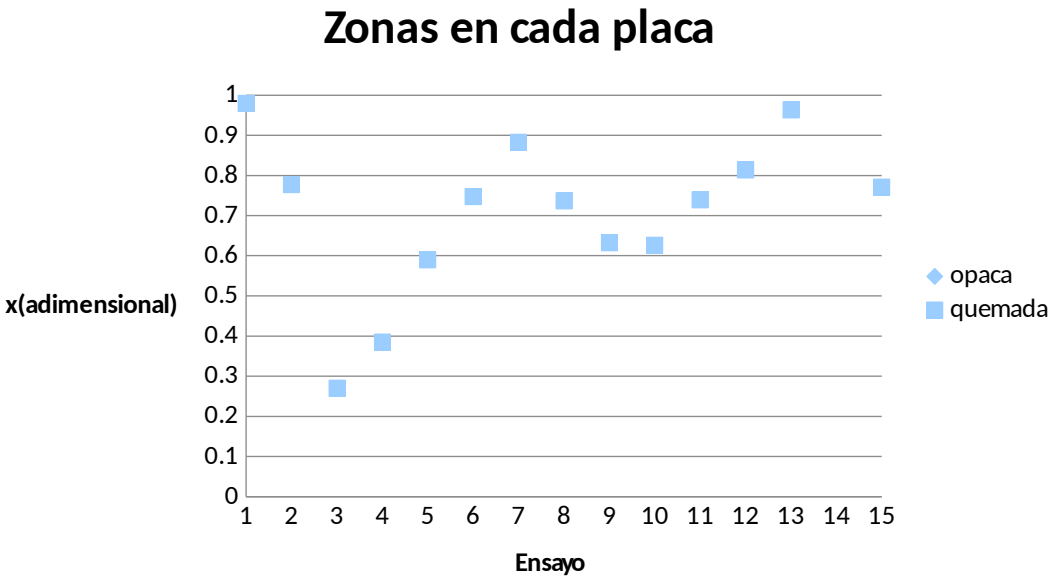


Figura 9. Zonas brillante, opaca y dendrítica en cada placa. Los puntos indican el inicio de cada zona

En la *Figura 9* se presenta un gráfico en el que se indica la distribución de zonas 1, 2 y 3 de cada placa. Desde el extremo de la placa para el cual x=0 (mínima densidad de corriente sobre el cátodo) hasta el punto que se indica con un rombo azul se encuentra la zona 1; cabe aclarar que ésta no está presente en todas las placas. La zona 2 se extiende desde el rombo azul hasta el punto identificado con un cuadrado naranja donde empieza la zona 3, y la misma se extiende hasta el final de la placa. No todas las placas presentan una zona quemada.

Observaciones

Ensayo 1: se obtuvo un depósito muy brillante a bajas densidades de corriente. A su vez en la zona opaca, el depósito no es granulado. En ambas zonas el recubrimiento fue no poroso y adherente.

Ensayos 2, 3 y 4: el uso de Tio empeoró el recubrimiento en comparación con el obtenido sin aditivos, corriendo la zona quemada hacia menores densidades de corriente, y eliminando la zona brillante en el rango estudiado.

El agregado de KCl a la solución con Tio mejoró el depósito corriendo la zona quemada a mayores densidades de corriente pero no se recuperó la zona brillante obtenida para la solución sin aditivos. Por otra parte, en la zona opaca se desprendió parte del recubrimiento.

Ensayo 5: se observó un pequeño desplazamiento de la zona brillante a mayores densidades de corriente pero no se logró un depósito homogéneo, quedando áreas del acero sin cubrir. A su vez, aumentó el área quemada y ésta presentó dendritas.

Ensayos 6 y 7: el PVA no se solubilizó completamente por lo que su concentración en el baño fue menor que la deseada. En la zona quemada se observaron dendritas.

Ensayo 8: se obtuvo una mayor área quemada con presencia de dendritas, en comparación con la solución sin aditivos. Las zonas opaca y brillante presentaron buena adherencia y cubrimiento total del sustrato.

Ensayos 9, 10 y 11: se obtuvo un recubrimiento adherente, sin presencia de dendritas en la zona quemada y se logró el cubrimiento total del acero. La distribución de las distintas zonas fue mejorando con el sucesivo agregado de aditivo.

Ensayos 12 y 13: el B12 fue el aditivo que mejores resultados dio de todos los probados ya que el área brillante se extendió a mayores densidades de corriente, se eliminó casi completamente la zona quemada y se obtuvo un recubrimiento adherente, no granulado que cubrió por completo el sustrato.

Ensayo 14: se obtuvo un resultado similar al de KCl (Ensayo 5), con presencia de dendritas en la zona quemada y pequeñas áreas no cubiertas del sustrato en la zona opaca.

En función de las observaciones en esta etapa se seleccionó el aditivo Laring B12 para continuar con los ensayos siguientes.

5) Estudio de adherencia en placas planas

La adherencia se refiere a la fuerza de unión entre el sustrato y el recubrimiento. Ésta debe ser suficiente para resistir estrés térmico, mecánico y las características del medio donde se utilice la pieza. Es una propiedad crítica del depósito ya que si este no es adherente deja de cumplir su función.

Son numerosas las variables que afectan la adherencia. Entre ellas se encuentran el tratamiento superficial previo al depósito, la densidad de corriente de trabajo, el espesor del depósito, la presencia de aditivos, la tensión interna del mismo, la composición de la solución, entre otras. En este trabajo se evaluó el efecto de las primeras cuatro.

Al realizar los primeros ensayos exploratorios se obtuvieron depósitos de baja adherencia, por lo que se buscó aumentarla modificando el tratamiento superficial previo según recomendaciones de la bibliografía [5]. Las soluciones de limpieza probadas fueron 3, una a base de hidróxido de sodio y otras dos conteniendo fosfato (una diluida y otra concentrada). Finalmente, se lograron los resultados deseados a partir de uno de los tratamientos estudiados, con lo cual se amplió considerablemente el rango de condiciones de trabajo.

Descripción del equipo

Los depósitos de cobre se realizaron sobre placas de acero, con un área de aproximadamente 6,5 cm^2 (*Figura 10*). Para aislar la parte superior de la placa, la cual no iba a ser cobreada, se utilizó una cinta de enmascarar especial resistente a la solución alcalina, ácido sulfúrico diluido y a la temperatura a la cual se realizaron los ensayos que además es fácil de retirar una vez realizado el depósito sin dejar ningún residuo. El ánodo empleado fue una placa de cobre de 2,13 cm x 6,24 cm (*Figura 11*).

Como celda electrolítica se utilizó un vaso de precipitado de vidrio de 250 ml, que se situó sobre una platina calefactora (*Figura 12*). La solución fue constantemente agitada por un buzo magnético.

Para realizar la limpieza electrolítica se utilizó otra celda compuesta por un vaso de precipitado de vidrio de 400 ml dispuesto sobre un trípode con tela de amianto para poder calentar la solución con mechero.

Figura 10. Cátodo.

Figura 11. Ánodo.

Figura 12. Celda electrolítica.

Metodología experimental

Se utilizaron tres soluciones de limpieza electrolítica diferentes que se detallan a continuación. Se especifica limpieza anódica cuando el sustrato de acero se utiliza como ánodo, y limpieza catódica cuando se utiliza como cátodo. En ambos casos se empleó una placa de acero como contraelectrodo.

Solución A: hidróxido de sodio (limpieza anódica)

- Hidróxido de sodio (NaOH) 23 g/l, Anedra
- T=50°C
- Densidad de corriente de trabajo: 9,3 A/ft^2

Solución B: fosfato diluida (limpieza catódica)

- Fosfato monosódico monohidratado (NaH_2PO_4 H_2O) 3,3536 g/l, Anedra
- Hidróxido de sodio (NaOH) 1,95 g/l, Anedra
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) 2,37 g/l, Anedra
- T=80°C
- Densidad de corriente de trabajo: 27,9 A/ft^2

Solución C: fosfato concentrada (limpieza catódica)

- Fosfato monosodico monohidratado (NaH_2PO_4·H_2O) 12,62 g/l, Anedra
- Hidróxido de sodio (NaOH) 15,32 g/l, Anedra
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) 30 g/l, Anedra
- T=85°C
- Densidad de corriente de trabajo: 27,9 A/ft^2

Condiciones de operación:

- Aditivo: sin aditivo y con 20 ml/l de Laring B12
- Temperatura: 60°C
- Densidades de corriente (j): 8A/ft^2, 30A/ft^2, y 70A/ft^2 (constantes en cada ensayo)

- Espesores: 1, 5, 10, 15 y 30 µm
- Área de deposición: 6,5 cm^2

Para realizar los ensayos se prosigue de la siguiente forma:

1. Se arma la celda y se le agregaran aproximadamente 200 ml de la solución base (conteniendo alcohol bencílico) y en algunos casos se adiciona Laring B12, luego se sumerge el ánodo y se calienta el sistema.
2. Se pesa el cátodo y luego se cubre la pieza con cinta dejando libres una parte de la cara frontal (donde se deposita el cobre) y un sector en la parte superior para establecer la conexión eléctrica.
3. Según el tipo de limpieza se prosigue de dos formas:

   Tratamiento Previo 1 (sin limpieza electrolítica): se desengrasa la placa con agua corriente y detergente, luego se la enjuaga con agua destilada y se la coloca 15 segundos en solución de ácido sulfúrico 10% v/v para eliminar óxidos que pudiera tener. Finalmente, se la lava de nuevo con agua destilada y se la coloca en la celda electrolítica.

   Tratamiento previo 2 (con limpieza electrolítica): primero se desengrasa el sustrato con agua corriente y detergente, luego se lava con agua destilada y se lo lleva a la celda de limpieza electrolítica para limpiarlo durante 2 minutos. Para finalizar, una vez terminada la electrólisis se decapa con solución de ácido sulfúrico 10% v/v (durante 15 o 60 segundos) y se lava con agua destilada.

4. Se coloca la placa de acero en la celda electrolítica y se hacen las conexiones eléctricas entre los electrodos y la fuente que ha sido previamente fijada.
5. Se inicia cada ensayo encendiendo simultáneamente la fuente y el cronómetro.
6. Se retira el cátodo de la celda y se procede a lavarlo con agua destilada, luego con alcohol etílico y se lo seca con un secador de aire.
7. Se retira la cinta y se lo pesa.
8. Con la diferencia de pesos inicial y final se determina la masa depositada y con ella la eficiencia de corriente en la celda (el procedimiento para el cálculo se detalla en el anexo).

En la *Tabla 2* se presentan los datos de los ensayos sin aditivo (*Figuras 13*, *14 y 15*) y en la *Tabla 3* se detallan los ensayos realizados con Laring B12 (*Figuras 16*, *17 y 18*), todos con decapado ácido de 15 segundos. En la *Tabla 4* se muestran otros ensayos realizados con Laring B12 que fueron decapados durante 60 segundos ( ). Para esta última tabla no se calculó la eficiencia de corriente.

Tabla 2. Ensayos sin aditivo. Eficiencia de corriente.

Ensayo	Espesor (µm)	j(A/ft^2)	Tiempo (s)	Tratamiento previo	masa depositada (g)	Eficiencia (%)
1	1	8	317,32	1	0,0067	**109,30**
2	5	8	1531,39	1	0,0287	**98,61**
3	10	8	3236,24	1	0,0587	**96,14**
4	30	8	9157,24	1	0,1700	**96,77**
5	1	30	84,29	1	0,0060	**106,19**

6	5	30	429,24	1	0,0282	**99,32**
7	10	30	876,26	1	0,0616	**101,05**
8	15	30	1301,00	1	0,0920	**101,72**
9	30	30	2574,10	1	0,1723	**97,39**
10	1	70	24,29	1	0,0051	**136,79**
11	5	70	189,09	1	0,0298	**102,82**
12	10	70	387,27	1	0,0603	**101,77**
13	15	70	586,20	1	0,0885	**98,81**
14	30	70	1163,00	1	0,1765	**99,50**

Tabla 3. Ensayos con aditivos y tiempo de decapado 15 segundos. Eficiencia de corriente.

Ensayo	Espesor (µm)	j(A/ft^2)	Tiempo (s)	Tratamiento previo	masa depositada (g)	Eficiencia (%)
15	1	8	75,15	2, solución A	-	**-**
16	5	8	1450,16	2, solución A	0,0297	**101,31**
17	10	8	3153,24	2, solución A	0,0612	**97,11**
18	15	8	4463,28	2, solución A	0,0847	**95,50**
19	30	8	8649,00	2, solución A	0,1589	**92,46**
20	1	30	81,21	1	0,0059	**104,40**
21	5	30	420,36	1	0,0291	**100,00**
22	10	30	840,20	1	0,0584	**100,86**
23	10	30	840,30	2, solución A	0,0557	**94,94**
24	15	30	1260,34	2, solución A	0,0903	**100,72**
25	30	30	2417,27	2, solución A	0,1741	**100,39**
26	1	70	23,40	1	0,0054	**152,13**
27	5	70	197,10	1	0,0302	**101,39**
28	10	70	384,21	1	0,0580	**100,04**
29	15	70	600,20	1	0,0882	**97,61**
30	30	70	1151,23	1	0,1766	**102,17**
31	30	70	1108,00	2, solución A	-	-

Tabla 4. Ensayos con aditivo y tiempo de decapado 60 segundos.

Ensayo	Espesor (µm)	j (A/ft^2)	Tiempo (s)	Tratamiento previo	Corriente en limpieza (mA)
32	30	30	2510,28	2, solución A	58,5
33	30	30	2454,26	2, solución B	203,9
34	30	30	2423,24	2, solución C	200,0
35	30	70	1110,13	2, solución C	200,0

En las *Tablas 2 y 3* se puede ver que, excepto por los ensayos 10 y 26, la eficiencia se mantiene alrededor de 100 %. Con respecto a los ensayos 15 y 31, hubo un error en la medida del peso de la placa, y no se dispone del valor de eficiencia.

Figura 13. Ensayos realizados a 8A/ft² (desde la izquierda 1 al 4), sin aditivo.

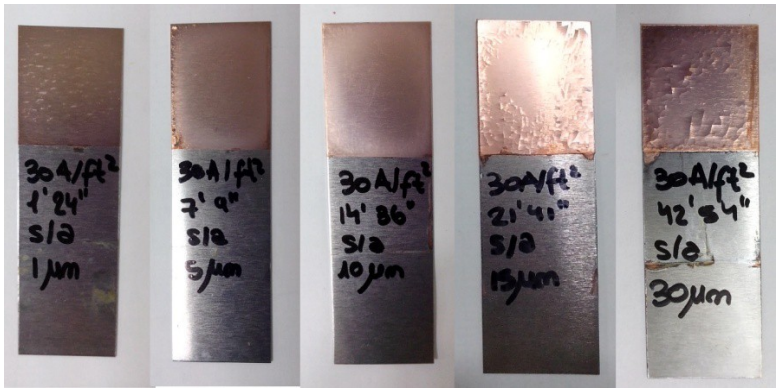


Figura 14. Ensayos realizados a 30A/ft² (desde la izquierda 5 al 9), sin aditivo.

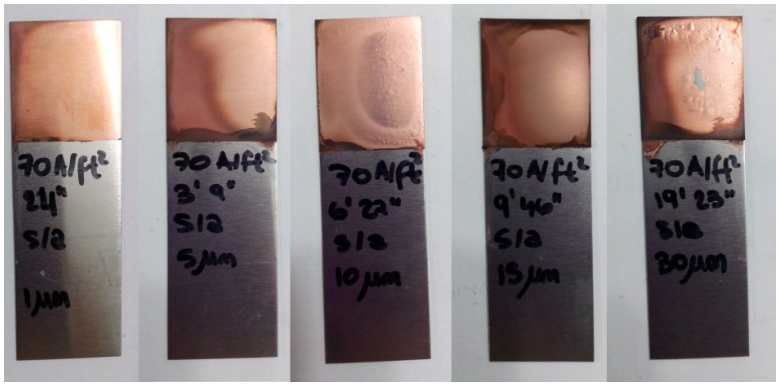


Figura 15. Ensayos realizados a 70 A/ft² (desde la izquierda 10 al 14), sin aditivo.

Figura 16. Ensayos realizados a 8 A/ft² (desde la izquierda 15 al 19), con 20ml/l de aditivo Laring B-12 y tratamiento previo del sustrato con limpieza electrolítica.

Figura 17. Ensayos realizados a 30 A/ft^2 (desde la izquierda 20 al 25), con 20 ml/l de aditivo Laring B-12 y con distintos tratamientos previos del sustrato (en los casos en los que se utilizó el método 2 A se detalló NaOH).

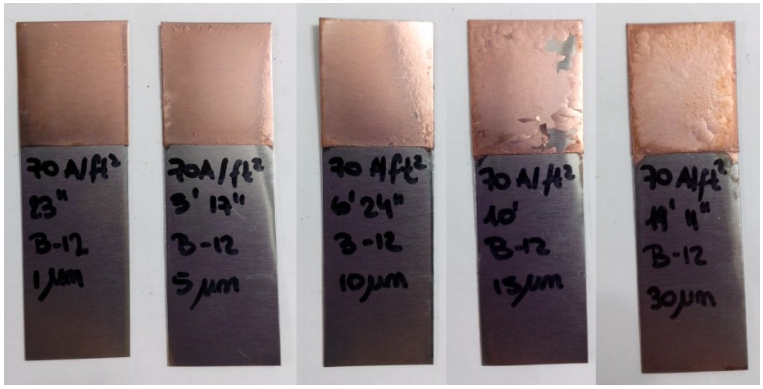


Figura 18. Ensayos realizados a 70 A/ft^2 (desde la izquierda 26 al 31), con 20 ml/l de aditivo B-12.

Figura 19. Ensayos realizados con decapado ácido durante 60 segundos (desde el 32 al 35), con 20 ml/l de aditivo B12.

Para verificar los valores de eficiencia obtenidos se seleccionaron las muestras 4 y 19 que corresponden a los ensayos sin y con aditivo respectivamente realizados a 8 A/ft^2 y de 30 µm de espesor. Se cortó cada muestra por la mitad con una cizalla y luego se las incluyó en una resina transparente. Una vez solidificada la misma, se pulió una de las caras de la pieza de resina de forma tal de poder ver la sección transversal de la muestra metálica y luego se metalizó la pieza para poder ser analizada con un microscopio electrónico de barrido. Las imágenes SEM del espesor de los depósitos obtenidas (*Figuras 20 y 21*) se utilizaron para el posterior cálculo de la eficiencia (el procedimiento se detalla en el anexo).

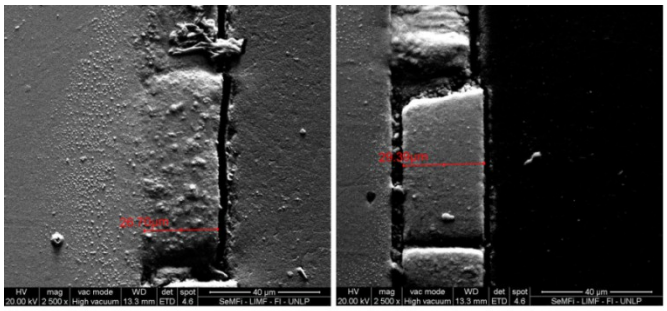


Figura 20. Imagen SEM del espesor del recubrimiento del Ensayo 4.

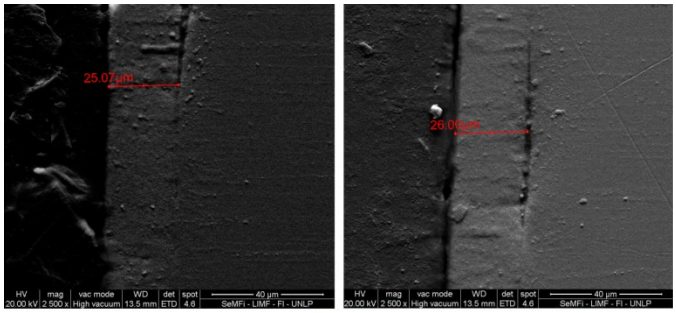


Figura 21. Imagen SEM del espesor del recubrimiento del Ensayo 19.

La *Tabla 5* compara los valores de eficiencia calculados por los dos métodos utilizados (por pesada y por imágenes SEM).

Tabla 5. Comparación de la eficiencia de corriente calculada por dos métodos diferentes.

Ensayo	masa teórica (g)	masa por pesada (g)	Espesor por imagen SEM (µm)	Eficiencia por pesada (%)	Eficiencia por imagen SEM (%)
4	0,175	0,170	0,161	96,77	91,45
19	0,172	0,159	0,145	92,46	84,63

Se seleccionó el ensayo 25 como base para realizar los ensayos 32 al 34 y luego comparar con éste el cambio en la adherencia en función de la limpieza del sustrato.

Como se observa en la *Figura 22* que compara los ensayos 25 y 32, al aumentar el tiempo de decapado ácido de 15 a 60 segundos aumenta considerablemente la adherencia.

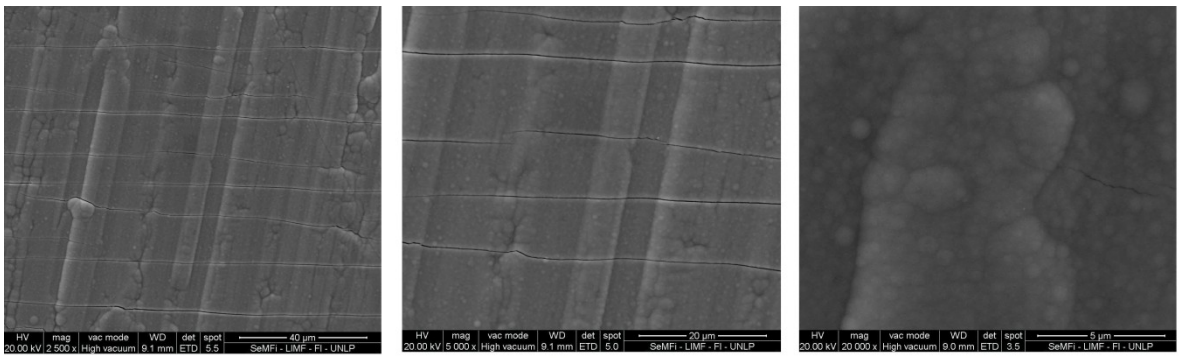
El ensayo 36 se realizó a 70 A/ft^2 para verificar si el incremento en la adherencia se mantenía a esa densidad de corriente. Se comparó esta placa con la 31 (*Figura 23*) y se observó que utilizando la limpieza electrolítica con solución de fosfato C e incrementando el tiempo de decapado hasta 1 minuto el depósito resultaba completamente adherente.

Figura 22. Comparación del efecto de aumento de decapado ácido desde 15 segundos en el ensayo 25 (izquierda) a 60 segundos en el ensayo 32 (derecha).

Figura 23. Comparación del efecto de la limpieza superficial previa en la adherencia. Ensayos 31 (izquierda) y 36 (derecha) a 70 A/ft^2.

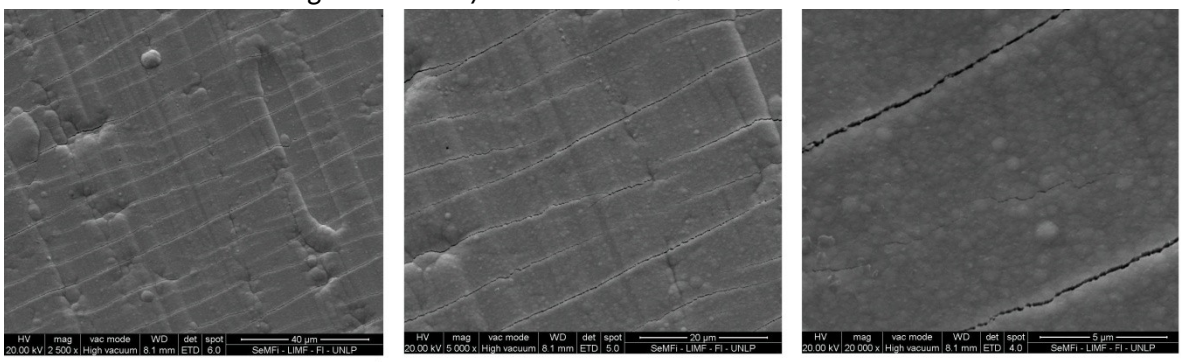
Las *Figuras 24 a 30* muestran las imágenes SEM de algunos de los depósitos. En ellas se observa que el recubrimiento sin aditivo presenta menor número de grietas que el realizado en presencia de Laring B12. Sin embargo, el aditivo cambia la morfología del depósito metálico, volviéndolo más liso y nivelado.

En algunas de estas imágenes se observan ciertas grietas paralelas. Se presume que gran parte de las mismas se generaron al cortar la pieza metálica para su análisis en el microscopio de barrido electrónico dada la orientación de las mismas y el hecho de que se despegó parte del recubrimiento durante el corte. Mirando las imágenes se puede comparar la diferencia en la morfología de los ensayos sin y con aditivo.



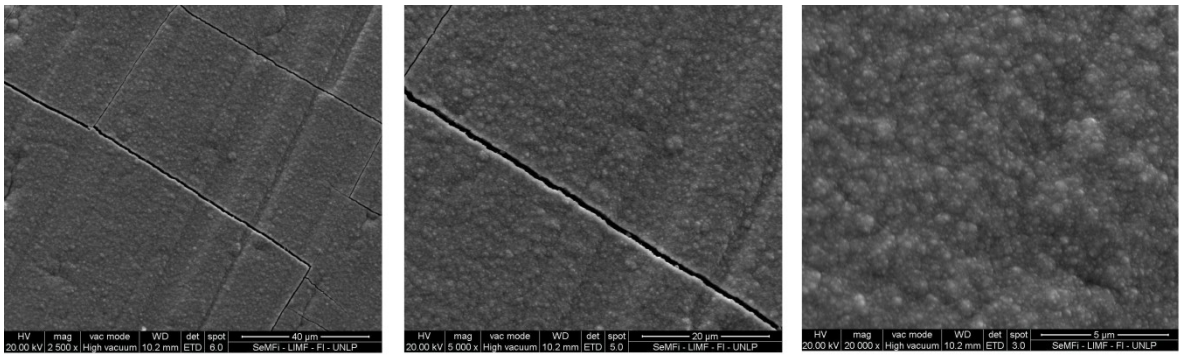
2500 x 5000 x 20 000 x

Figura 24. Ensayo realizado a 8 A/ft^2 sin aditivo.



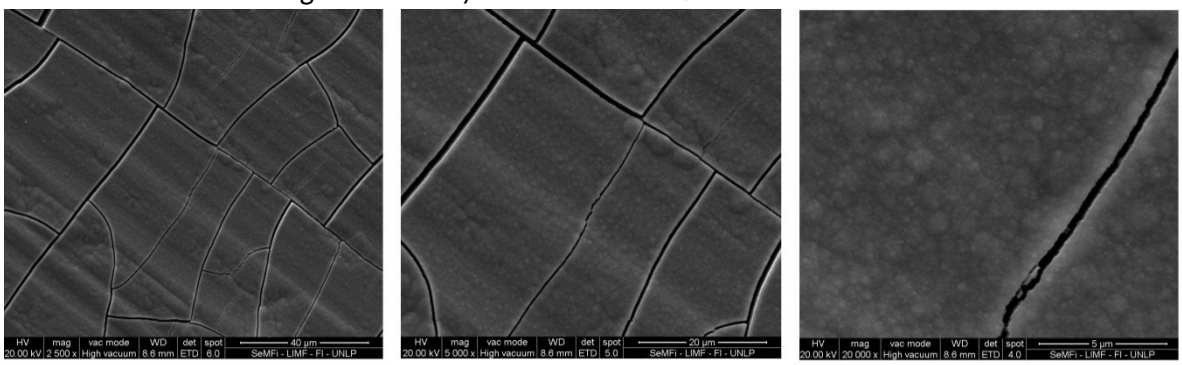
2500 x 5000 x 20 000 x

Figura 25. Ensayo realizado a 8 A/ft^2 con agregado de aditivo B12.



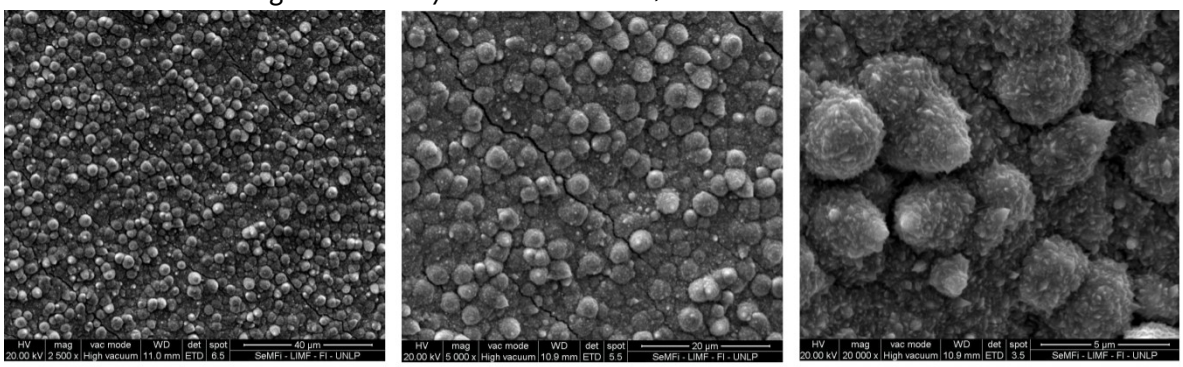
2500 x 5000 x 20 000 x

Figura 26. Ensayo realizado a 30 A/ft^2 sin aditivo.



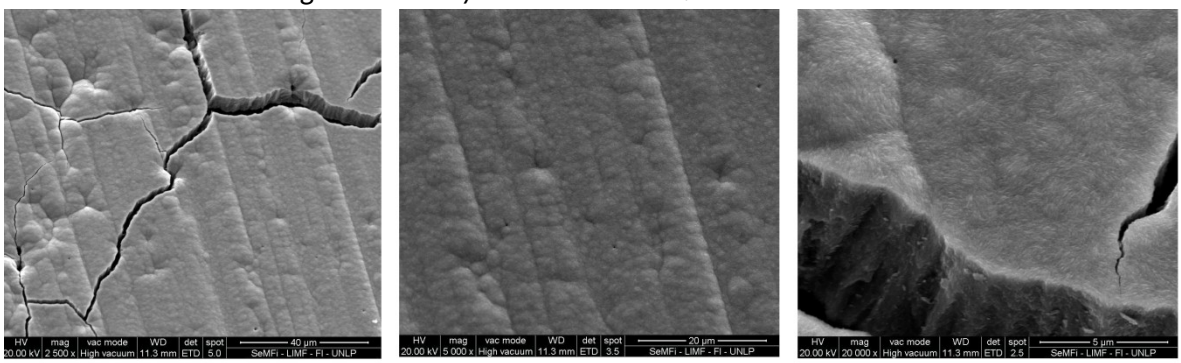
2500 x 5000 x 20 000 x

Figura 27. Ensayo realizado a 30 A/ft^2 con aditivo B12.



2500 x 5000 x 20 000 x

Figura 28. Ensayo realizado a 70 A/ft^2 sin aditivo.



2500 x 5000 x 20 000 x

Figura 29. Ensayo realizado a 70 A/ft^2 con aditivo B12.

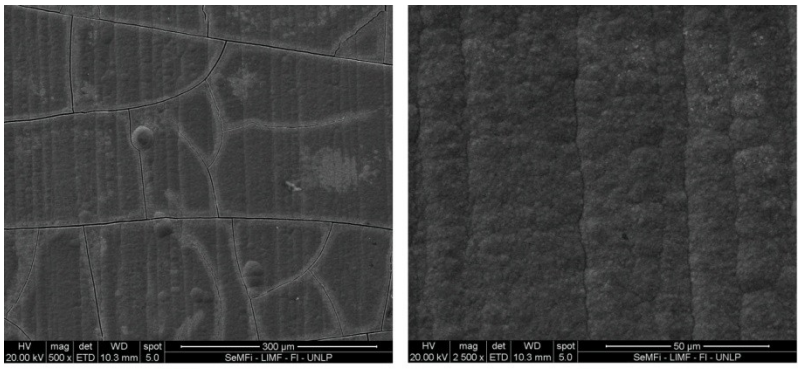


Figura 30. Ensayo 36 realizado a 70 A/ft^2 con aditivo B12 y limpieza electrolítica C.

Se analizaron 2 piezas, sin (A) y con aditivo (B), con el microscopio electrónico de barrido, y se obtuvieron los espectros EDAX que se muestran en las *Figuras 31 y 32*, respectivamente. En ellos se observan los elementos presentes en la superficie de la muestra. Se puede comprobar que en el ensayo realizado con aditivo está presente el carbono y no así en el sin aditivo, lo que indica que el mismo quedaría incorporado en el recubrimiento.

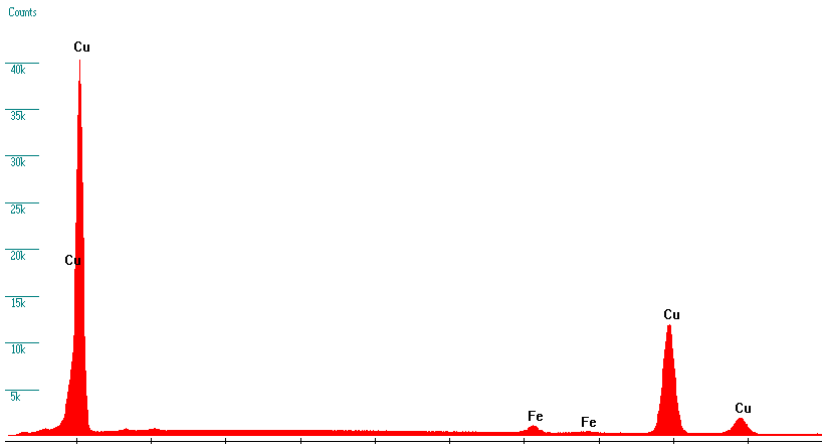


Figura 31. Curva A, elementos presentes en la superficie del depósito sin aditivo.

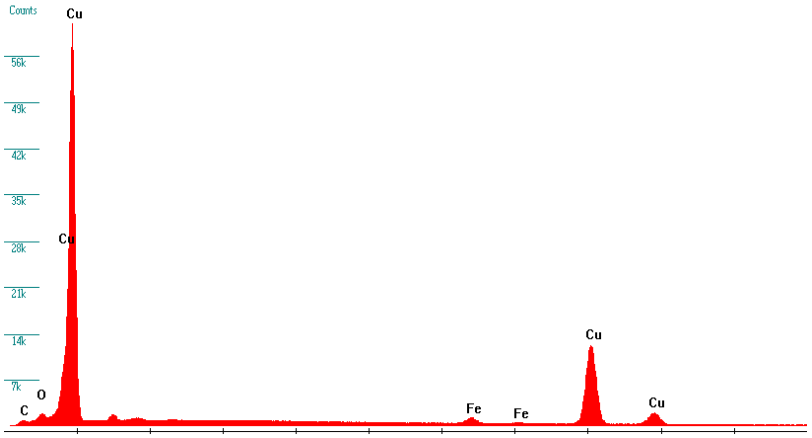


Figura 32. Curva B, elementos presentes en la superficie del depósito con aditivo.

Observaciones

A medida que aumenta la densidad de corriente y el espesor se pierde adherencia. Esto se puede corregir utilizando el método 2 de tratamiento del sustrato, en especial la solución C con la cual se obtiene un recubrimiento adherente a 70 A/ft^2 y 30 µm de espesor. El aumento del tiempo de decapado con ácido sulfúrico mejoró considerablemente la adherencia.

El agregado de aditivo Laring B12 aumenta el brillo del depósito y expande la zona brillante hacia mayores densidades de corriente, también nivela la superficie del recubrimiento. Se observó que no modifica la adherencia obtenida. De las imágenes SEM se concluye que el aditivo aumenta el número de grietas.

La eficiencia obtenida en casi todos los ensayos es cercana al 100% y no se observa un cambio en la misma por el agregado de aditivo.

6) Estudio de adherencia en cilindros rotantes

En esta parte se buscó determinar la adherencia y eficiencia de corriente en cilindros rotantes, la cual es una condición fluidodinámica más representativa de las condiciones industriales. Se continuó utilizando la solución base con alcohol bencílico, el aditivo Laring B12 y el tratamiento de limpieza C de fosfato concentrado, así como el decapado ácido durante un minuto.

Descripción del equipo

Se utilizó una celda rotante conformada por un vaso de precipitado de vidrio de 1 litro de capacidad envuelto en una malla calefactora que permite mantener el sistema a una temperatura determinada (*Figura 33*). Dentro se colocan dos medios cilindros de cobre que se utilizan como ánodo y rodean el borde interno del vaso (*Figura 35*). A esta celda se la llena con la solución base (conteniendo alcohol bencílico).

Como cátodo se utilizó un tubo de acero (*Figura 36*) que se acopla mediante una pieza metálica a un sistema rotante permitiendo mantener constante su velocidad de rotación. Para evitar el ingreso de electrolito dentro del tubo se colocó en su parte inferior un tapón de goma.

Para realizar la limpieza electrolítica se utilizó un vaso de precipitado de 400 ml conteniendo la solución de fosfato concentrada descripta anteriormente. Se calentó la misma con ayuda de un mechero y trípode con tela de amianto. Como ánodo en esta celda se utilizó una placa de acero de aproximadamente 2 cm x 8 cm (*Figura 10*).

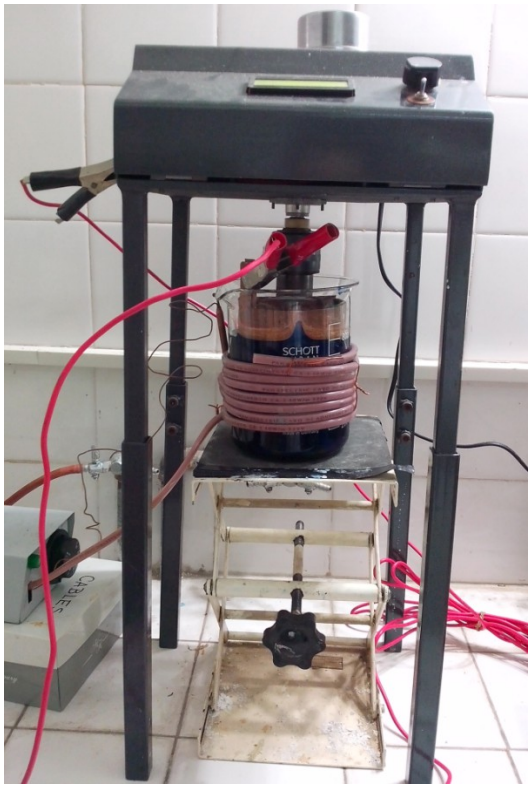


Figura 33. Celda 3, rotante.

Figura 34. Ánodo de cobre.

Figura 35. Cátodo de acero.

Metodología experimental

Condiciones de operación de la celda electrolítica:

- Aditivo: Sin aditivo (SA) y con 20 ml/l de aditivo Laring B12 (B12)
- Temperatura: 60°C
- Área: 30,3 cm^2 (excepto en el ensayo 1 en el cual fue de 36,3 cm^2)
- Espesor: 10 y 30 µm
- Densidades de corriente: 8, 30 y 70 A/ft^2 (constantes en cada ensayo).

Condiciones de operación de la celda de limpieza electrolítica:

- Temperatura: 85°C
- Corriente (I): 0,91 A (constante)
- Tiempo: 2 min
- Potencial: 4,3 V

Para realizar cada ensayo se prosigue de la siguiente manera:

1. Se regula el sistema rotante para mantener una velocidad de rotación de 400 rpm. También se fija la corriente en la fuente para realizar la limpieza electrolítica.
2. Se calientan las soluciones (solución base hasta 60°C y solución de limpieza C hasta 85°C)
3. Se pesa el cátodo para luego poder realizar el cálculo de eficiencia.
4. Se realiza la limpieza electrolítica. Primero se coloca la celda debajo del sistema rotante. Luego se acopla el cátodo al mismo, se realizan las conexiones de los electrodos a la fuente y se enciende el sistema rotante. Para comenzar la limpieza se encienden simultáneamente la fuente y el cronómetro. Finalizado el proceso se desacopla el cátodo, se lo enjuaga con agua destilada y alcohol etílico y finalmente se lo seca con secador de aire.
5. Se fija la corriente en la fuente, según las condiciones de operación de cada ensayo.
6. Se coloca una cinta de enmascarar sobre el cátodo para delimitar el área donde se desea depositar el cobre (*Figura 25*). Luego se decapa el cátodo con solución de ácido sulfúrico 10 % v/v durante 1 minuto y se enjuaga con abundante agua destilada.

7. Se realiza el electrodepósito. Para ello se coloca el cátodo en su posición, se conectan los electrodos a la fuente, se enciende el sistema rotante y luego la fuente y el cronómetro. Una vez terminada la operación se procede a lavar el cátodo con agua destilada y alcohol etílico para facilitar el secado con secador de aire.
8. Por último, se pesa el cátodo para el cálculo de la eficiencia.

A continuación, en la *Tabla 6*, se especifican las condiciones de cada ensayo y en las *Figuras 36 a 39* se muestran las imágenes de los mismos.

Tabla 6. Ensayos realizados en la celda rotante.

Ensayo	I (A)	Tiempo (s)	j (A/ft^2)	Espesor (µm)	Aditivo	E (V)
1	0,31	9560,3	8	30,0	SA	1,3-1,7
2	0,99	2520,4	30	30,2	SA	2,6-2,8
3	2,27	1079,4	70	29,8	SA	4-3,8
4	2,27	1080,3	70	29,8	B12	4,2-4,4
5	0,26	9480,3	8	30,2	B12	1,5-1,7
6	0,97	2520,3	30	29,7	B12	2,8-2,7
7	2,26	360,3	70	9,9	SA	4,4-4,3
8	0,97	840,1	30	9,9	SA	2,8-2,9
9	0,26	3172,3	8	9,9	SA	4,6
10	2,28	360,3	70	9,9	B12	4,3-4,4
11	0,98	840,3	30	10,0	B12	2,7-2,8
12	0,26	3172,5	8	10,1	B12	1,5-1,7

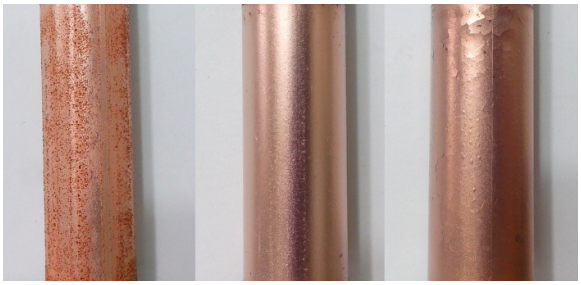


Figura 36. Tubos desde la izquierda 1, 2 y 3 realizados en celda rotante en orden de densidad de corriente creciente. Ensayos sin aditivo y de 30 µm de espesor.

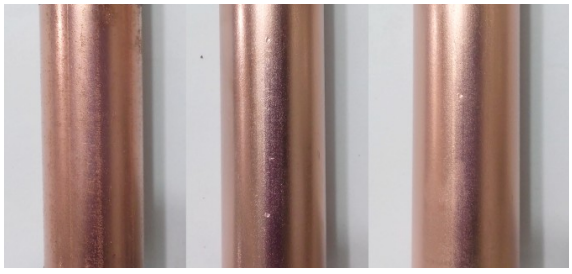


Figura 37. Tubos desde la izquierda 5, 6 y 4 realizados en celda rotante en orden de densidad de corriente creciente. Ensayos con aditivo y de 30 µm de espesor.

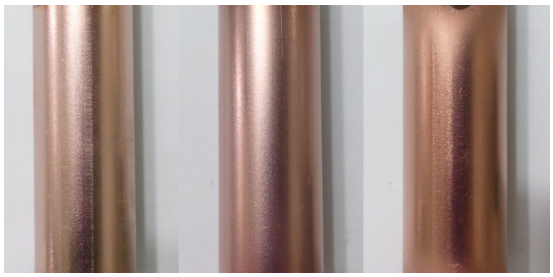


Figura 38. Tubos desde la izquierda 9, 8 y 7 realizados en celda rotante en orden de densidad de corriente creciente. Ensayos sin aditivo y de 10 µm de espesor.

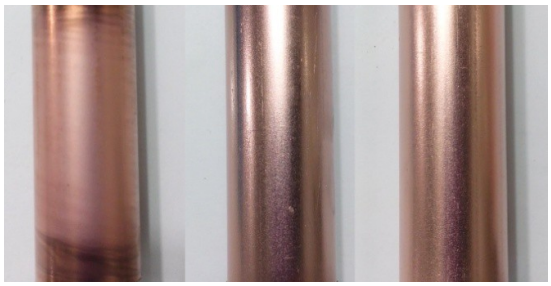


Figura 39. Tubos desde la izquierda 12, 11 y 10 realizados en celda rotante en orden de densidad de corriente creciente. Ensayos con aditivo de 10 µm de espesor.

La *Tabla 7* muestra la eficiencia catódica obtenida en cada ensayo.

Tabla 7. Eficiencia de los tubos realizados en la celda.

Ensayo	Masa depositada (g)	Masa teórica (g)	Eficiencia (%)
1	1,0687	0,9758	**109,5**
2	0,8216	0,8215	**100,0**
3	0,8054	0,8087	**99,6**
4	0,7978	0,8097	**98,5**
5	0,7759	0,8194	**94,7**
6	0,7798	0,8058	**96,8**
7	0,2662	0,2684	**99,2**
8	0,2717	0,2696	**100,8**
9	0,2886	0,2700	**106,9**
10	0,2679	0,2703	**99,1**
11	0,2762	0,2710	**101,9**
12	0,2952	0,2752	**107,3**

Observaciones

Todos los recubrimientos resultaron brillantes.

De los depósitos de 30 µm de espesor se despegaron los obtenidos a 30 y 70 A/ft^2 sin aditivo y el de 70 A/ft^2 con aditivo, pero en un área menor. El resto presentó buena adherencia.

Los depósitos realizados a 8 A/ft^2 presentaron estructuras globulares sobre su superficie, las cuales disminuyeron con el agregado de aditivo y a menor espesor (10 µm).

La eficiencia fue cercana a 100% en todos los ensayos y no se modificó por el agregado de aditivo.

7) Tensiones internas

La tensión interna es una fuerza residual presente en el interior del depósito metálico que puede ser una fuerza de compresión que tiende a expandir el recubrimiento (“compressive”) o una fuerza de tensión que tiende a contraerlo (“tensile”) con respecto al sustrato. Su medida es importante ya que en un proceso industrial se requiere obtener un material con una tensión interna que se mantenga en un cierto rango especificado. De lo contrario, el depósito puede por ejemplo pelarse, agrietarse, deformarse, perder adhesión al sustrato y volverse más propenso a la corrosión.

Muchos son los factores que afectan el valor de tensión interna, por ejemplo, la temperatura, composición de la solución, pH, agitación del baño, presencia de impurezas, concentración de aditivo y densidad de corriente de trabajo. En este informe se analiza sólo la influencia de los últimos dos.

Descripción del equipo y solución a utilizar

Para poder medir la tensión interna de un depósito metálico existen numerosos métodos. En nuestro caso utilizamos el BentStrip Test el cual es sencillo y rápido de llevar a cabo. Consiste en realizar el depósito sobre una tira de metal muy delgada que se divide en dos tiras secundarias en uno de sus extremos. Cada una de ellas tiene una cara libre sobre la cual se realiza el electrodepósito y otra cubierta por una resina que impide que se deposite el metal. En cada lado, el electrodo tiene una tira aislada y otra sin aislar (*Figura 40*).

Las tiras metálicas utilizadas fueron las PN: 2042B hechas de una aleación de hierro y níquel de espesor 0,0015 in.

Figura 40. Tira para medición de tensión interna antes de realizar el electrodepósito (arriba) y tira ya utilizada (abajo), se observa que el cobre solo se deposita donde no está la resina.

A medida que avanza el electrodeposito las tiras se separan debido a la fuerza que impone la tensión interna y esto puede ocurrir de dos formas de acuerdo a si la tensión es “compressive” o “tensile”. Para la primera forma y como se observa en la Figura 41 el depósito tiende a expandirse y deforma el sustrato dejando la resina (“resist”) expuesta hacia afuera. Si la tensión es “tensile” el depósito (“plating”) tiende a contraerse quedando del lado de afuera y la resina del lado interno.

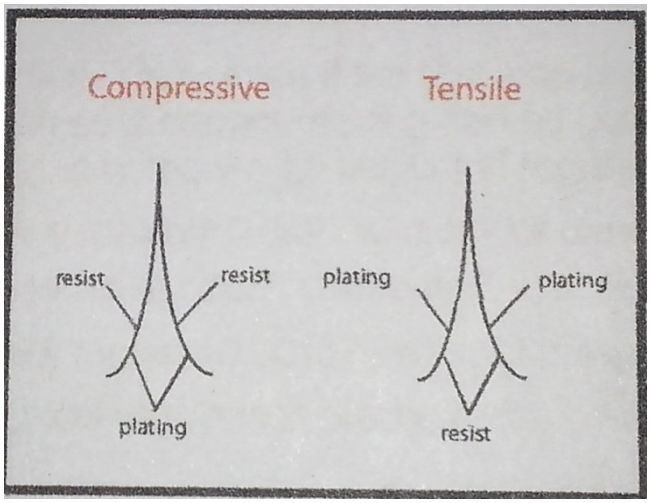


Figura 41. Tipos de tensión interna.

Finalizado el electrodepósito se mide la longitud de separación de las tiras utilizando un instrumento especialmente diseñado para este propósito (*Figura 42*) y con el dato U (apertura de tiras) se calcula la tensión interna (ver anexo).

La celda utilizada es de base rectangular, con espacio para ubicar dos ánodos (en nuestro caso de cobre) sobre los lados más angostos (*Figura 6*). En el centro de la celda está ubicada una placa de metal de la cual se sujeta el cátodo lográndose así mantener la misma distancia ánodo-cátodo de ambas caras de la tira. El volumen de líquido es de 2,27 litros (1/2 gal) sin embargo sólo se requiere agregar solución hasta cubrir completamente las dos tiras secundarias. La celda también posee las conexiones necesarias para conectar los electrodos a la fuente (*Figura 43*).

Figura 42. Equipo para medición del parámetro U (apertura de tiras).

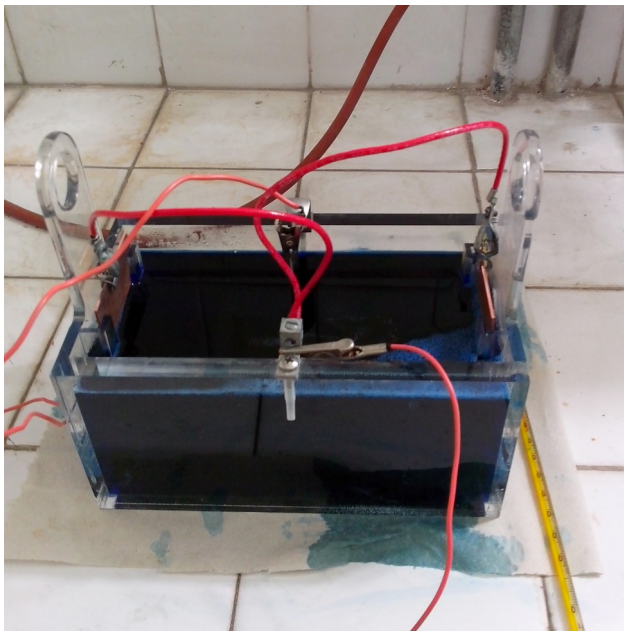


Figura 43. Celda de tensiones internas.

Metodología experimental

Para realizar cada ensayo se prosigue de la siguiente manera:

1. Se decapa durante 1 minuto la tira metálica de acero a utilizar como cátodo y se la enjuaga con agua destilada. Luego se la coloca en la celda y se realiza la conexión eléctrica.
2. Se calienta la solución a utilizar (con o sin aditivo) hasta 60°C y una vez alcanzada esta temperatura se la trasvasa a la celda para realizar el ensayo.
3. Se realiza el electrodepósito midiendo el tiempo con un cronómetro, luego se apaga la fuente y se retira el cátodo de la celda. Se lava éste con agua destilada y alcohol etílico y se lo seca con secador de aire.
4. Para realizar la medida de U se coloca la tira en el elemento medidor y se cuenta el número de incrementos de apertura de las tiras secundarias. También se observa el tipo de tensión ("tensile" o "compressive").

En ninguno de estos ensayos se realizó la limpieza electrolítica con la solución de fosfato concentrada (C) por ser ésta muy alcalina (pH=14) y desintegrar la resina.

Tabla 8. Ensayos de tensión interna realizados

Ensayo	Corriente (A)	Tiempo (s)	j (A/ft^2)	Aditivo	U	S (psi)
1	0,038	1383	4,64	B12	4,0	**2507,2**
2	0,076	690	9,29	B12	2,0	**1256,3**
3	0,155	345	18,58	B12	1,5	**924,0**
4	0,035	1383	4,64	sa	1,0	**680,5**
5	0,070	690	9,29	sa	2,0	**1364,0**
6	0,153	345	18,58	sa	1,5	**936,1**

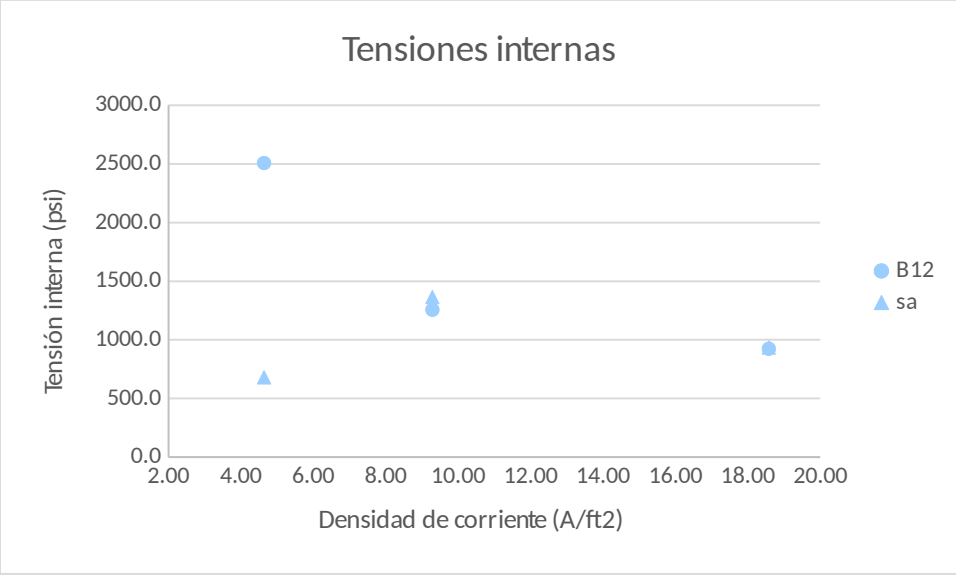


Figura 44. Tensiones internas.

Los ensayos realizados se muestran en la *Tabla 8*. Las tensiones internas obtenidas se graficaron en la *Figura 44*, en la que se observa que al aumentar la densidad de corriente

disminuye la diferencia en los valores de tensión para los depósitos con y sin aditivo, lo cual mejora el recubrimiento. El tipo de tensión en todos los depósitos obtenidos fue “tensile”.

Observaciones

Sólo se observa una diferencia en la tensión interna a bajas densidades de corriente (5 A/ft^2), en ese valor aumenta la tensión con el agregado de aditivo. Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente los valores de tensión son independientes del agregado de aditivo.

8) Anexo

Distribución de densidad de corriente en celda de Hull

La *Ecuación (1)* empírica mencionada también en el trabajo de Madore y Landolt [6] representa la densidad de corriente a lo largo del cátodo en la celda de Hull. En la Figura 45 se representa la forma de la función.

$$j(x) = j_{avg}\left[2{,}33 * \log\left(\frac{1}{1-x}\right) - 0{,}08\right] \qquad \textit{Ecuación (1)}$$

Donde:

x es una distancia adimensional, x=0 en el borde de menor densidad de corriente (donde la distancia entre el ánodo y en cátodo es mayor) y es 1 en el otro extremo.

j(x) es la densidad de corriente en x en A/ft^2.

j_{avg} es la densidad de corriente media sobre el cátodo y se obtiene como la corriente total sobre el área del cátodo en A/ft^2.

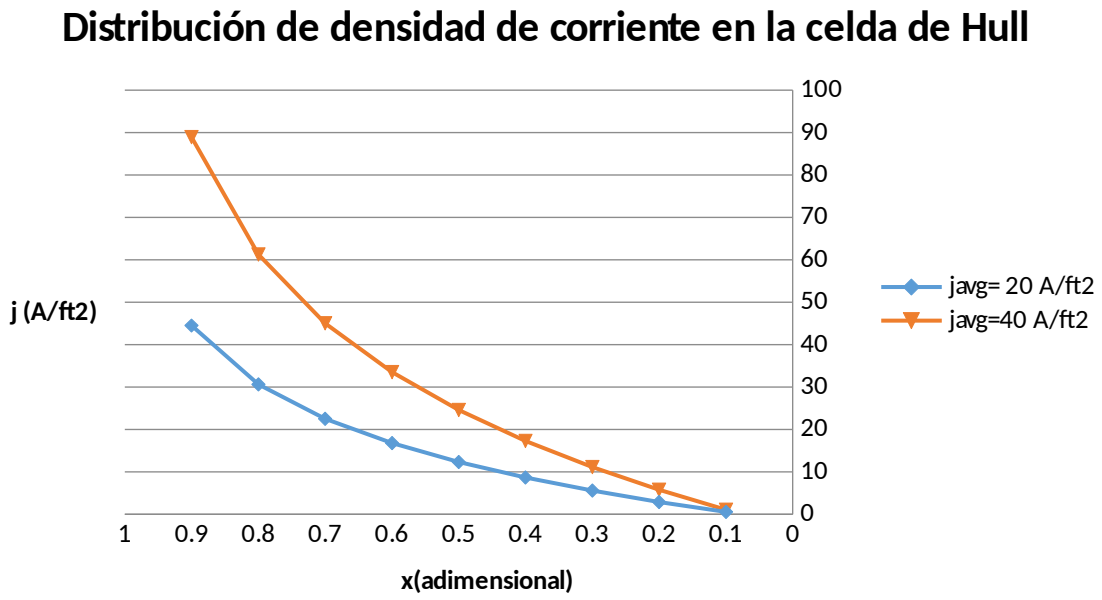


Figura 45. Distribución de densidad de corriente en celda de Hull.

Cálculo de la eficiencia de corriente

Para conocer la eficiencia se calcula primero la masa real de cobre depositada (m_r) con la diferencia de pesos inicial (p_i) y final (p_f) del cátodo, según la *Ecuación 2*, o a partir del espesor real que se mide en las imágenes SEM, según la *Ecuación 3*.

$$m_r = p_f - p_i \qquad \textit{Ecuación (2)}$$

$$m_r = \rho . e . A$$ *Ecuación* (3)

Donde:

ρ= densidad del cobre= 8,96 g/cm^3.

e= espesor depositado [cm].

A= Área del cátodo [cm^2].

Luego se calcula la masa teóricamente depositada (m_t) con la ley de Faraday (*Ecuación 4*), y finalmente la eficiencia con la *Ecuación 5*.

$$m_t = \frac{I . t . M}{n . F}$$ *Ecuación (4)*

Donde:

I= Corriente [A].

t= tiempo de deposición [s].

M= peso molecular del cobre = 63,55 g/cm^3.

n= número de electrones requeridos para reducir el cobre a cobre metálico= 2.

F= constante de Faraday= 96500 C.

$$\text{Eficiencia} = \frac{m_r}{m_t} * 100$$ *Ecuacion (5)*

Cálculo de tensión interna

Para calcular el valor de tensión interna se utilizó la *Ecuación 6* provista por el fabricante de la celda.

$$S = \frac{UKM}{3T}$$ *Ecuación (6)*

Donde:

S= tensión interna [psi].

U= número de incrementos de apertura de las tiras.

K= constante de calibración de la tira. En este caso K=0,2282.

M=módulo de elasticidad del depósito/ módulo de elasticidad del material del substrato. Su valor se obtiene de una tabla provista por el fabricante conociendo el metal a depositar y el material del sustrato (PN: 2042B). M=0,81.

T= espesor del depósito [in].

Se calculó en cada caso con la corriente y el tiempo del ensayo.

9) Conclusión

De los aditivos probados se seleccionó el Laring B12 ya que con él se consiguió aumentar la zona brillante hasta 40 A/ft^2 aproximadamente y la zona opaca hasta 150 A/ft^2. Se comprobó que este aditivo no perjudica la eficiencia ni la adherencia al sustrato, y sólo aumenta la tensión interna del depósito a bajas densidades de corriente (menor a 5 A/ft^2) respecto a los ensayos sin aditivo.

Observando las imágenes SEM se determinó que el agregado de aditivo Laring B12 aumenta la densidad de grietas observadas, pero que mejora considerablemente la morfología, obteniéndose un recubrimiento nivelado y homogéneo, sin dendritas observables en el rango de densidades de corriente que se define en la *Figura 4*.

La eficiencia de corriente fue de aproximadamente 100% en todos los ensayos realizados tanto en placas planas como en los cilindros rotantes.

Respecto a la adherencia, se comprobó que para que la misma sea aceptable se debe realizar un tratamiento al sustrato de acero previo al electrodepósito. De los tratamientos analizados se seleccionó la limpieza electrolítica con solución de fosfato concentrada (solución C) y posterior decapado en ácido sulfúrico diluido durante un minuto. Con este procedimiento se obtuvo un depósito adherente de 30 µm a 70 A/ft^2 en placas planas y a 30 A/ft^2 en cilindro rotante, en presencia de aditivo.

En conclusión, se logró mejorar los depósitos obtenidos a partir de la solución base con el agregado de aditivo y mediante un procedimiento de preparación del metal base. Como resultado se obtuvieron depósitos brillantes, adherentes y homogéneos de hasta 30 µm de espesor y en un amplio rango de densidades de corriente tanto en placas planas como en cilindros rotantes.

12) Bibliografía

[1] Modern Electroplating. 5° edición. Editado por Mordechay Schlesinger. Editorial Wiley. 2010.

[2] Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros. P. Pary, L. N. Bengoa, W. A. Egli. 2015.

[3] Hydra-Medusa created by Ignasi Puigdomenech, KTH Royal Institute of Technology, Sweden.

[4] Electrodeposition, the Materials Science of coatings and substrates. Jack W. Dini. Noyes publications 1993.

[5] Galvanoplastía aplicada, teoría y práctica. Pedro Claudio Rodriguez. Editorial Alsina. 2010.

[6] The Rotating Cylinder Hull cell: Design and Application. Madore y Landolt. 1993.