



COBREADO ALCALINO SIN CIANURO: EVALUACIÓN DE ADITIVOS EN CELDAS DE USO INDUSTRIAL

Paola Pary^(1,2), Leandro N. Bengoa^{(1,2)*}, Pablo R. Seré⁽¹⁾ y Walter A. Egli⁽¹⁾

(1) *Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CICPBA-CONICET-UNLP), Av. 52 s/n 121 y 122, B1900AYP, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

(2) *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Av. 1 y 47, B1900TAG, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

* *Correo Electrónico (autor de contacto): l.bengoa@cidepint.gov.ar*

Se cobraron piezas de acero de distintas geometrías para lo cual se utilizaron dos tipos de celdas; tambor rotativo y tipo "rack" de cátodo oscilante. Como complejante se utilizó glutamato de sodio en reemplazo del cianuro. Se evaluaron tres aditivos (tetraetilenpentamina, polyquaternium-2 y polyquaternium-7). El agregado de aditivos en todos los casos produjo cambios en la eficiencia catódica. En algunos casos se observó una mejora en el aspecto superficial de las piezas cobreadas. Los recubrimientos obtenidos no presentaron grietas o zonas desprendidas del sustrato una vez secos. La adherencia determinada por llama fue adecuada en todos los depósitos obtenidos.

El reemplazo del cianuro con glutamato de sodio como agente complejante del ion cúprico en baños alcalinos de cobreado resulta beneficioso desde un punto de vista de salud y medioambiental. A diferencia del caso de baños de cincado alcalino, el uso de aditivos no es indispensable cuando se trata de depósitos de cobre ya que no suelen utilizarse como terminación final. Sin embargo, pueden agregarse aditivos cuando las piezas a cobrear presentan geometrías irregulares y se necesita un alto poder cubriente. La cantidad, el tamaño y la forma de las piezas que se desee recubrir determinarán a su vez, el formato de la celda a utilizar, siendo las de tipo "rack" y de tambor rotatorio las más comunes a nivel industrial [1]. En las celdas "rack" las piezas a cubrir se fijan a un soporte metálico que, por una parte las sostiene y además, proporciona el contacto eléctrico por medio de ganchos o pinzas en su parte superior. Dicho soporte está conectado a la fuente que proporciona la corriente requerida para realizar el depósito. Cuando se requiere agitación, se hace burbujear aire o se mueve el soporte de forma oscilante mediante un motor. Por su parte, las celdas de tambor rotatorio se utilizan cuando la cantidad y el tamaño pequeño de las piezas que se necesita recubrir hacen poco práctico (o imposible) sujetarlas a soportes. Las piezas se introducen en un tambor que gira lentamente. El mismo va pasando de cuba en cuba hasta completar el proceso (limpieza electroquímica, decapado y electrodeposición). En este estudio se evaluaron tres aditivos orgánicos (tetraetilenpentamina, polyquaternium-2 y polyquaternium-7) empleando estos dos formatos de celdas.

Se cobraron arandelas ("rack") y remaches de acero (tambor) empleando como electrolito base una solución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M) y $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$ (0,6 M) con agregado de KOH hasta $\text{pH}=8$ y $T=60 \pm 5^\circ\text{C}$. La densidad de corriente utilizada fue de $4,5 \text{ A/dm}^2$ y corresponde a una velocidad de cobreado teórica de $1 \mu\text{m/min}$. La preparación superficial de las piezas consistió en un decapado inicial con HCl 33% v/v con $T=40-50^\circ\text{C}$ por 2', luego una limpieza electroquímica catódica ($j= 7 \text{ A/dm}^2$) en NaOH 10% p/p a $T=40-50^\circ\text{C}$ durante 2' y finalmente, un decapado en solución H_2SO_4 10 %v/v a $T=40-50^\circ\text{C}$ durante 2'. Se las enjuagó con agua destilada antes de colocarlas en la celda. Se fijó como objetivo un espesor teórico de $4 \mu\text{m}$. La morfología de los depósitos se caracterizó por SEM. La eficiencia catódica se calculó a partir del espesor real de los recubrimientos determinado según la norma ASTM B504 . La adherencia del cobre sobre acero se evaluó por el método de llama.

Los depósitos de cobre sobre arandelas de acero en celda "rack" con cátodo oscilante se presentan en la Figura 1. Los recubrimientos en todas las arandelas fueron opacos,

homogéneos y ninguna mostró grietas o zonas desprendidas del sustrato una vez secos. El ensayo de adherencia por llama arrojó resultados positivos para todos los depósitos, sin quedar restos de cobre en la cinta excepto en una pequeña cantidad al emplear el aditivo PQ-2.

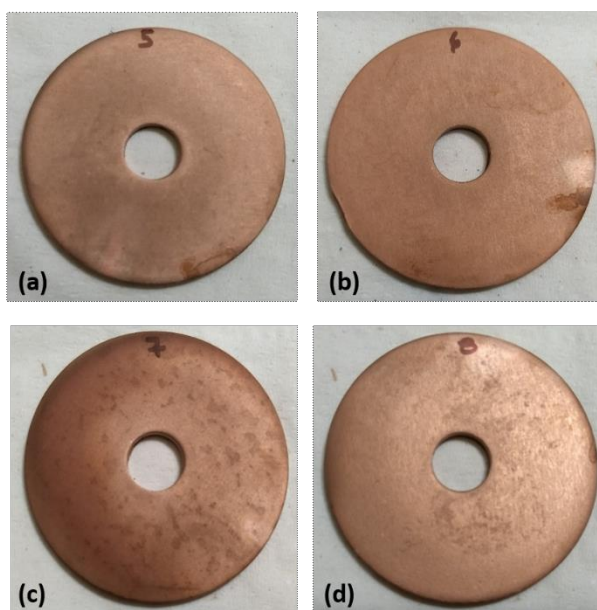


Figura 1: Depósitos sobre arandelas de acero (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7 (d) PQ-2

La Tabla 1 muestra los resultados la eficiencia catódica estimada (EC) para las arandelas y los remaches. Se observa que en las condiciones de trabajo la eficiencia catódica es inferior al 100 % para todos los casos considerados. A su vez, en el caso de las arandelas los aditivos orgánicos necesarios para lograr el nivelado y brillo del depósito, generaron una disminución en la eficiencia catódica de 10-20%.

Todos los depósitos obtenidos en la celda de tipo "rack" presentaron morfologías similares y apariencia opaca. La adherencia fue adecuada en todos los casos. Todos los aditivos ensayados bajaron la EC. Los aditivos de la familia polyquaternium fueron los que afectaron en menor proporción la eficiencia.

| Electrolito | EC de las arandelas "rack" (%) | EC de los remaches tambor (%) |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Sin aditivos | 70 | 44 |
| TEPA | 48 | 55 |
| PQ-7 | 54 | 73 |
| PQ-2 | 57 | 65 |

Tabla 1. Eficiencia catódica para las distintas piezas cobreadas

Los remaches cobreados utilizando la celda de tambor rotativo se muestran en la Figura 3. La carga recomendada es de 40-60% del volumen total del tambor [2]. En cada lote se trabajó con 50 piezas que representan aproximadamente 200 g de material (área \approx 200 cm²). Los remaches cobreados sin aditivo resultaron oscuros y opacos mientras que aquellos obtenidos con los aditivos polyquaternium si bien también fueron opacos, su coloración fue más clara. El lote cobreado con TEPA fue brillante, de color más claro que el resto y sin zonas de óxido o manchas. Todas las muestras pasaron el ensayo de adherencia por llama, por lo que puede decirse que los depósitos cumplen con una adecuada adherencia al sustrato. En el tambor rotatorio se ve que la EC no sigue la misma tendencia que en celda "rack" dado que los aditivos aumentaron su valor entre 10-30 %. Además, en este caso sí es notoria la mejoría del aspecto de los depósitos al agregar niveladores.

Las imágenes SEM de los depósitos sobre los remaches se muestran en la Figura 4. Los remaches cobreados sin aditivos presentaron un depósito no homogéneo y con estructuras dendríticas en su superficie, lo que explica su aspecto oscuro y opaco. En las micrografías

de los depósitos con niveladores la morfología es globular muy similar a la hallada en los depósitos sobre arandelas en la celda "rack". Particularmente, el recubrimiento obtenido con TEPA tiene una superficie más nivelada que los dos restantes. Esto es consistente con su mejor aspecto macroscópico.



Figura 2: Remaches cobreados en tambor rotatorio (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7 (d) PQ-2

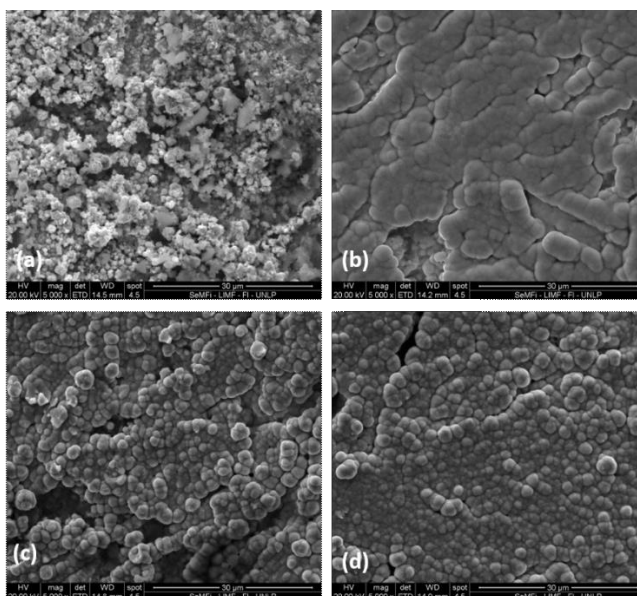


Figura 3: Remaches cobreados en tambor rotatorio (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7 (d) PQ-2

Los resultados obtenidos indican que en el caso del cobreado de arandelas en celda tipo "rack" de cátodo oscilante el agregado de los aditivos no produjeron un cambio en la apariencia y; además, bajaron la eficiencia catódica. En el caso del cobreado de remaches en celda tipo tambor rotativo todos los aditivos mejoraron la eficiencia y el aspecto superficial. El recubrimiento más homogéneo y brillante fue el obtenido con TEPA, el más eficiente el obtenido con PQ7.

Agradecimientos: Los autores agradecen al CONICET, a la CICPBA, a la ANPCyT (PICT Start up-3819) y a la Facultad de Ingeniería de la UNLP por el apoyo económico para llevar adelante el presente trabajo de investigación

Referencias

- [1] D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrochemical engineering, en: Industrial Electrochemistry, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993, pp. 60-172.
- [2] R. Singleton, Barrel plating, 1999.