*Jornadas sobre Tecnología de Recubrimientos*
*24 de Abril de 2020*
*La Plata- Buenos Aires- Argentina*

# Recubrimientos metálicos: obtención y técnicas de caracterización

P. Pary[(a),(b)], L. N. Bengoa[(a),(b)], P. R. Seré[(a)], W. A. Egli[(a)]

[(a)]*Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-Facultad de Ingeniería-UNLP, Buenos Aires, Argentina*
[(b)]*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina*

Autor principal: *p.pary@cidepint.ing.unlp.edu.ar*

Los metales se han utilizado para recubrir objetos desde tiempos antiguos con fines tan diversos como simplemente decorativos (oro, plata), protección contra la corrosión (cinc, níquel, cromo), o mejora de propiedades de las superficies como dureza, lubricación o resistencia al desgaste (recubrimientos compuestos). En los últimos años, se ha avanzado además en el desarrollo de nuevos recubrimientos para aplicaciones en el campo de la generación de energía a partir de fuentes renovables, baterías de litio y dispositivos médicos. Además, se han llevado a cabo diversos estudios cuya finalidad es desarrollar baños electrolíticos ecológicamente aceptables. En el CIDEPINT se han formulado baños alcalinos eco-compatibles para depositar cobre, cinc y latones sin utilizar cianuro [1-4]. En su reemplazo como agente complejante de los iones $Cu^{2+}$ y $Zn^{2+}$ se ha utilizado glutamato monosódico, en algunos casos combinado con aditivos orgánicos niveladores y/o abrillantadores.
La formulación y el estudio de estos electrolitos, así como la obtención de recubrimientos a partir de los mismos y su posterior caracterización involucran un conjunto variado de técnicas que, combinadas, permiten conocer el comportamiento de las soluciones bajo distintas condiciones operativas y las propiedades que presentan los recubrimientos metálicos obtenidos a partir de éstas. El objetivo de este trabajo es presentar las distintas técnicas disponibles en nuestro laboratorio y su potencialidad para el estudio de distintos sistemas.

*Caracterización electroquímica de los electrolitos formulados*
Los electrolitos han sido evaluados electroquímicamente empleando un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 204 con *booster* de 10 A que permite trabajar con piezas de tamaños de interés industrial. El conjunto de técnicas utilizadas comprende voltamperometría lineal (VL) y cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Además, este equipo se emplea para determinación de espesor de recubrimientos mediante disolución anódica (norma ASTM 504B).

*Obtención de recubrimientos*
Una vez superada la etapa inicial de formulación y caracterización electroquímica de las soluciones, es importante conocer su capacidad para generar depósitos en distintas condiciones operativas (temperatura, densidad de corriente, agitación, etc). La celda de Hull (CH) es una forma eficiente de evaluar estas diferentes condiciones con un número limitado de ensayos [5]. En el CIDEPINT se cuenta con una CH estática marca Kocour® de 267 mL con control de temperatura, burbujeo de aire y brazo agitador. Además se ha construido una CH rotante [6] también con control de temperatura. El poder cubriente del electrolito es una variable fundamental cuando se desea recubrir piezas de geometría irregular y puede evaluarse mediante ensayos en celda de Haring-Blum [7]. Los resultados obtenidos en los experimentos realizados con estos equipos han permitido definir condiciones operativas óptimas para la generación de recubrimientos en celdas de configuraciones similares a las industriales en escala de laboratorio. Se cuenta con una celda marca Specialty Test Dev&Co. para medir tensiones internas de los recubrimientos con electrodos Cu-Fe (14000 a 106 kPa) y Ni-Fe (3500 a 55000 kPa).
En la industria galvanoplástica existe una gran variedad de sistemas para obtener recubrimientos metálicos. La cantidad, el tamaño y la forma de las piezas que se desee recubrir determinarán el tipo de

celda a utilizar. Las configuraciones de operación discontinua más utilizadas son celdas de tipo "*rack"* y de tambor rotatorio ("*barrel plating"*). En el CIDEPINT se construyeron dos celdas de este tipo las cuales se están utilizando para obtener recubrimientos de Cu, Ni, Cu-NTC, Zn y Cu-Zn.

*Caracterización de recubrimientos*

Los depósitos metálicos se caracterizan en primera instancia con técnicas tradicionales como microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido (SEM), en conjunto con análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Adicionalmente, la eficiencia catódica se evalúa por pesada y/o empleando el equipo de medición de espesores por stripping, fabricado en el CIDEPINT. La orientación cristalográfica preferencial y el tamaño de cristalita de los recubrimientos se determinan mediante difracción de rayos X. Dados los avances realizados en la obtención de depósitos compuestos, se han construido dos tribómetros, uno "ball-on-ring" y otro "ball-on-disk", para llevar a cabo ensayos de resistencia al desgaste y determinación de coeficiente de fricción. Estos equipos se utilizan no sólo para el estudio de recubrimientos de fabricación propia (Cu-$Al_2O_3$, Cu-NTC) sino también en colaboraciones con otros grupos de investigación para la evaluación de fundiciones grises con aplicación en discos de frenos y MDF (fibrofácil) fabricado a partir de residuos biodegradables, entre otros.

**Figura 1**. (a) Recubrimientos de cobre obtenidos con Cu-glutamato (b) Tribómetro *ball-on-disk*

**Palabras claves:** recubrimientos metálicos, codepósitos, caracterización, tribología

**Referencias:**

[1] P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli (2015). Electrochemical Characterization of a Cu(II)-Glutamate Alkaline Solution for Copper Electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society*, *162* (7), D275-D282.
[2] P. Pary, L.N. Bengoa, P.R. Seré, M.S. Conconi, W.A. Egli (2019). New Cyanide-Free Alkaline Electrolyte for the Electrodeposition of Cu-Zn Alloys Using Glutamate as Complexing Agent, *Journal of The Electrochemical Society*, *166* (2), D52-D56.
[3] W. Egli, P.R. Seré, L.N. Bengoa, P. Pary (2016). *Sistema de cobreado electrolítico alcalino libre de cianuro en base a electrolitos con glutamato de sodio.*, Patente AR104254A4.
[4] J. Baliño, P.R. Seré, P. Pary, L.N. Bengoa, W. Egli (2018). *Proceso para obtener latones (Cu-Zn) por vía electrolítica libre de cianuro,* Patente AR107421A1.
[5] R.O. Hull (1939). Current density characteristics, their determination and applications., *Proceedings of the American Electroplater's Society*, *27*.
[6] C. Madore, D. Landolt (1993). The rotating cylinder Hull cell: Design and application, *Plating and surface finishing*, *80,* 69-74.
[7] H.E. Haring, W. Blum (1923). *Transacions of the Electrochemical Society*, *44* (313).