

## Optimización de la adherencia y la resistencia al desgaste de depósitos de cobre obtenidos en medio alcalino libre de cianuro.

P. Pary<sup>(a,b)</sup>, C. Llorens<sup>(b)</sup>, L.N. Bengoa<sup>(a,b)</sup>, P.R. Seré<sup>(a)</sup>, W.A. Egli<sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), La Plata, Argentina

<sup>(b)</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

Autor principal: p.pary@cidepint.gov.ar

Los electrolitos de cobreado alcalino formulados a base de cianuro son ampliamente utilizados en la industria galvanoplástica. En general, se emplean para generar recubrimientos de bajo espesor (“strike”) cuya función es proteger el sustrato, usualmente acero, cinc o aleaciones, del ataque corrosivo producido por los medios ácidos requeridos en procesos posteriores, como el cobreado en soluciones tradicionales de sulfato.

La necesidad de reducir y/o eliminar de estas formulaciones los compuestos cianurados ha generado nuevas líneas de investigación cuyo objetivo es proponer alternativas de menor toxicidad y más simples desde el punto de vista del manejo de los residuos generados. El glutamato monosódico como agente complejante eco-compatible ha generado buenos resultados en cuanto a brillo, nivelado y espesores de recubrimiento para diversas condiciones de trabajo, incluyendo pH, temperatura y densidad de corriente, permitiendo además, la obtención de depósitos compuestos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1,2].

Un requerimiento que debe cumplir un recubrimiento metálico o metálico compuesto para que resulte de interés tecnológico es una adecuada resistencia al desgaste y una buena adherencia al sustrato, en especial teniendo en cuenta que, en general, las piezas recubiertas se encuentran sometidas a exigentes condiciones de uso. En este trabajo se presentan los estudios realizados para alcanzar las condiciones óptimas que favorecen dichas propiedades en recubrimientos metálicos de cobre.

El electrolito usado es una solución 0,2 M de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O y 0,6 M de C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Na cuyo pH se ajustó mediante adición de KOH. Todos los depósitos se llevaron a cabo sobre cátodos cilíndricos de acero al carbono (SAE 1010), previamente tratados con limpieza electroquímica anódica en NaOH 10% p/v a 50°C con una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup> durante 2’ y luego, decapados en solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %v/v a temperatura ambiente durante 2’. En todos los experimentos la velocidad de rotación fue de 400 rpm. Se evaluó el efecto de un aditivo nivelador, la tetraetilenpentamina (TEPA) en concentraciones de 10 y 20 ml/L. Se realizaron experiencias a pH=5, 6,5 y 8. Se analizó el comportamiento a 4 densidades de corriente. La adherencia de los depósitos de cobre se evaluó cualitativamente mediante el método de exposición a la llama empleado en la industria galvanoplástica como método práctico de control. En este procedimiento se expone la muestra recubierta a una llama durante 1’ y luego se sumerge en agua a temperatura ambiente de modo que sufra un enfriamiento brusco. La adherencia se considera adecuada siempre que el depósito no se ampolle, agriete o desprenda del sustrato. Dado que las tensiones internas de los recubrimientos inciden en su adherencia al sustrato, éstas se midieron mediante el método “bent strip” que consiste en depositar un espesor de 2,54 μm del metal de interés en electrodos especialmente diseñados (Specialty Test & Development Co. PN:2042B). Los mismos presentan dos extremos con una cara expuesta y la otra cubierta con una resina aislante, de manera tal que al realizarse la experiencia las caras opuestas queden cubiertas con el depósito. Como resultado, dichos extremos se separan y se mide el número total de incrementos entre ellos (U) a partir del cual se calcula la tensión interna (S) mediante la ecuación (1):

$$S = \frac{UKM}{t} \quad (1)$$

donde K es una constante de calibración propia de los electrodos ( $39,94 \text{ Nm}^{-1}$ ), M es el cociente entre los módulos de elasticidad del sustrato y del depósito (1,43) y t es el espesor del depósito. La naturaleza de la tensión se evalúa de acuerdo a la posición de las caras aisladas del electrodo, siendo de tensión si quedan orientadas hacia adentro y de compresión en caso contrario. Por último, para evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos, se realizaron ensayos tribológicos con un equipo “ball on ring” diseñado en el CIDEPINT a una carga de 5 N durante 5’ y a una velocidad de rotación de 175 rpm para depósitos obtenidos a una densidad de corriente de  $1,6 \text{ A/dm}^2$ .

Los depósitos obtenidos sobre los cilindros de acero fueron brillantes, homogéneos y tuvieron una adecuada adherencia, medida por el ensayo de llama, exceptuando aquellos obtenidos a  $\text{pH}=5$ . Éstos se desprendieron del sustrato inmediatamente finalizada la electrólisis, por lo que se descartó esta condición para los siguientes ensayos. Los valores de S medidos se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Tensiones internas de recubrimientos de cobre.

pH	C <sub>TEPA</sub> (ml/l)	j (A/dm <sup>2</sup> )	S (kPa)
6,5	0	0,80	196
8	0	0,80	65
6,5	0	2,27	627
8	0	2,27	878
6,5	20	0,80	720
8	20	0,80	589
6,5	20	2,27	1881
8	20	2,27	627

Para las muestras sin aditivo, el menor valor de S se obtuvo a  $\text{pH}=8$ , lo cual es coincidente con lo observado en el ensayo de adherencia por llama. Sin embargo, no ocurre lo mismo en las muestras con TEPA.

Para evaluar la resistencia al desgaste se llevaron a cabo ensayos tribológicos como caracterización inicial pensando en la posterior incorporación de partículas que le confieran propiedades lubricantes al recubrimiento de cobre. Algunos recubrimientos se desprendieron a cortos tiempos de ensayo (aproximadamente 60 segundos) durante los ensayos tribológicos. Las condiciones que resultaron más favorables fueron  $\text{pH}=8$  sin aditivo y  $\text{pH}=6,5$  con 20 ml/l de TEPA. En general, no se detectaron diferencias significativas en el valor del coeficiente de fricción en las distintas condiciones ensayadas.

**Palabras claves:** Cobreado, Alcalino, Glutamato, Adherencia, Tribología

**Área de interés:** Área 3, Materiales y Manufactura

**Tipo de presentación:** Oral (X) Poster ( )

**Referencias:**

- [1] Pary, P, Bengoa, L.N, Egli, W. A. (2015) Electrochemical characterization of a Cu(II)-Glutamate alkaline solution for copper electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (7), D275-D282.
- [2] Bengoa, L.N., Pary, P., Egli, W.A. (2016) Codeposition of particles: role of adsorption of the electroactive species. *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (14), D1-D7.