

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros

P. Pary^{a,b}, L. N. Bengoa^{a,b}, W. A. Egli^a

^aGrupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, Av. 52 s/n, entre 121 y 122, 1900, La Plata, Argentina

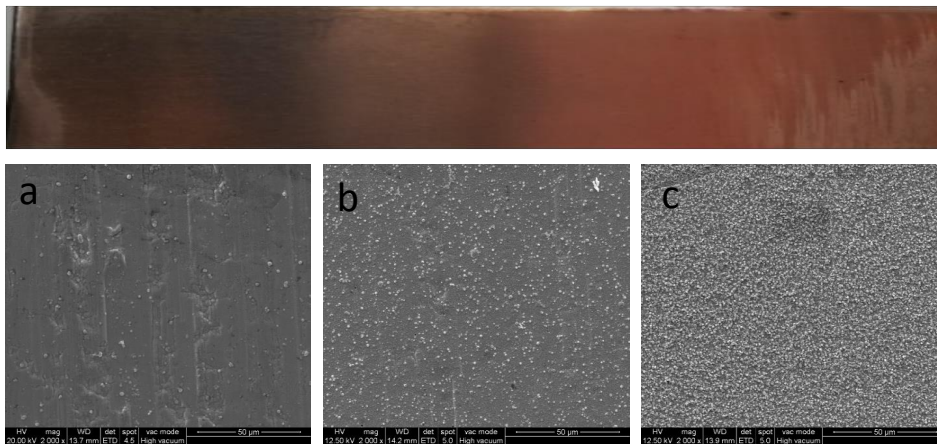
^bFacultad de Ingeniería, Av. 1 y 47, 1900, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

Email: anelpire8@cidepint.gov.ar, anelpire4@cidepint.gov.ar, anelpire3@cidepint.gov.ar

Preferencia de presentación (oral o póster): oral

Palabras Claves: *electrodepósitos, cobre, glutamato, celda de Hull*

Resumen Gráfico:



En este trabajo se estudió un electrolito de cobreado en medio alcalino libre de cianuro con el objetivo de seleccionar las condiciones más favorables para la obtención de electrodepósitos de buena calidad. En este nuevo sistema el cianuro fue reemplazado por glutamato de sodio, capaz de formar complejos de carga con el cobre, como a los aniones encontrados en baños cianurados. Se estudió la influencia de la relación glutamato/cobre, la temperatura, el pH y la densidad de corriente en las características de los depósitos (rugosidad, morfología, aspecto) mediante ensayos en celda de Hull. En la imagen se ve el mejor resultado obtenido en la celda de Hull estática en donde es posible distinguir tres zonas: brillante (a) para densidades de corriente menores a $0,6 \text{ A/dm}^2$, semibrillante (b) para valores entre $0,6 \text{ A/dm}^2$ y 1 A/dm^2 y opaca (c) en el rango de 1 A/dm^2 a 4 A/dm^2 .

Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros

P. Pary^{a,b,}, L. N. Bengoa^{a,b}, W. A. Egli^a*

^aGrupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, Av. 52 s/n, entre 121 y 122, 1900, La Plata, Argentina

^bFacultad de Ingeniería, Av. 1 y 47, 1900, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: anelpire8@cidepint.gov.ar

ABSTRACT

The alkaline cyanide-based electrolytes used for the electrodeposition of copper onto less noble substrates produce good quality deposits. However, they are highly polluting and generate toxic residues which are difficult to treat and dispose. Due to this situation, a cyanide-free alkaline electrolyte containing copper sulfate and sodium glutamate as complexing agent was prepared and studied. The effect of pH, temperature and glutamate / copper ratio (R) on copper deposits was investigated in order to determine the most favorable operating conditions for this electrolyte. Electrodeposition experiments were carried out in a Hull cell using steel electrodes (Q-panel QD-36) as substrate and a copper plate as anode. Furthermore, determination of internal tensions of the coatings was conducted. All deposits obtained were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The results allowed the distinction of four areas, namely bright, semi-bright, opaque and dendritic deposits. The condition pH = 8, 60 °C and R = 3 was the best for the studied system, since deposits show adequate characteristics in a wider range of current densities than in other operating conditions..

Keywords: electrodeposits, copper, glutamate, Hull cell

RESUMEN

Los electrolitos utilizados para el electrodeposición de cobre en medio alcalino con cianuro permiten obtener depósitos de buena calidad. Sin embargo, son altamente contaminantes y generan residuos tóxicos difíciles de tratar y disponer. Debido a esta situación, se estudió un electrolito alcalino libre de cianuro preparado a partir de sulfato de cobre y glutamato de sodio como agente complejante. Se analizó el efecto del pH, la temperatura y la relación glutamato/cobre (R) del baño en la calidad de los depósitos de cobre, con el objetivo de determinar la condición operativa más favorable para este electrolito. Se utilizó una celda de Hull con electrodos de acero (Q-Panel QD-36) como sustrato y ánodo de cobre. Además, se llevaron a cabo medidas de tensiones internas de los recubrimientos. Todos los depósitos obtenidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados permitieron distinguir cuatro zonas con depósitos brillante, semi-brillante, opaco y dendrítico. La condición de pH=8, 60°C y R=3 resultó la mejor de las estudiadas, dado que permite lograr depósitos brillantes y con buena adherencia en un rango mayor de densidades de corriente.

Palabras Clave: electrodepositos, cobre, glutamato, celda de Hull

1. Introducción

El cobreado alcalino con electrolitos cianurados es un proceso ampliamente difundido y utilizado. Se emplea habitualmente como una etapa previa al cobreado en medio ácido con electrolitos típicos de sulfato de cobre cuando el sustrato es menos noble, de manera de evitar el cementado espontáneo del cobre.

En la actualidad, la concientización sobre el impacto que generan en el ambiente y en la sociedad los residuos provenientes de este tipo de procesos, genera la necesidad de buscar alternativas más amigables con el medio ambiente, con residuos más inocuos y que favorezcan un entorno laboral menos peligroso. Debido a esto, se decidió estudiar un electrolito de cobreado en medio alcalino libre de cianuro que permita obtener los depósitos comparables a los generados con los baños industriales habituales.

Es sabido que la acción complejante del cianuro debe ser reemplazada para evitar la precipitación de CuO a pH superiores a 4. Dado que los aminoácidos forman complejos estables con el cobre (1) y que en particular aquellos con dos grupos carboxílicos tienen una mayor influencia en el depósito Cu (2), se seleccionó el glutamato de sodio como reemplazante del cianuro.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la temperatura y el pH del baño, la relación glutamato/cobre y la densidad de corriente sobre las características de los depósitos. En base a los resultados obtenidos, se podrán seleccionar las condiciones operativas más favorables para este nuevo electrolito. Para ello, se obtuvieron depósitos en distintas condiciones utilizando una celda de Hull estática (3), la cual permite evaluar el efecto de la densidad de corriente en la apariencia y la morfología de los depósitos realizando una sola experiencia.

2. Experimental.

El electrolito usado en este trabajo fue una solución acuosa 0,20 M de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Cicarelli P.A.). La concentración de glutamato de sodio ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaO}_4$, Anedra 99%) varió de acuerdo a la relación glutamato/cobre (R) deseada (Tabla 1). El pH del baño se ajustó a 6, 8 y 10 utilizando hidróxido de potasio (KOH, Anedra 99%).



Fig. 1. Celda de Hull Kocour Co. utilizada en el presente trabajo

Estos tres valores fueron elegidos de acuerdo a la distribución de especies del sistema cobre-glutamato en función del pH (4).

La celda de Hull (Kocour Co.) en la que obtuvieron los depósitos tiene un volumen de 267 ml y cuenta con sistema de control de temperatura y aireador (Fig. 1).

Como cátodo se usaron chapas de acero (Q-Panel® Smooth Finish QD-36, 0,50 mm × 20 mm × 20 mm) previamente decapadas en H_2SO_4 10% v/v y como ánodo una chapa de cobre. En primer lugar, se analizó la influencia de la temperatura (T) y R en la calidad de los depósitos obtenidos manteniendo el pH constante (pH = 10). Se trabajó a T = 30, 40, 50 y 60°C y R = 1, 2 y 3. Para los valores de T y R que arrojaron mejores resultados, se evaluó el efecto del pH.

En la Tabla 1 se resumen las condiciones de obtención de las distintas muestras.

Muestra	T (°C)	R	pH
M1	30	1	10
M2	40	1	10
M3	50	1	10
M4	60	1	10
M5	30	2	10
M6	40	2	10
M7	50	2	10
M8	60	2	10
M9	30	3	10
M10	40	3	10
M11	50	3	10
M12	60	3	10
M13	60	1	6
M14	60	2	6
M15	60	3	6
M16	60	1	8
M17	60	2	8
M18	60	3	8

Tabla 1. Descripción de las muestras obtenidas en los ensayos de celda de Hull.

Al finalizar cada experiencia, los depósitos fueron lavados primero con agua, luego con etanol y secados con aire tibio. Se tomaron muestras de las distintas zonas detectadas visualmente y se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Quanta200 FEI (fuente de filamento de tungsteno) equipado con un detector EDS.

Posteriormente, y en base a los resultados que arrojaron las experiencias en celda de Hull, se seleccionó una densidad de corriente (DC) y se determinaron las tensiones internas de los depósitos para los tres valores de pH. La técnica empleada consiste en depositar un espesor de 2,54 μm del metal de interés en electrodos especialmente diseñados (Specialty Test & Development Co. PN:2042B, Figura 2a) utilizando la celda mostrada en la Figura 2b (Specialty Test & Development Co). Estos electrodos presentan dos 2 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 (Ec.1):

$$S = UKM/3t \quad \text{Ec. 1}$$

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.

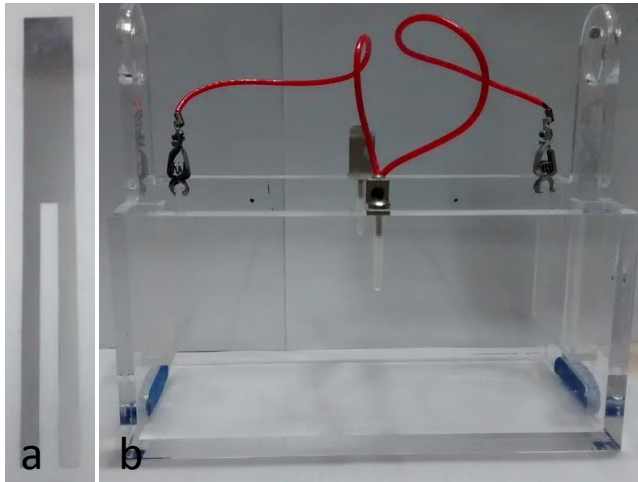


Fig. 2. Sistema de medición de tensiones internas (a) electrodo (b) celda

La naturaleza de la tensión se evalúa de acuerdo a la posición de las caras aisladas del electrodo como se muestra en la Figura 3.

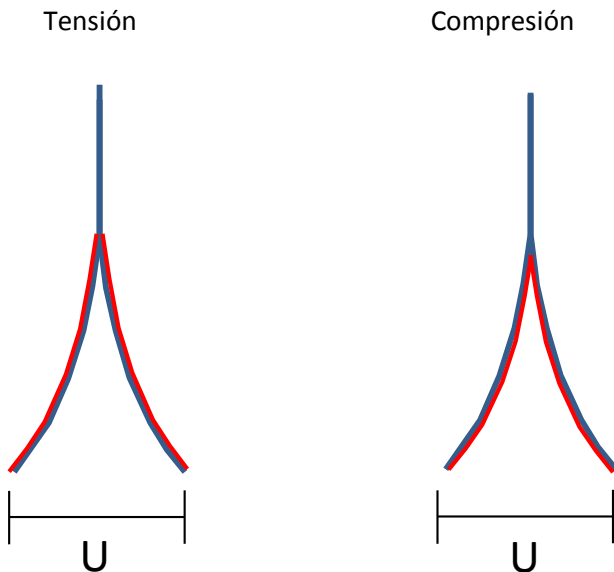


Fig. 3. Comportamiento del electrodo según el tipo de tensión que presente el depósito

3. Resultados y Discusión

Celda de Hull

Pudieron distinguirse 4 zonas en los electrodos de acuerdo a la distribución de corriente: brillante (B), semibrillante (SB), opaca (O) y dendrítica (D), siendo las 3 primeras aceptables para las aplicaciones de este tipo de recubrimientos. En primer lugar se analizaron las muestras M1 a 12, realizadas a $\text{pH} = 10$. Como puede verse en la Figura 4, al aumentar R manteniendo T constante, el rango de DC correspondiente a las zonas aceptables se incrementa, teniendo el mejor resultado cuando $R = 3$. De acuerdo a esto, se seleccionó dicho valor para continuar el estudio.

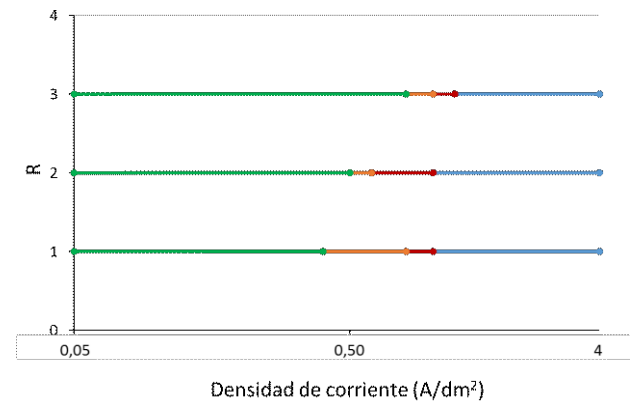


Fig. 4. Efecto de R en la distribución de las distintas zonas para $T = 40^\circ\text{C}$: zona B (verde), SB (naranja), O (rojo), D (azul)

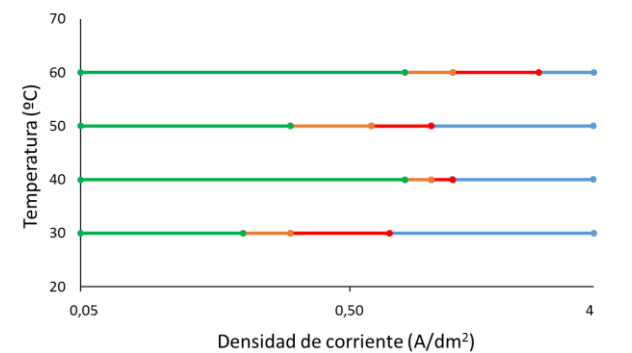


Fig. 5. Efecto de la temperatura en la distribución de las distintas zonas para $R = 3$: zona B (verde), SB (naranja), O (rojo), D (azul)

El efecto de la temperatura sobre la extensión de distintas zonas se muestra en la Figura 5. Los resultados indican que al aumentar T la extensión de la zona D disminuye, con excepción de lo observado cuando la temperatura es incrementada de 40 a 50°C . En particular, a $T = 60^\circ\text{C}$ la zona D se reduce considerablemente y por esta razón, se seleccionó esta temperatura como más favorable.

Finalmente, se estudió el efecto del pH del baño. A pesar de que la zona B abarca un rango de DC más amplio cuando el pH aumenta (Figura 6), se ve que a $\text{pH} = 8$, la zona D desaparece

completamente, siendo posible operar a DC de hasta 40 A/dm² obteniendo depósitos de cobre con buen aspecto (Figura 7).

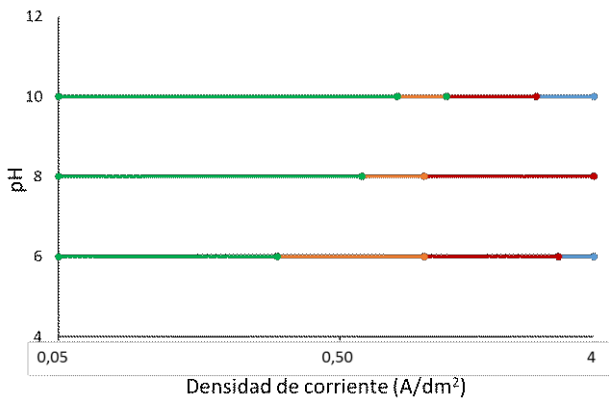


Fig. 6. Efecto del pH en la distribución de las distintas zonas para $T = 60^{\circ}\text{C}$ y $R = 3$: zona B (verde), SB (naranja), O (rojo), D (azul)

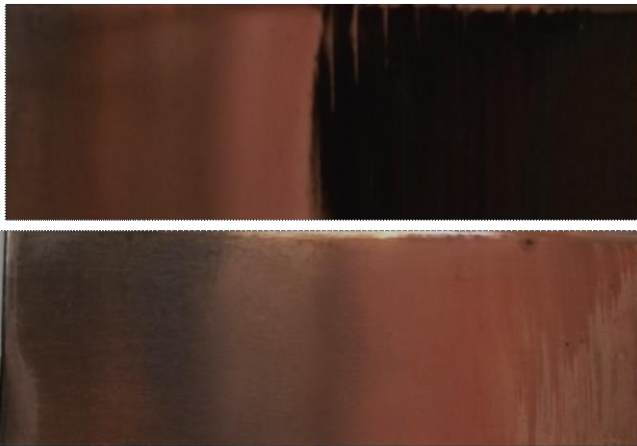


Fig. 7. Aspecto de los depósitos de las zonas diferenciadas para $R = 3$ y $\text{pH} = 8$ a 50°C (arriba) y 60°C (abajo). De izquierda a derecha se muestra la zonas B, SB y O.

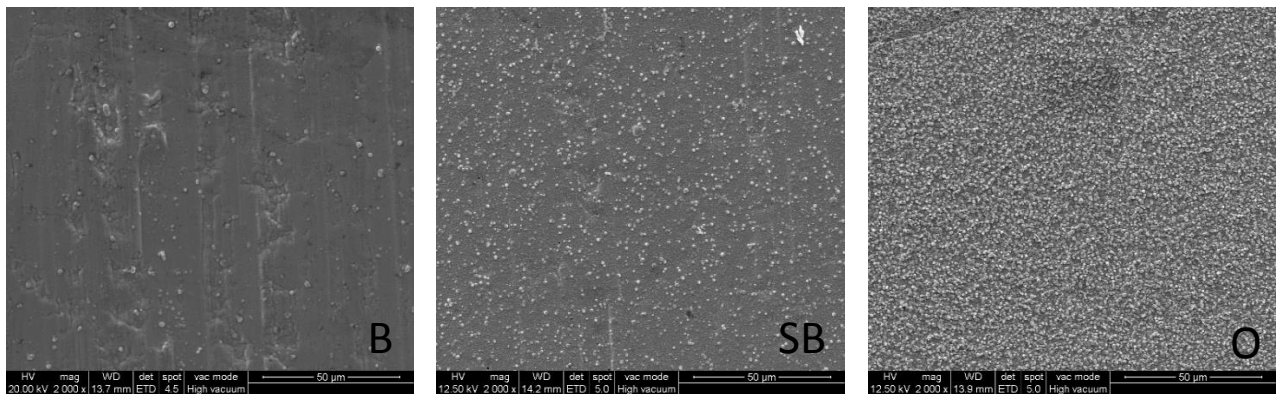


Fig. 8. Imágenes SEM (5000X) de las distintas zonas

Las imágenes SEM de los depósitos de cada zona se muestran en la Figura 8. Las mismas muestran que para la zona B ($\text{DC} < 0,6 \text{ A/dm}^2$) el depósito es uniforme y presenta en su superficie algunas protuberancias globulares, características de un sistema bajo control mixto. La morfología de la zona SB ($0,6 \text{ A/dm}^2 < \text{DC} < 1 \text{ A/dm}^2$) es similar a la de la zona B, aunque la densidad de estructuras globulares es mayor. Finalmente, cuando $1 < \text{DC} < 4 \text{ A/dm}^2$, el depósito obtenido corresponde a la zona O y sobre su superficie pueden observarse estructuras precursoras de dendritas (proceso bajo control activado) (5).

Tensiones internas

Se midió la variación de la tensión interna de los depósitos con el pH del electrolito para $\text{DC} = 1 \text{ A/dm}^2$.

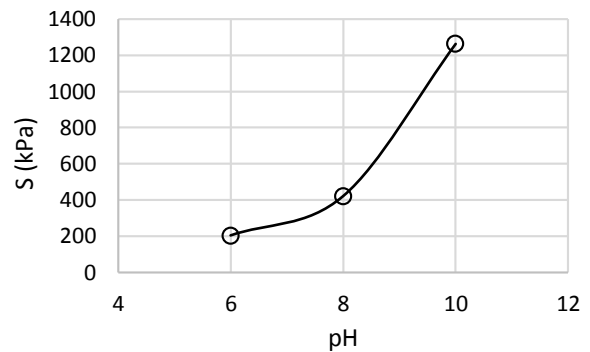


Fig. 9. Tensiones internas en función del pH del electrolito

En todas las condiciones evaluadas las tensiones internas fueron de tensión. Se observó un incremento de las mismas con la adición de álcali al baño (Fig. 9), y en particular, este incremento fue más marcado para pH 10. Este resultado es consistente con la aparición de fisuras en el recubrimiento obtenido a $\text{pH}=10$ (Figura 10), las cuales no fueron detectadas en los dos restantes, cuyos valores de S fueron significativamente menores.

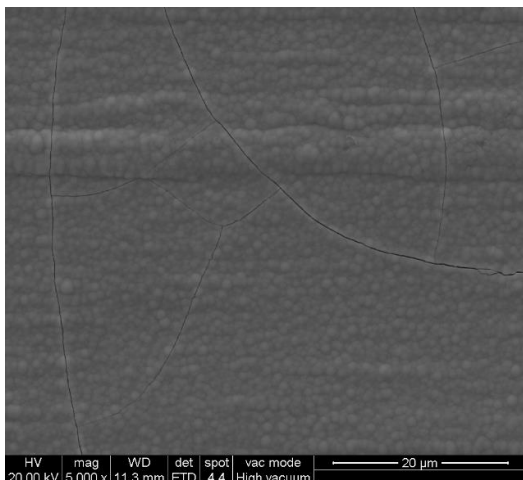


Fig. 10. Imagen SEM (5000X) de depósito para medición de tensiones internas a $\text{pH}=10$

Electrodeposition" *Journal of The Electrochemical Society*. **2015** 162 (7) D275-D282

[5].K. I. Popov and N. D. Nikolic, in *Electrochemical production of metal powders*, S. S. Djokic Editor, Springer, New York (2012).

4. Conclusiones.

Se logró formular un baño de cobreado libre de cianuros con el cual es posible trabajar en un amplio rango de pH. Esto genera un beneficio desde el punto de vista medioambiental como así también económico ya que este sistema permitiría eliminar una etapa en el proceso de cobreado.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se seleccionaron como condiciones óptimas de operación para este electrolito $R=3$, $T=60^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH}=8$. Estas condiciones permiten la obtención de recubrimientos aceptables en un amplio rango de DC, sin necesidad de agregar aditivos que mejoren el brillo o el nivelado. A su vez, estos parámetros se utilizaron en estudios posteriores de caracterización del electrolito y los depósitos de cobre generados (4).

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el financiamiento para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1].R. M. Smith and A. E. Martell, "Critical stability constants. Volumen 6-Second Supplement" Plenum Press.**1989**.
- [2].S. Adamek and C. A. Winkler "Glutamic acid as an addition agent in the electrodeposition of copper" *Canadian Journal of Chemistry*. **1954** 32 (10) 931-940
- [3].D. R. Gabe "Test cells for plating" *Metal Finishing*. **2007** 105 (10) 511-517
- [4].P. Pary, L. N. Bengoa and W. A. Egli "Electrochemical Characterization of a Cu(II)-Glutamate Alkaline Solution for Copper