



RECUBRIMIENTOS CATÓDICOS DE COBRE SOBRE MATRICES DE ACERO, A PARTIR DE SOLUCIONES DE DIFOSFATO A pH 9

J. L. Rodríguez, S. Vásquez B., A. F. Bósquez

Universidad de Panamá, Departamento de Química Física.

RESUMEN

Se ha examinado el efecto de varios parámetros experimentales sobre la calidad y rendimiento de los electrodepositos catódicos de cobre sobre acero inoxidable y acero de bajo contenido de carbono, a partir de soluciones difosfáticas a pH 9. El estudio se centró en la influencia del potencial del electrodo, la temperatura del electrolito, la duración de la electrolisis y la agitación mecánica, sobre el rendimiento y el aspecto físico. Se ubicó, mediante voltametría lineal, una meseta correspondiente a la deposición de cobre entre los potenciales de -1125 y -1275 mV (E.S.C.). Posteriormente, se realizaron electrólisis a diferentes valores de potencial, dentro del rango mencionado, encontrándose como valor óptimo -1175 mV, a temperatura ambiente y sin agitación mecánica. Se observó a -1175 mV, una relación lineal entre la cantidad de cobre depositado y el tiempo transcurrido. El alza de la temperatura aceleró la reacción, pero ya desde 30° C se observó en algunos casos el desmejoramiento de la capa catódica. Además el ánodo de cobre se cubrió con una sustancia de color pardo, presumiblemente Cu_2O . La agitación mecánica acelera notablemente la velocidad de la reacción. Para elucidar cuál es el factor que influye realmente sobre las propiedades del recubrimiento, se llevaron a cabo algunos ensayos en régimen galvanostático, con y sin calentamiento, con y sin agitación y en combinación de los dos parámetros. Se dedujo que, en parte, el aumento de la densidad de corriente, causada por diferentes factores, influye negativamente en la calidad del recubrimiento; sin embargo, aún a baja densidad de corriente, el aumento de la temperatura produce un efecto parecido.

PALABRAS CLAVES

Electrodeposición catódica, cobre, difosfato, cronoamperometría, rendimiento de electrolisis.

INTRODUCCIÓN

La electrodeposición del cobre sobre láminas de acero es una práctica conocida desde hace mucho tiempo [Blum & Hogaboom (1985)], actualmente ha cobrado una importancia especial con el desarrollo de los circuitos impresos [Ye et al (1992)], debido a la excelente conductividad del cobre y por la posibilidad de obtener capas delgadas y uniformes sobre una gran variedad de materiales [Bonou et al (1994), Michailova et al (1993)]. La calidad del electrodepósito depende de muchos factores, tales como: la composición química del baño, el pH, la temperatura, la presencia de ciertos aditivos, la agitación de la solución, el potencial de trabajo, la densidad de corriente, entre otros [Croussier & Bimaghra (1989), Delplancke et al. (1992), Fabricius et al. (1994), Janssen (1988), Konno & Nagayama (1978), Pavlovic et al. (1992), Radovici, et al. (1973 a,b,c), Stoychev et al. (1992), Tam & Taylor (1986), Uceda & O'Keefe (1990)]. Además de influir en la calidad y el rendimiento del depósito catódico, estas condiciones deben mantener el ánodo de cobre activo durante la electrólisis [Souto et al. (1994), Fonseca et al. (1992), Laz et al. (1992), Ling et al. (1994), Ozalinya et al. (1978)].

En el presente trabajo, se buscan aquellas condiciones experimentales que aseguren un electrodepósito de apariencia satisfactoria y un buen rendimiento [Rodríguez (2002)]. El punto de partida de este trabajo ha sido una investigación desarrollada en nuestros laboratorios, donde se encontraron las condiciones más favorables para mantener el ánodo activo [Vásquez (2001)]. Los objetivos principales son:

1. Encontrar el potencial de reducción (o la densidad de corriente) más adecuado.
2. Verificar la uniformidad de la velocidad de deposición en el transcurso del tiempo.
3. Encontrar la temperatura de trabajo óptima.
4. Observar el efecto de la intensidad de la agitación mecánica.

PARTE EXPERIMENTAL

A. Reactivos

Las soluciones se prepararon con reactivos de calidad analítica, utilizando agua destilada:

- Solución saturada de KCl, CuSO_4 1 M, H_2SO_4 1 M, NaOH 1 M, acetona, pegamento a base de plata.

- Solución electrolítica: cuya concentración final debe contener 0.05 M de CuSO_4 y 0.188 M de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ajustado a un pH 9.

B. Materiales

- Para los electrodos: Acero inoxidable (AISI 316), acero al carbón (SAE 1020), cobre 99% puro, papel lija “Silicon Carbide” de diferentes tamaños de grano (80, 150, 240, 320, 500, 600), pinza pequeña, secador marca “OSTER”, barniz impermeable marca “Glidden” (Woodmaster Y-300).
- Para la celda: Vasos químicos de 250 ml, puente salino de tres vías, electrodo de calomel saturado (E.S.C.) marca “Corning”, contactos eléctricos, tapones de caucho (#13) propipeta, magneto, termómetro.

C. Equipo e instrumentación

Potenciostato: marca *Radiometer* de fabricación danesa, equipado por mando computacional, mediante el “software” *Voltmaster 2*, elaborado en Francia.

Potenciómetro: digital de alta impedancia, marca “*Bantex*”.

Electrodos: Los electrodos de trabajo (cátodos) se prepararon con láminas de acero (inoxidable y al carbón) y los electrodos auxiliares (ánodos) con láminas de cobre puro. Estas láminas se cortaron en forma de bandera, se pulieron con lijas y se pintaron con un barniz impermeable, dejando sin pintar una cara del cuadrado (el cual estará sumergido en la solución electrolítica) y el extremo del asta (en donde habrá contacto eléctrico). Antes de iniciar las electrólisis, la parte descubierta de los electrodos de trabajo y auxiliar fueron pulidos con lijas finas (hasta obtener a simple vista una superficie brillante y sin manchas), luego se enjuagaron con abundante agua destilada, se secaron con un secador y finalmente se pesaron en una balanza analítica.

Celda: La celda se montó sencillamente con dos vasos químicos de 250 ml. En el primer vaso se colocó la solución de difosfato, con los electrodos de trabajo (acero) y auxiliar (cobre) separados aproximadamente de 1 cm; mientras que en el segundo vaso se colocó el KCl saturado con el electrodo de referencia (ESC). Ambos vasos se conectaron con un puente salino.

Otros Equipos: Microscopio electrónico de barrido (MEB): marca “JEOL”, plato calentador (marca “Thermolyne”), balanza analítica (marca “Sartorius”), desecador.

D. Procedimiento

1. Ubicación del potencial de reducción:

Para encontrar el potencial de trabajo, se hizo un barrido potenciodinámico, desde el potencial de reposo del acero hasta -2000 mV, con una velocidad de 20 mV/s, a temperatura ambiente y sin agitación mecánica. Una vez ubicada la “meseta” de deposición de cobre, se escogieron distintos valores de potencial constante y se hicieron varios ensayos cronoamperométricos, para obtener el rendimiento de la electrólisis.

2. Cantidad de cobre depositado en función del tiempo:

Para este ensayo, se llevaron a cabo varias electrólisis durante períodos de tiempo diferentes (15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos), a potencial constante, temperatura ambiente y sin agitación mecánica, registrándose la masa depositada como función del tiempo. El interés de esta función era simplemente verificar que la reacción de deposición no se modifica cuando en la capa subyacente se acumula más y más cobre.

3. Efecto de la temperatura:

En estos ensayos, se realizaron varias electrólisis a diferentes temperaturas (22, 31, 40, 47, 55 y 62° C) durante una hora, a potencial constante y sin agitación mecánica. Luego se calculó el rendimiento y se observó el aspecto de los depósitos.

4. Efecto de la agitación mecánica:

El efecto de la agitación se evaluó sólo cualitativamente, debido a la falta de instrumentos para cuantificarla. Se llevaron a cabo varias electrólisis a temperatura ambiente, a potencial constante, durante una hora variando la intensidad de la agitación mecánica. En cada caso, se midió la cantidad de carga total y se calculó el rendimiento, además, se inspeccionó el aspecto del depósito.

5. Ensayos galvanostáticos:

Estos se llevaron a cabo para verificar el efecto de la temperatura y de la agitación en la electrólisis, al mantener la densidad de corriente

constante. Se ajustó la intensidad de corriente a 3 mA, un valor cercano al obtenido en los ensayos potencioestáticos (sin calentamiento y sin agitación). Se tomaron cuatro electrodos de trabajo, los cuales se sometieron a una electrólisis durante una hora, variándose las condiciones de temperatura y agitación; se calculó el rendimiento y se inspeccionó el aspecto de la superficie, a simple vista y por MEB.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Ubicación del potencial de reducción:

1. Barrido potenciodinámico:

En la figura siguiente se presenta un voltamograma, tomado a temperatura ambiente, sin agitación y con una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se distingue una meseta, aproximadamente entre -1125 y -1275 mV (la cual se le atribuye a la deposición de cobre).

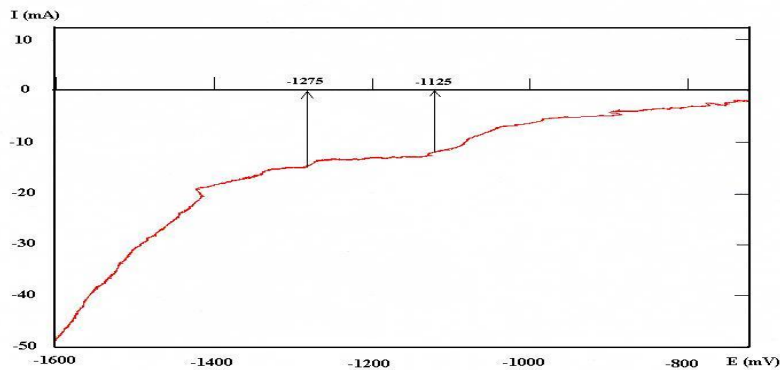


Fig. 1. Voltametría lineal tomada a temperatura ambiente, sin agitación mecánica y con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En el intervalo señalado la corriente es casi constante, lo cual hace pensar que la reducción de cobre se rige por la rapidez de la difusión. A potenciales menos negativos la reducción se lleva a cabo muy lentamente; y a potenciales más negativos, la densidad de corriente crece rápidamente, pero gran parte de la carga se utiliza para reducir los protones (se observa liberación de H_2). La corriente de reducción en esta zona crece rápidamente con el potencial, pero no se usa para la reducción de cobre.

2. Electrólisis a diferentes potenciales:

Se hicieron ensayos cronoamperométricos para obtener la carga total durante la electrólisis y se calculó el porcentaje de carga utilizada para la reducción de cobre. Por ejemplo, si el incremento de masa sobre el cátodo fue 1.9 mg y la carga total que pasó por la celda 6.87 C, el % de eficiencia, considerando para el cobre las valencias 2 y 0, se calcula así:

$$\% \text{ eficiencia} = \frac{(0.0019 \text{ g}) \times (2) \times (96485 \text{ C/mol})}{(6.87 \text{ C}) \times (63,55 \text{ g/mol})} \times 100 = 83.98\%$$

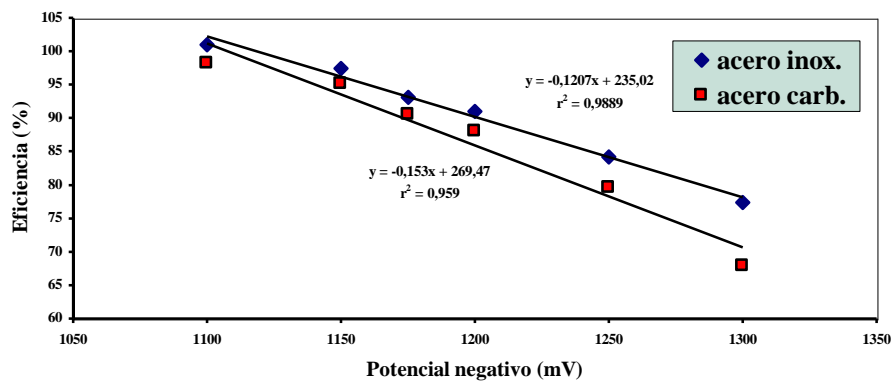


Fig. 2. Rendimiento de la electrólisis en función del potencial de reducción, sobre acero inoxidable y acero al carbón.

En la figura 2 se plasman los resultados obtenidos, para depósitos sobre acero inoxidable y sobre acero al carbón. Sobre ambas matrices se observa un desmejoramiento del rendimiento a medida que el potencial se hace más negativo, posiblemente ocasionado por la reducción simultánea de los protones sobre el cátodo. En base a estos resultados, se escogió el potencial de -1175 mV como valor óptimo de trabajo, porque a este potencial todos los depósitos presentaron un buen rendimiento y un aspecto satisfactorio.

B. Cantidad de cobre depositado en función del tiempo

La figura 3 muestra la relación lineal que existe entre la masa de cobre depositado y el tiempo de la electrólisis. Se pudo observar que la

velocidad de la reacción de deposición permanece constante en el transcurso del tiempo.

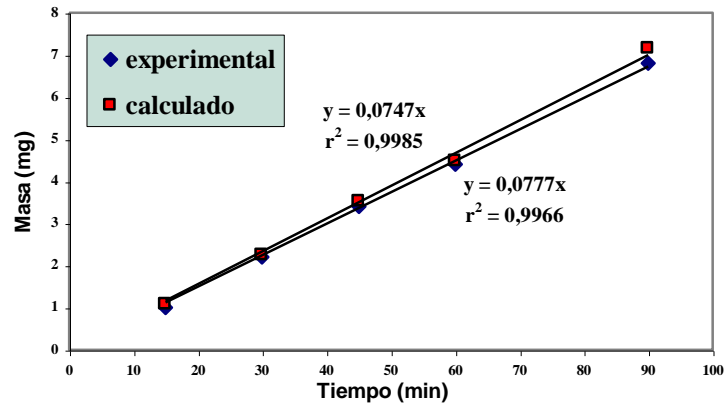


Fig. 3. Masa de cobre depositada en función del tiempo de deposición.

C. Efecto de la temperatura

En la figura 4 se presenta la relación que existe entre la temperatura y cantidad de cobre depositado a -1175 mV. Conforme aumentó la temperatura, aumentó la densidad de corriente y por ende la cantidad de cobre depositado. En toda la gama de temperatura explorada (es decir, entre 20 y 60 °C aproximadamente), el rendimiento permaneció alrededor de 95%. Más adelante se retomará la discusión sobre este resultado, mediante los ensayos realizados en régimen galvanostático.

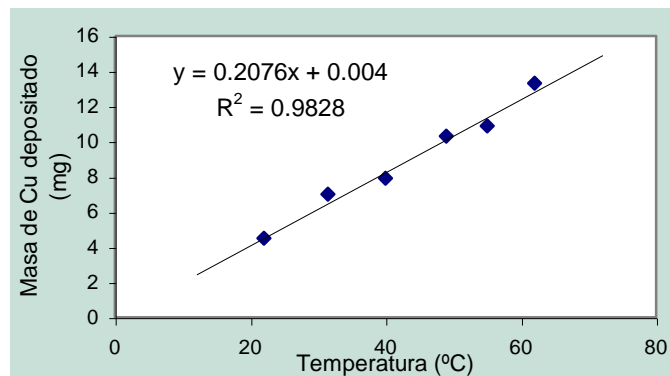


Fig. 4. Cantidad de cobre depositado a diferentes temperaturas ($E = -1175$ mV, sin agitación mecánica).

D. Efecto de la agitación mecánica

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos en las electrólisis a diferentes intensidades de agitación mecánica, a -1175 mV. Como se

puede observar, el aumento en la intensidad de la agitación aumentó la cantidad de cobre depositado, no obstante, no se notó influencia alguna de esta sobre el rendimiento. Para esclarecer el efecto de la agitación, también se complementó la serie con algunos ensayos galvanostáticos.

Tabla 1. Electrólisis a diferentes intensidades de agitación, a potencial constante y temperatura ambiente.

Agitación	Masa de cobre depositada (mg)	Carga calculada (C)	Carga total medida (C)	% eficiencia
Nula (0)	4,6	14,0	14,2	98,6
Leve (1)	15,3	46,4	45,7	101
Moderada (3)	17,9	54,3	55,9	97,1
Fuerte (5)	24,6	74,7	77,6	96,3

E. Ensayos galvanostáticos

La tabla 2 muestra los resultados que se obtuvieron en estos ensayos a corriente constante. No se pudo evitar que el potencial corriera hacia valores menos negativos. También se observan los rendimientos obtenidos en cada ensayo, calculados en base a la forma divalente del ion cobre.

Tabla 2. Ensayos galvanostáticos: efecto de la temperatura y de la agitación.

Muestra	I (mA/cm ²)	T (°C)	Agitación	Pot.medio (mV)	Rendim. %	Aspecto
23sa	1.61	22	No	-1175	≈100	brillante
40sa	1.28	43	No	-727	135	oscuro, con brillo
23ca	1.28	22.5	Sí	-853	95.5	brillante
40ca	1.29	43.5	Sí	-572	118	manchado, sin brillo

Los resultados indican que a temperatura ambiente, el rendimiento se mantuvo muy cerca del 100%; lo más notable en estos resultados es el incremento del rendimiento a alta temperatura. De hecho los valores obtenidos (118% y 135%) son tan altos que no se le puede atribuir a errores experimentales. Creemos que a alta temperatura el complejo

difosfático de cobre puede existir en forma de cobre (I), el cual necesitaría menor cantidad de energía eléctrica para ser reducido, de allí entonces que se hayan obtenido estos elevados rendimientos [Rodríguez (2002)]. Esta explicación necesita todavía comprobaciones más directas. Aunque algunos autores como Radovici (1973) & Vásquez (2001) hacen alusiones sobre ese tipo de complejo, gran parte de la literatura considera la forma divalente como estable. Es importante recordar que los experimentos potencioestáticos a alta temperatura no mostraron rendimientos superiores a 100%, quizás porque la densidad de corriente elevada favoreció la liberación de hidrógeno. Ambos efectos antagonistas (es decir, la disminución de rendimiento por producción de hidrógeno y el aumento por la reducción de los iones monovalentes de cobre), pudieron compensarse y anular el efecto total. En los ensayos galvanostáticos, debido a la baja densidad de corriente, esto no pudo ocurrir, observándose el aumento del rendimiento. Con respecto a la agitación mecánica, se pudo comprobar que ésta, al igual que la temperatura, disminuye la polarización, pero no tiene influencia alguna sobre el rendimiento.

En cuanto al aspecto de la superficie en las muestras obtenidas en estos ensayos, se pudo observar que a simple vista, aquellos recubrimientos que se obtuvieron a temperatura ambiente ($\approx 23^{\circ}\text{C}$) presentan mejor aspecto que los obtenidos a altas temperaturas. También se observó que las altas temperaturas provocan el recubrimiento parcial del ánodo de cobre, con una sustancia color pardo, presumiblemente óxidos de cobre. Sin embargo, las fotografías del MEB no muestran mucha diferencia en la morfología de las superficies depositadas en todos los depósitos; se presentan determinadas manchas blancas esparcidas sobre la superficie, las cuales parecieran ser sales cristalizadas que se incorporan a la red metálica. Se mencionan en algunos artículos [Konno & Nagayama (1978)] la posibilidad de la incorporación de cristales de difosfato en el recubrimiento de cobre. Se pensó también en la posibilidad de que estas manchas fueran otras sales adsorbidas sobre el cátodo, huellas dejadas por las burbujas de hidrógeno, o incluso partículas adheridas de óxidos, las cuales se desprenden del ánodo y se dispersan en la solución al ser agitada [Rodríguez (2002)]. A temperatura ambiente (Fig. 5a y b), se nota una menor cantidad de manchas blancas en la superficie de la muestra obtenida en una solución agitada. Sin embargo, el efecto de la agitación se manifiesta en el sentido contrario a altas temperatura (Fig. 6a y b).

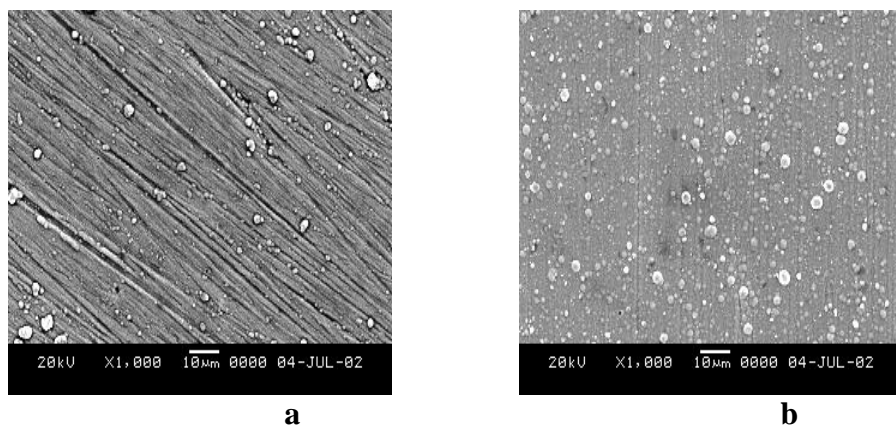


Fig. 5. Fotografías de MEB tomadas en muestras depositadas a 23°C: a) con agitación; b) sin agitación.

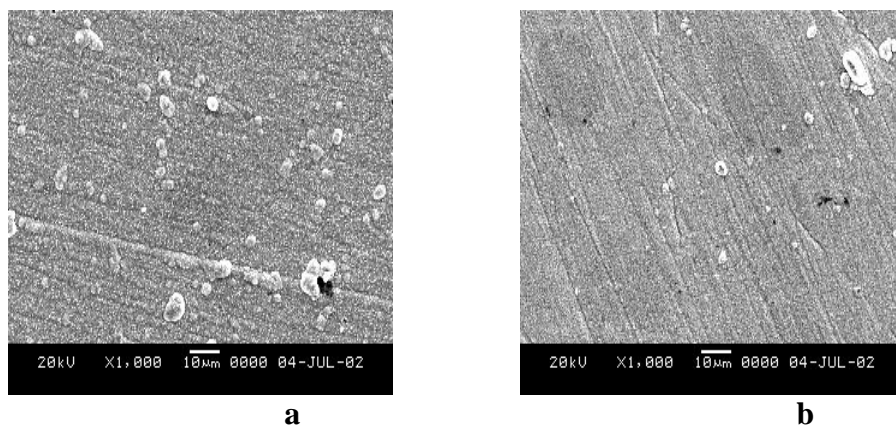


Fig. 6. Fotografía de MEB tomadas en muestras depositadas a 40°C: a) con agitación; b) sin agitación.

CONCLUSIONES

A temperatura ambiente y sin agitación mecánica el potencial de reducción más adecuado para la electrodeposición del cobre es -1175 mV. A este potencial, tanto el rendimiento de la electrólisis como el aspecto de las muestras son satisfactorios.

Se pudo comprobar que, a potencial constante ($E = -1175$ mV), temperatura ambiente, con y sin agitación mecánica, la velocidad de deposición del cobre sobre el acero inoxidable es uniforme y constante a través del tiempo.

A potencial constante, el aumento de la temperatura y/o la intensidad de la agitación mecánica aumenta la densidad de corriente catódica, sin embargo, las altas temperaturas perjudican el aspecto de los depósitos y provocan el recubrimiento del ánodo.

Mediante régimen galvanostático, con el aumento de la temperatura, además de perjudicar el aspecto de los depósitos de cobre, se obtienen rendimientos muy elevados (calculados según el Cu^{2+}), lo cual sugiere que las altas temperaturas promueven la estabilización del complejo monovalente de cobre en la solución. Esto indica que las electrólisis llevadas a cabo a temperatura ambiente parecen ser las más adecuadas para obtener depósitos de muy buen aspecto y de rendimientos cercanos a 100%.

ABSTRACT

The effect of several experimental parameters has been examined on the quality and yield of the cathodically deposited copper on stainless and low carbon steel, from diphosphatic solutions at pH 9. The study was centered on the influence of the cathodic potential, the current density, the temperature of the electrolyte, the duration of the electrolysis and the mechanical agitation. A plateau, corresponding to the copper deposition was located by means of linear voltammetry, between -1125 and -1275 mV (S.C.E.), being the better potential of reduction -1175 mV, when the experiment carried out without heating y stirring. It was observed a linear relation between the amount of the deposited copper and the time. The rise of temperature accelerate the reaction, nevertheless, already from 30°C was observed in some cases the decline the cathodic layer's aspect, with incorporation of gas bubbles underneath the covering, particularly when the electrolysis was carried out without stirring. In addition, the copper anode was covered with a brown substance, presumptively Cu_2O . The mechanical stirring has a remarkable accelerating effect on the speed of the reaction. In order to clarify, which is the factor that really influences the mechanism and properties of the covering, it was carried out some experiments in galvanostatic regime, with and without heating, with and without stirring and in combination of both parameters. It could be deduce, that the increase of the current density is the main responsible for the covering's spoil, nevertheless also at low current density the high temperature have a negative influence on the electrodeposited copper.

KEYWORDS

Cathodic electrodeposits, copper, diphosphate, chronoamperometry, yield of electrolysis.

REFERENCIAS

Blum, W., & G. Hogaboom. 1985. Galvanotecnia y galvanoplastia, C.E.C.S.A. 350 págs.

Bonou, L., M. Eyraud & J. Coussier. 1994. Journal of Applied Electrochemistry. 24(9): 906-910.

Coussier, J. & I. Bimaghra. 1989. Electrochimica Acta. 34(8): 1205-1211.

Delplancke, J.-L., M. Ongaro & R. Winand. 1992. Journal of Applied Electrochemistry. 22(9): 843-851.

Fabricius, G., K. Kontturi & G. Sundholm. 1994. Electrochimica Acta. 39(16): 2353-2357.

Fonseca, I., A. Cristina, S. Marin & A.C. Sa. 1992. Electrochimica Acta. 37(13): 2541-2548.

Janssen, L. J. J. 1988. Journal of Applied Electrochemistry. 18(3): 339-346.

Konno, H. & N. Nagayama. 1978. Electrochimica Acta. 23(2): 1001-1007.

Laz, M.M., R.M. Souto, S. González, R.C. Salvarezza & A.J. Arvia, 1992. Electrochimica Acta. 37(4): 655-663.

Ling, X., Z.H. Gu & T.Z. Fahidy. 1994. Journal of Applied Electrochemistry. 24(11): 1109-1115.

Michailova, E., I. Vitanova, D. Stoychev & A. Milchev, 1993. Electrochimica Acta. 38(16): 2455-2458.

Ozalinya, B.O., A. Ozola & B.A. Purin. 1978. Latvijas PSR Zinatumu Akademija Vestis. Serija Kimijas. 6: 664-668.

Pavlovic, M. G., S. Kindlova & I. Rousar. 1992. *Electrochimica Acta*. 37(1): 23-27.

Radovici, O., C. Vass & I. Solacolu. 1973a. *Revue Roumain de Chimie*. 18(7): 1105-1109.

Radovici, O., C. Vass & I. Solacolu. 1973b. *Revue Roumain de Chimie*. 18(8): 1325-1331.

Radovici, O., C. Vass & I. Solacolu. 1973c. *Revue Roumain de Chimie*. 18(12): 2021-2029.

Rodríguez C., J. L. 2002. Estudio de la electrodeposición catódica de cobre en medio difosfático. Tesis. Universidad de Panamá. Panamá, Panamá. 95 págs.

Souto, R.M., S. González, R.C. Salvarezza & A.J. Arvia. 1994. *Electrochimica Acta*. 39(17): 2619-2628.

Stoychev, D., I. Vitanova, R. Bujukliev, N. Petkova, I. Popova & I. Pojarliev. 1992. *Journal of Applied Electrochemistry*. 22(10): 978-986.

Tam, T.M. & R. Taylor. 1986. *Journal of the Electrochemical Society*. 133(6): 1101-1106.

Uceda, D. A. & T. J. O'Keefe. 1990. *Journal of Applied Electrochemistry*. 20(2): 327-334.

Vásquez, S. 2001. Estudio cinético de la disolución anódica del cobre en medio difosfático. Tesis. Universidad de Panamá. Panamá, Panamá. 96 págs.

Ye, X., M. De Bonte, J. P. Celis & J. R. Roos. 1992. *Journal of the Electrochemical Society*. 139(6): 1592-1600.

Recibido febrero del 2003, aceptado abril del 2003.