

# EFFECTO DE ADITIVOS EN LA DUREZA DE LOS DEPOSITOS DE NIQUEL UTILIZANDO CORRIENTE PULSANTE

## ADDITIVES EFFECT ON NICKEL COATINGS HARDNESS WITH PULSE CURRENT

LUIS ARANGO

*Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, laarangov@unalmed.edu.co*

JUAN CARMONA

*Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, jccarmon@unalmed.edu.co*

ELKIN VALLEJO

*Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, ejvallej@unalmed.edu.co*

BIBIAN HOYOS

*Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, bahoyos@unalmed.edu.co*

Recibido para revisar 5 de Septiembre de 2005, aceptado 13 de Marzo de 2006, versión final 23 de Marzo de 2006

**RESUMEN:** Este trabajo comprende el estudio experimental del efecto conjunto de la inclusión de aditivos (sacarina de sodio y cloruro de amonio), y la utilización de una onda de corriente rectangular, en la dureza de níquel electro-depositado sobre cobre usando baños Watts y Sulfamato. Se obtuvieron recubrimientos brillantes y con altas durezas con la utilización de sacarina de sodio. El uso de cloruro de amonio produjo depósitos opacos y no tuvo un efecto significativo sobre la dureza. Adicionalmente, son mostrados los cambios morfológicos en la superficie de los electro-depósitos con microscopía de barrido de electrones (SEM).

**PALABRAS CLAVE:** Corriente pulsante, Aditivos, Dureza, Electro-depositación, Níquel.

**ABSTRACT:** An experimental research for evaluating the effect of additives inclusion (sodium saccharine and ammonium chloride) and rectangular current waveforms in nickel electroplating on copper substrate using Watts and Sulfamate baths was made. Bright coatings with high hardness were obtained using sodium saccharine; on the other hand, dull deposits and a hardness negligible effect, were found with ammonium chloride. Surface morphology changes were detected by means of Scanning Electron Microscopy (SEM).

**KEYWORDS:** Pulse current, Additives, Hardness, Electroplating, Nickel

### 1. INTRODUCCION

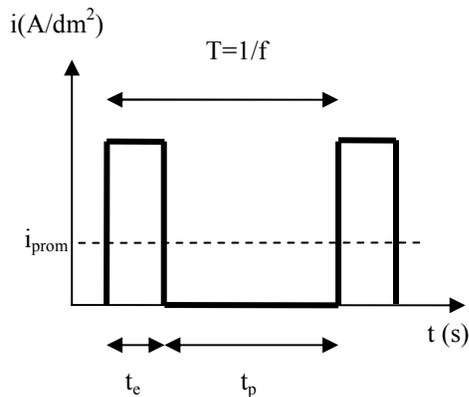
Las condiciones de electrodeposición y la composición del electrolito afectan la dinámica de electrodeposición de níquel. En particular, la densidad de corriente presenta dos efectos contrapuestos: altas densidades de corriente (equivalentes a altos sobre potenciales) provocan altas velocidades de nucleación, pequeños tamaños de grano y alta dureza. Pero, al mismo

tiempo, se disminuye la eficiencia de la depositación debido al incremento de la formación de hidrógeno, la cual deteriora los depósitos provocando crecimiento dendrítico, incremento de la porosidad y disminución de la adherencia (Tsuru y otros, 2002).

La técnica más utilizada para aprovechar las ventajas de las altas densidades de corriente consiste en emplear ondas rectangulares,

entendidas estas como periodos de tiempo con corriente directa seguidos de periodos de pausa (los cuales sirven como tiempos para la relajación del sistema). Ésta técnica perturba el proceso de adsorción-desorción (Tang y otros, 2004; El-Sherik y otros, 1996), los procesos de nucleación y crecimiento y las condiciones de concentración en las inmediaciones del electrodo (Wong y otros, 2001). Lo anterior permite mejorar la micro estructura del depósito y por consiguiente las propiedades físicas como esfuerzos internos, resistencia a la corrosión y rugosidad, entre otras (Qu y otros, 2003; Wong y otros, 1999, 2000 y 2001; Chan y otros, 1999; Ebrahimi y otros, 1999; Devaraj y Sehadi, 1996).

Los parámetros que caracterizan las ondas de corriente rectangular son la densidad de corriente promedio ( $i_{prom}$ ), la corriente pico ( $i_p$ ), el porcentaje de trabajo ( $\lambda$ ) y la frecuencia  $f$  (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema de la onda de corriente rectangular  
**Figure 1.** Sketch of rectangular current wave

En las Ec. 1 a 3 se describen los parámetros que caracterizan la onda de corriente rectangular:

$$\lambda = \frac{t_e}{t_e + t_p} * 100 \quad (1)$$

$$i_{prom} = \frac{t_e}{t_e + t_p} * i_p \quad (2)$$

$$f = \frac{1}{t_e + t_p} \quad (3)$$

En las que  $t_e$  es el tiempo de encendido y  $t_p$  es el tiempo de pausa durante el cual no se aplica corriente.

Otra metodología para mejorar las propiedades físicas de los depósitos de níquel consiste en la inclusión de aditivos que bloquean sitios activos del cátodo, lo cual favorece el proceso de nucleación sobre el de crecimiento (Natter y otros, 1998). En baños de Sulfamato se han reportado incrementos de dureza del 100% y 44%, adicionando sacarina de sodio (Watson, 1989) e iones amonio (Lin y otros, 2001) respectivamente.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto que sobre la dureza, la apariencia y morfología superficial de depósitos de níquel, tiene la adición de sacarina de sodio y cloruro de amonio en soluciones Watts y Sulfamato de níquel, empleando una onda de corriente rectangular y corriente continua.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo empleando corriente directa y ondas de corriente rectangular con la adición de sacarina de sodio y cloruro de amonio en soluciones Watts y Sulfamato de níquel. Las composiciones y condiciones de operación para cada uno de los baños están listados en la Tabla 1, en ambos casos se realizaron depósitos con un espesor de 50  $\mu\text{m}$ .

Un prototipo generador de ondas de corriente, diseñado en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, produjo las ondas de corriente. En la Tabla 2 se resumen las condiciones de operación utilizadas para la onda rectangular.

**Tabla 1.** Composición de los baños Watts y Sulfamato para depósitos de níquel duro

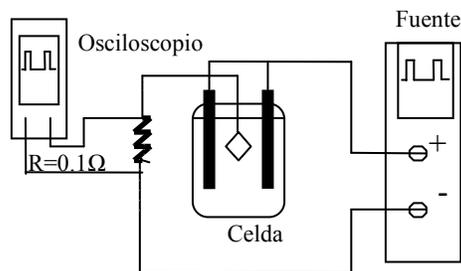
**Table 1.** Watts and Sulfamate baths for hard nickel coatings

	Watts	Sulfamato
Sulfato de Níquel [g/L]	312,5	
Cloruro de Níquel [g/L]	45,0	
Acido Bórico [g/L]	37,5	30
Sulfamato de Níquel [g/L]		327
Aditivo Barrett 'A' [g/L]		3
Barrett SANP <sup>®</sup> A/M [g/L]		0.3
Sacarina [mg / L]	1000-8000	1000-8000
Cloruro de Amonio [mg / L]	100-800	100-800
Temperatura [°C]	55	55

**Tabla 2.** Parámetros de la onda de corriente rectangular

**Table 2.** Rectangular current wave parameters

Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	12
Ciclo de trabajo (%)	20
Frecuencia (Hz)	100
t <sub>c</sub> (ms)	2
t <sub>p</sub> (ms)	8



**Figura 2.** Esquema eléctrico del sistema de electrodeposición

**Figure 2.** Electric scheme of electrodeposition system

La celda de electrodeposición se conformó de 250 ml de solución electrolítica a 55.0 °C con dos agitadores mecánicos, dos ánodos de níquel de alta pureza soportado en dos láminas de titanio y piezas cuadradas de cobre de 1.4cm de lado (cátodo). El pretratamiento realizado al cátodo

fue: pulimento físico con papel de lija (400-1200), desengrase químico, decapado en medio ácido, desengrase electrolítico y activado en medio ácido (Mordechay y Paunovic, 2000). La Tabla 1 muestra la composición de los baños empleados. Un osciloscopio sirvió para observar la onda de corriente (Figura 2).

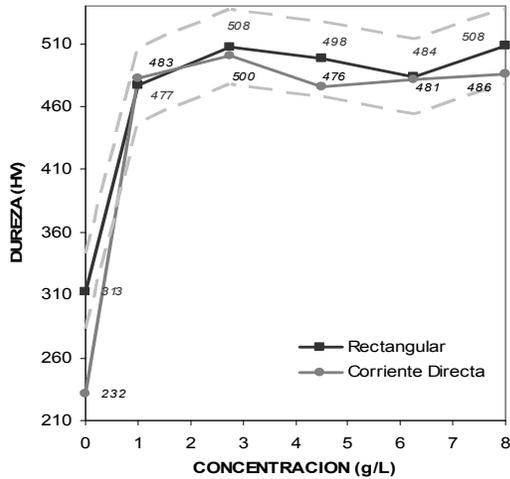
Las mediciones de dureza se realizaron en un micro-durómetro tipo M (Shimadzu) con resolución de 0.5 μm, bajo la norma ASTM E384. Para cada muestra, se realizaron cinco mediciones de dureza en el centro de la pieza con una carga de 50 gr y el valor reportado es una media aritmética.

La medición del tamaño de grano de los depósitos y la visualización de la morfología superficial de los mismos, se realizaron mediante microfotografías tomadas con un microscopio de barrido de electrones (SEM), con un tratamiento previo de acuerdo con las normas ASTM E112, E3 y E93.

### 3. RESULTADOS

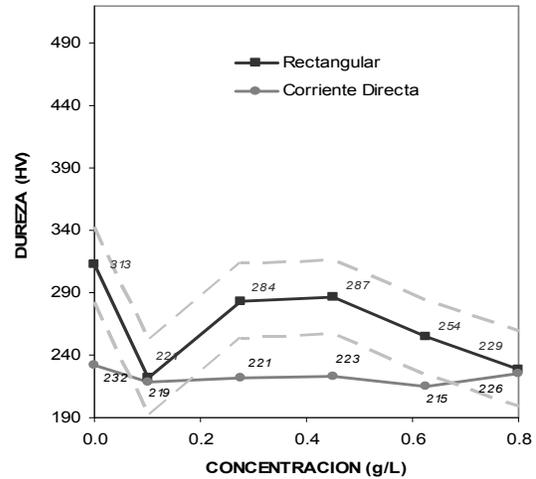
Las Figuras 3 a 6 muestran los resultados de dureza de los depósitos con los diferentes aditivos. En ellas se muestra una comparación entre los resultados obtenidos con corriente continua y con onda rectangular de corriente. Las líneas punteadas indican el intervalo de incertidumbre en la medida. Los valores entre paréntesis corresponden a los incrementos absolutos y porcentuales en dureza, calculados como la diferencia entre la dureza obtenida con el aditivo y sin la adición del mismo, para cada baño y onda utilizados.

La utilización de sacarina aumenta la dureza de los depósitos de níquel. En el baño Watts (Figura 3), el máximo valor de dureza conseguido es de 508HV (195HV, 63% de aumento), el cual corresponde a la mayor concentración del aditivo, utilizando la onda rectangular de corriente. El mayor valor de dureza conseguido con corriente continua es de 500HV (268HV, 116% de aumento). El aumento en la concentración de sacarina, después de la primera adición, no muestra un cambio significativo en la dureza.



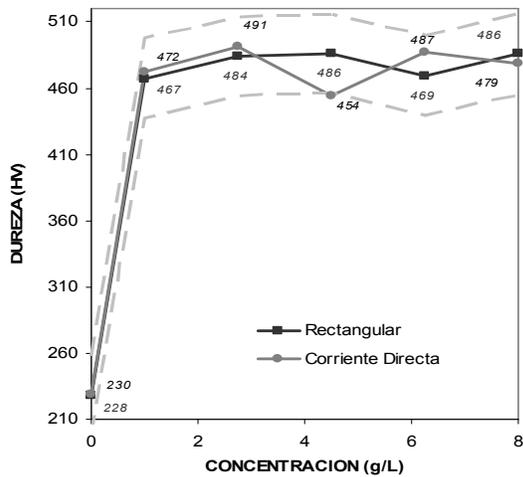
**Figura 3.** Sacarina en baño Watts. Corriente directa y onda rectangular a  $12A/dm^2$

**Figure 3.** Watts bath with saccharine. Direct and rectangular current wave at  $12A/dm^2$



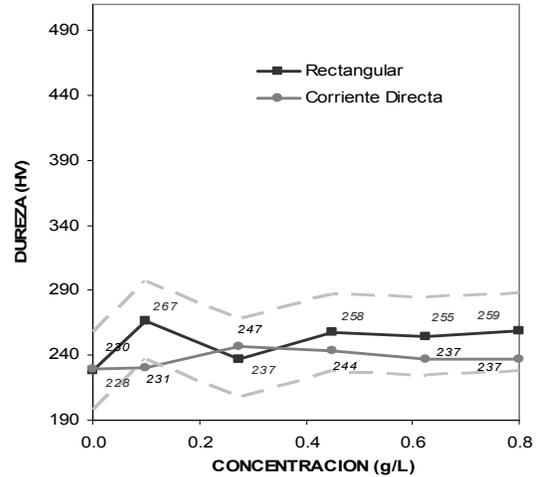
**Figura 5.** Cloruro de amonio en baño Watts.

Corriente directa y onda rectangular a  $12A/dm^2$   
**Figure 5.** Watts Bath with ammonium chloride. Direct and rectangular current wave at  $12A/dm^2$



**Figura 4.** Sacarina en baño Sulfamato. Corriente directa y onda rectangular a  $12A/dm^2$ .

**Figure 4.** Sulfamate bath with saccharine. Direct and rectangular current wave at  $12A/dm^2$



**Figura 6.** Cloruro de amonio en baño Sulfamato. Corriente directa y onda rectangular a  $12A/dm^2$

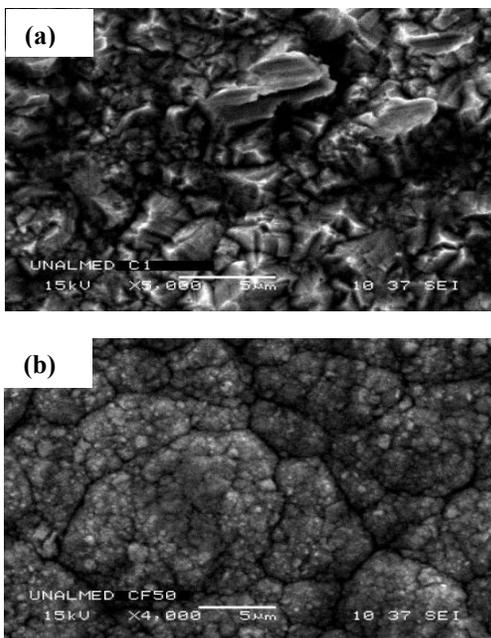
**Figure 6.** Sulfamate Bath with ammonium chloride. Direct and rectangular current wave at  $12A/dm^2$

Los resultados en el baño Sulfamato (Figura 4), presentan un patrón similar al mencionado antes, con durezas ligeramente menores. Así, la mayor dureza obtenida con la onda rectangular de corriente es de 486HV (258HV, 113% de aumento), y con corriente continua es de 491HV (261HV, 114% de aumento).

La adición de Cloruro de Amonio en el baño Watts (Figura 5) disminuye la dureza hasta un mínimo de 221 HV (-83HV, -27% de aumento) con la onda rectangular, y con corriente continua, la concentración del aditivo no modifica la dureza del depósito. En el baño Sulfamato (Figura 6) no se presenta un cambio significativo de la dureza con la adición y los cambios de concentración de aditivo.

Los incrementos en dureza obtenidos por efecto de la utilización de la onda de corriente rectangular comparada con corriente continua sólo son apreciables en el baño Watts sin aditivos y con cloruro de amonio en concentraciones de 0.2752, 0.4500 y 0.6250 g/L. El mayor aumento en dureza por efecto de la onda rectangular fue de 80HV (35%) en el baño Watts sin aditivos.

Es claro que la influencia de la sacarina supera el efecto de utilizar la onda rectangular puesto que esta genera incrementos de dureza, entre el 60 y 115% en los dos tipos baños.



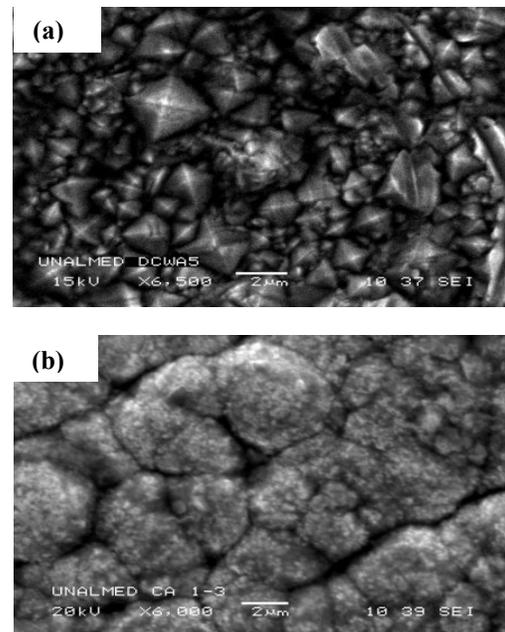
**Figura 7.** Morfología obtenida en baño Watts sin aditivos. (a) Corriente continua, (b) Onda rectangular

**Figure 7.** Obtained morphology from Watts bath without additives. (a) Direct current, (b) Rectangular current wave

Para un baño Watts sin aditivos, la morfología resultante al emplear corriente continua es irregular, con bordes afilados y con aglomerados de tamaños diversos (Figura 7a), mientras que con la onda de corriente rectangular se presentan bordes redondeados (Figura 7b). Incluso con el uso de iones amonio se sigue presentando una superficie con bordes agudos con corriente continua (Figura 8a), a diferencia del resultado con la onda rectangular (Figura 8b).

En la Figura 9 se puede observar que los iones amonio en el baño Watts no modifican en gran medida la morfología redondeada provocada por la onda rectangular, presentando una superficie muy similar a la obtenida sin aditivos. Tanto la superficie generada por la utilización de iones amonio como aquella sin aditivos, presentan una distribución heterogénea de tamaño en las masas que conforman el relieve del depósito

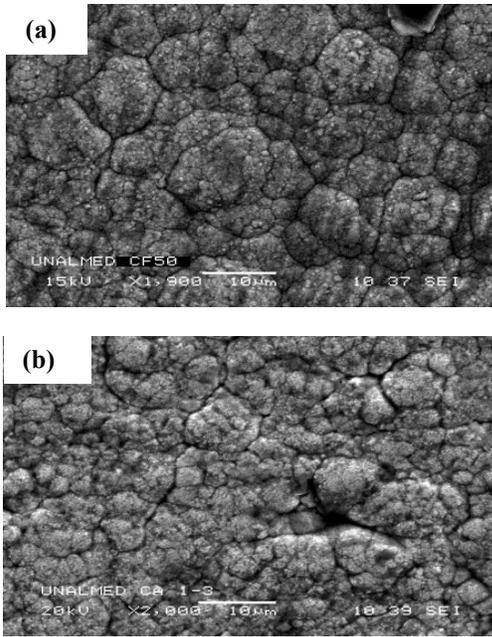
Al observar el efecto de los aditivos con corriente continua para un baño sulfamato, la sacarina (Figura 10a) presenta una superficie sin relieve, mientras que el cloruro de amonio (Figura 10b) genera una superficie desigual.



**Figura 8.** Morfología para un baño Watts con cloruro de amonio 800mg/L. (a) Corriente continua. (b) Onda rectangular de corriente

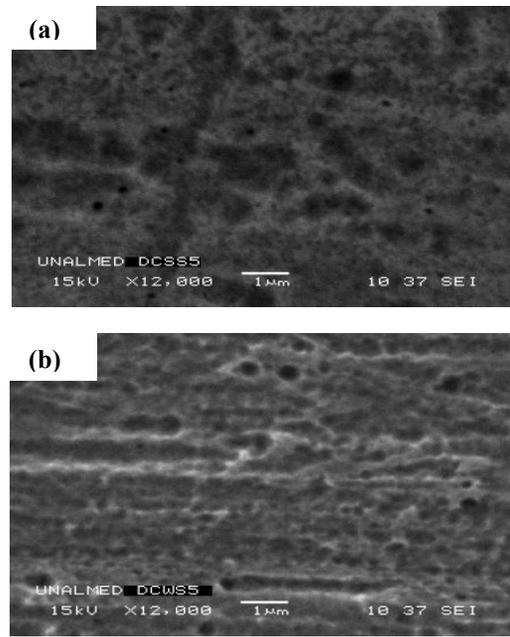
**Figure 8.** Obtained morphology from Watts bath with ammonium chloride 800mg/L. (a) Direct current, (b) Rectangular current wave

Existe una diferencia muy pequeña entre las superficies conseguidas con los baños Watts y sulfamato al adicionar sacarina. Para el baño Watts (Figura 11b) se puede observar una superficie un poco más áspera que la del baño Sulfamato (Figura 11a).



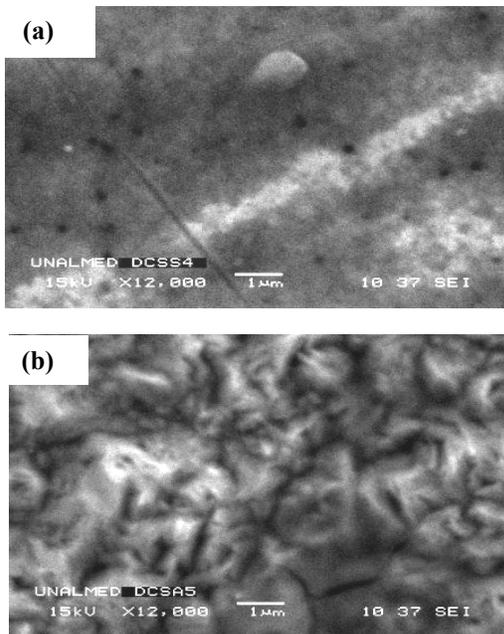
**Figura 9.** Morfología obtenida en baño Watts con onda rectangular. (a) Sin aditivos, (b) Cloruro de Amonio 450 mg/L

**Figure 9.** Obtained morphology from Watts bath with rectangular current wave. (a) No additives, (b) Ammonium chloride 450 mg/L



**Figura 11.** Morfología obtenida con la utilización de corriente continua y sacarina de sodio 8000mg/L. (a) Baño sulfamato. (b) Baño Watts

**Figure 11.** Obtained morphology with direct current and sodium saccharine 8000mg/L. (a) Sulfamate bath. (b) Watts bath



**Figura 10.** Morfología obtenida en baño Sulfamato con corriente continua. (a) Sacarina de sodio 6250mg/L, (b) Cloruro de amonio 800mg/L

**Figure 10.** Obtained morphology from Sulfamate bath with direct current. (a) Sodium saccharine 6250mg/L, (b) Ammonium chloride 800mg/L

Desde un punto de vista macroscópico, las superficies de los depósitos resultantes del uso de la sacarina como aditivo en los dos baños utilizados, presentan acabados brillantes y tersos, incluso en la menor concentración estudiada; Por otro lado, las características de los depósitos conseguidos con la utilización de cloruro de amonio, presentan un acabado áspero, gris oscuro y sin lustre para toda la gama de concentraciones bajo estudio.

#### 4. CONCLUSIONES

La sacarina muestra un excelente comportamiento en cuanto al aumento en la dureza de los depósitos, además de proporcionar un acabado superficial brillante.

Incrementos en la concentración de sacarina por encima de 1g/L no modifican de manera sustancial la dureza de los depósitos.

El cloruro de amonio, no es un aditivo adecuado para la incrementar la dureza, además provoca acabados superficiales oscuros, opacos y ásperos.

El uso de la sacarina con corriente continua supera los resultados de microdureza y apariencia obtenidos mediante las ondas de corriente sin aditivos. El uso conjunto de la sacarina de sodio y las ondas de corriente pulsante no mejora significativamente de la dureza con respecto al uso de este aditivo con corriente continua.

La onda rectangular y la sacarina modifican la morfología superficial de los depósitos, haciéndolos más homogéneos, mientras que el uso de cloruro de amonio no produce un cambio sustancial en ésta.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se pudo llevar a cabo gracias a la financiación de **COLCIENCIAS** (código del proyecto: 1118-08-17212) y de la Dirección de Investigación de Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín (**DIME**) y al apoyo de los Laboratorios de Metalografía y Microscopía Avanzada de la misma institución.

También queremos dar agradecimiento a los profesores Germán Zapata y Gustavo Ramírez de la Universidad Nacional por el desarrollo del prototipo de planta de recubrimientos y por el generador de ondas de corriente.

### REFERENCIAS

[1] CHAN, K.C.; CHAN, W.K. and QU, N.S. Effect of current waveform on the deposit quality of electroformed nickels. En: Journal of Materials Processing Technology. Vol. 89-90 (1999); p. 447-450

[2] DEVARAJ, G. and SEHADRI, S.K. Pulsed electrodepositions of nickel. En: Plating and surface finishing (June, 1996); p. 62-66.

[3] EBRAHIMI F. et al. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition. En: Nano Structured Materials. Vol. 11, No. 3 (1999); p. 343–350.

[4] EL-SHERIK., A.M.; ERB, U. and PUGE, J. Microstructural Evolution in pulse plated Nickel electrodeposits. En: Surface and Coating Technology. Vol. 88 (1996); p. 70-78

[5] LINC HSU, P.; CHANG and CHEN, C. Properties and Microstructure of Nickel Electrodeposited from a sulfamate bath containing ammonium ions. En: Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 31, No. 8 (2001); p. 925-933.

[6] MORDECHAY, S. and PAUNOVIC, M. Modern Electroplating. 4 ed. Electrochemical Society Series. Wiley Inter-Science. 2000. p. 868.

[7] NATTER, H.; SCHMELZER, M. and HEMPELMANNA, R. Nanocrystalline nickel and nickel copper alloys: Synthesis, characterization, and thermal stability. En: J. Mater. Res. Vol. 13, No. 5 (May 1998); p. 1186-1197.

[8] QU, N.S et al. Pulse Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel Using Ultra Narrow Pulse Width and High Peak Current Density. En: Surface and Coatings Technology. Vol. 168 (2003); p. 123- 128.

[9] TANG, P. T.; LEISNER, P. and MOLLER, P. Improvements of Nickel Deposit Characteristic by Pulse Plating. Centre of Advanced Electroplating (CAG) (February 2004). Disponible en internet: <[www.dynatronix.com/index](http://www.dynatronix.com/index)>.

[10] TSURU, Y.; NOMURA, M. and FOULKES, F.R. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. En: Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32 (2002); p. 629–634.

[11] WATSON, S.A. Additions to Sulphamate Nickel solutions. Nickel Development Institute (1989).

[12] WONG, K.P.; CHAN, K.C. and YUE, T.M. A Study of hardness and grain size in Pulse Current Electroforming of Nickel Using Different Shaped Waveforms. Journal of Applied Electrochemistry. 31 25-34 2001.

[13] WONG, K.P.; CHAN, K.C. and YUE, T.M. Modelling the effect of complex waveform

on surface finishing in pulse current electroforming of nickel. *Surface and Coatings Technology* 135 (2000) 91-97.

[14] WONG, K.P.; CHAN, K.C. and YUE, T.M. A study of surface finishing in pulse current electroforming of nickel by utilizing different shaped waveforms. *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 132-139.