

Procedimiento niquelado Cajas de Aluminio

J.M. Hernández, J.D. Gallego

IT-CDT 2015-9

*Observatorio de Yebes
Apdo. 148 19080 Guadalajara
SPAIN*

Phone: +34 949 29 03 11

Fax: +34 949 29 00 63

Introducción

Es posible encontrar en la bibliografía numerosos ejemplos de baños empleados para el recubrimiento de piezas de Aluminio con una capa de níquel. Fundamentalmente los hay de dos tipos: Electrolíticos y Electroless o baños químicos.

Como ejemplo más representativo de los baños electrolíticos, tenemos el baño conocido como baño Watts (Modern Electroplating, F.A. Lowenheim). Este baño presenta unas propiedades excepcionales. Es un baño extremadamente estable, fácil de preparar y de trabajar con él. No necesita valores demasiado altos de intensidad de corriente y el recubrimiento obtenido es notablemente homogéneo, brillante, con buena adhesión, sin poros, etc..., siempre y cuando las piezas a niquelar, tengan una superficie sencilla, sin demasiadas intrusiones. Este resultado se explica basándonos en el bajo valor de *throwing power* que tienen este tipo de baños electrolíticos, comparándolo con los valores para *throwing power* para los baños electroless.

El baño tipo Watts, se puede emplear por tanto para niquelar piezas de baja complejidad. Se realizaron numerosas modificaciones del baño, consiguiéndose mejorar notablemente los valores de *throwing power*, mediante la adición de NaH_2PO_2 hasta alcanzar unos valores de concentración entre 0.047 y 0.189 mol l^{-1} , basándonos en el trabajo de Plieth *et al.* (*J. Appl. Electrochem.* **2003**, 33, 457). Pudimos aumentar el espesor de las zonas interiores de las cajas, desde 0.7 μm hasta alcanzar valores alrededor de 4 μm . Esta adición convierte al baño electrolítico en un baño con algo de naturaleza electroless, intentando sacar el máximo partido a la combinación de propiedades de los dos tipos de baños.

A pesar de las notables mejoras obtenidas mediante las modificaciones publicadas, no fueron suficientes para alcanzar los objetivos planteados. La necesidad de obtener recubrimientos mucho más homogéneos y con mayores espesores en las zonas más inaccesibles de las piezas que se desarrollan en el CAY, hace necesaria la utilización de un baño de níquel químico o electroless.

Proceso experimental niquelado.

Baño de Zinc.

1. Limpieza.

1.1. Limpieza con baño básico.

Existen varias opciones para preparar un baño básico apto para la limpieza de piezas de aluminio, pero el **Baño I**, que se cataloga como excelente por algunos autores (U.S. Patent 6692630), será el que empleemos en nuestro trabajo.

Baño I	Baño II
23 g/L de Na ₂ CO ₃ 23 g/L de Na ₃ PO ₄ ·12 H ₂ O 1-3 minutos 71- 83°C	Disolución de NaOH 5% 60-65°C 30-60 s.

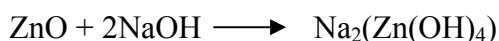
1.2. Aclarado con agua destilada. Durante 2 minutos se aclara la pieza con agua destilada. Es recomendable repetir el proceso dos veces.

1.3. Limpieza con baño ácido. Durante 2 minutos se limpia la pieza con una disolución de HNO₃ cuya concentración ha de aproximadamente del 50%. El empleo de HNO₃ al 60 % (comercial) es una buena opción. La pieza ha de estar el tiempo necesario para que el aluminio adquiera una tonalidad metálica de color blanquecino.

1.4. De nuevo, es necesario aclarar con abundante agua destilada (punto 1.2.).

2. Inmersión en la disolución de zincado.

La disolución de zincado tradicional consta de los siguientes componentes: 400-500 g/L de NaOH y 80-100 g/L de ZnO. Se han hecho numerosas modificaciones del original, añadiendo otros metales que se depositan con el Zn, favoreciéndose algunas propiedades, como por ejemplo es el caso de la adición de Fe³⁺ que favorece la adherencia.



Se ha de formar un complejo soluble de níquel mediante la disolución de la sal correspondiente (NiSO₄, NiCl₂, NiNO₃, ...) en presencia de cianuro (evitaremos el uso de cualquier sal de cianuro, salvo que no quede otro remedio) o de tartrato doble de Na y K. Por ello, disolvemos la sal de Ni²⁺ con el tartrato en primer lugar, seguido de su adición sobre la disolución de la mezcla Zn/NaOH. La fuente de Zn puede ser otra distinta al sulfato, solo que hay que tener en cuenta que la concentración final de Zn²⁺ ha de ser la estipulada (US patent 3284323). En nuestro caso, omitimos la adición de Cu²⁺. La pieza ha de estar entre 30 segundos y 2 minutos, dependiendo del baño y del tipo de aleación. Emplearemos la disolución identificada como Baño II como disolución de cincado.

Baño cincado I (Modern Electroplating, F.A. Lowenheim)	Baño II (US 6692630)
525 g/L NaOH 100 g/L ZnO 1 g/L FeCl ₃ ·3H ₂ O 10 g/L KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	136 g/L NaOH 20.2 g/L ZnSO ₄ <> 5.72 g/L ZnO 0.5 g/L FeCl ₃ ·6H ₂ O 4.5 g/L NiSO ₄ ·6H ₂ O 2.4 g/L CuSO ₄ ·5H ₂ O 60.0 g/L KHC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O <> 89.95 g/L Sal de Rochelle (KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O) Surfactante 0.0%-0.5% pH 9-11

3. *Aclarado en agua destilada (2 veces) durante 2 minutos.*
4. *Inmersión en el baño ácido durante unos segundos.*
5. *Aclarado de la pieza con agua destilada (2 veces, 2 minutos cada vez).*
6. *Zincado durante 15s. El doble zincado favorece la homogeneidad de la superficie de la pieza, lo que posteriormente favorecerá el depósito del siguiente metal.*

En el proceso de zincado, es **fundamental** que la pieza esté extremadamente limpia.

Otro aspecto a tener en cuenta, es la necesidad de sujetar las piezas que van a cincarse con un hilo de un material inerte a la reacción redox. La utilización de hilo de Cu para sujetar la pieza, permite obtener un zincado adecuado para su posterior niquelado, pero su aspecto físico deja bastante que desear. Una explicación podría consistir en que la presencia de cationes Zn²⁺ con Cu⁰ y Al⁰ (pila galvánica) produce un sobrepotencial en la superficie de la pieza de Aluminio, lo que macroscópicamente se detecta porque la pieza se pone negra, en especial en las proximidades del punto de anclaje.

Un resumen del proceso de cincado sobre aluminio se presenta a continuación:

1. Inmersión en baño básico 2 minutos.
2. Aclarado en agua destilada durante 2 minutos (2 veces).
3. Inmersión en baño de HNO₃ concentrado durante 2 minutos máximo.
4. Aclarado en agua destilada durante 2 minutos (2 veces).
5. Inmersión en el baño de zincado durante 45s.
6. Aclarado sobre el baño de zincado.
7. Aclarado en agua destilada durante 2 minutos (2 veces).
8. Inmersión instantánea en el baño de HNO₃.
9. Aclarado en agua destilada durante 2 minutos (2 veces).
10. Nuevamente se procede a la inmersión en el baño de zinc durante 15s.
11. Aclarado con abundante agua antes de proceder al niquelado.

Baño de niquelar

De todos los ejemplos que se encuentran en la bibliografía, el baño que se utilizó fue el publicado en la patente US 5258061, modificado para hacerlo funcionar adecuadamente. La preparación del baño consiste en una disolución de los ácidos láctico, propiónico y acético, que se añade sobre las cantidades adecuadas de NiSO_4 y NaH_2PO_2 .

Baño EN
17.9 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40 mL/L Ác. Láctico
15 mL/L Ác. Acético
3 mL/L Ác. Propiónico
15 g/L Hipofosfito sódico (NaH_2PO_2)
pH= 7.5-8.0, $T^a=82-86$ °C

El pH del baño se ajusta con NH_4OH , añadiéndolo sobre la disolución de color verde botella obtenida. Conforme aumenta el valor de pH, la coloración se va volviendo mas azulada, debido a la formación del complejo $\text{Ni}[(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. El valor óptimo de pH presenta una coloración azul turquesa, alrededor de 9.

Dejando el proceso de niquelado ente 20 y 40 minutos, es posible obtener espesores adecuados, desde 5 a 9 μm , dependiendo del número de ciclos previos que se hayan realizado en el baño. Cuantos más ciclos se hayan realizado, menor es la concentración de níquel libre en el baño, por lo que es necesario dejar la pieza niquelando durante más tiempo, con el objetivo de obtener espesores similares. Una vez concluido el proceso de niquelado, las piezas metálicas han de lavarse con agua destilada y secarse adecuadamente con N_2 y posteriormente en la estufa. El horneado de las piezas parece ser crucial, ya que no solo producimos un aumento de la adherencia del recubrimiento de níquel, si no que además, eliminamos el H_2 adsorbido en la superficie del níquel. Si no se elimina este $\text{H}_{2(\text{ad})}$ el posterior recubrimiento con oro, puede presentar abultamientos debido al desprendimiento de ese H_2 . Para eliminarlo, ha de ser suficiente introducir las piezas en el horno durante 2h a 200°C como mínimo, pudiendo llegar a dejarlas toda la noche en casos excepcionales. Además, hay que tener en cuenta que la superficie del níquel, se pasiva con la exposición prolongada a la atmosfera ordinaria, por lo que es altamente recomendable dorar la pieza inmediatamente después de su niquelado, evitándose así posibles problemas de adherencia y la generación de burbujas. Por todo esto, el proceso se realiza en una estufa a vacio, evitando la pasivación del níquel y produciendo la eliminación del H_2 adsorbido.

El método de niquelado es sencillo. La introducción de la pieza de aluminio inmediatamente después de cincarla, en el baño a la temperatura adecuada produce el comienzo de la reacción de manera instantánea, acompañado de un desprendimiento generoso de H_2 . La generación de H^+ en el baño, produce un descenso del pH, descenso

que ha de ser mitigado mediante la adición de hidróxido amónico de manera continua, sin sobrepasar el valor máximo de $\text{pH}=9$, guiándonos por el pH -metro y la coloración de la disolución. Es importante no generar un baño demasiado básico, ya que el poder reductor del hipofosfito es dependiente del pH , aumentando a pH básico, por lo que al producirse una reducción más vigorosa del níquel, se genera más cantidad de H_2 , lo que se traduce en un aumento de la porosidad del recubrimiento obtenido, pudiendo anular su utilización para un dorado posterior. También se ha observado que un aumento de pH por encima de este valor de 9 produce la detención del niquelado, debido a modificaciones en la superficie del níquel activo.

Es posible niquelar n piezas al mismo tiempo, siempre y cuando, la distancia entre ellas sea suficiente, ya que de otra forma, las piezas adquieren un niquelado oscurecido en algunas partes, ligeramente quemado. Todas las piezas niqueladas a la par, presentan espesores y composiciones similares. Las diferencias halladas en los valores medios, solo son atribuibles al error de la medida con la máquina de rayos X.

Cabe destacar que conforme aumentan los ciclos de niquelado, la coloración del baño se vuelve más grisácea, adquiriendo una tonalidad metálica, y no es posible recuperar la transparencia del baño ni siquiera filtrando. De igual forma, la concentración de níquel llega a un valor en el que no importa cuanto hidróxido amónico añadamos, la coloración sigue verdosa-amarillenta.

El aumento del número de ciclos del baño de niquelado, produce que la concentración de P de los recubrimientos vaya aumentando. Este aumento, se puede mitigar mediante la adición de hidróxido de litio o de calcio, lo que produce un precipitado insoluble, a altas temperaturas, de fosfito de litio o de calcio y su posterior filtrado. Si hay que acidificar el medio, siempre se puede emplear ácido sulfúrico diluido.

Mientras que el baño tenga níquel (II), la coloración será ligeramente verdosa, pero una vez que se agota, la coloración se vuelve amarilla dorada.

Este baño presenta elevada estabilidad frente a la precipitación, sin necesidad de añadir ninguna sal metálica adicional que actúe como catalizador. El recubrimiento obtenido es homogéneo, con buena adhesión y con brillo moderado. Además, hay que destacar, que la composición del depósito no suele ser superior al 5% en P, por lo que estamos dentro de los valores adecuados de dureza para los propósitos que se persiguen.

Es posible modificar este baño, mediante la adición de tiourea, sacarina o jabón, pero los resultados obtenidos son peores, y se afecta la estabilidad del baño, produciéndose la precipitación incontrolada del níquel.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados, es posible concluir:

- El baño funciona perfectamente en las condiciones indicadas, obteniéndose recubrimientos aptos para su posterior dorado en la mayoría de las ocasiones. El recubrimiento presenta espesores comprendidos entre 6.0 y 9.0 μm para un baño recién preparado y un niquelado de 30 minutos. El niquelado es perfectamente homogéneo y la composición del recubrimiento no supera el 5% para el fósforo.
- Es posible niquelar varias piezas, siempre relacionado con la cantidad de NiSO_4 añadido, pudiendo llegar a agotar el níquel del baño. Conforme van aumentando los ciclos de niquelado, el espesor se va reduciendo. Un ejemplo se recoge a continuación.

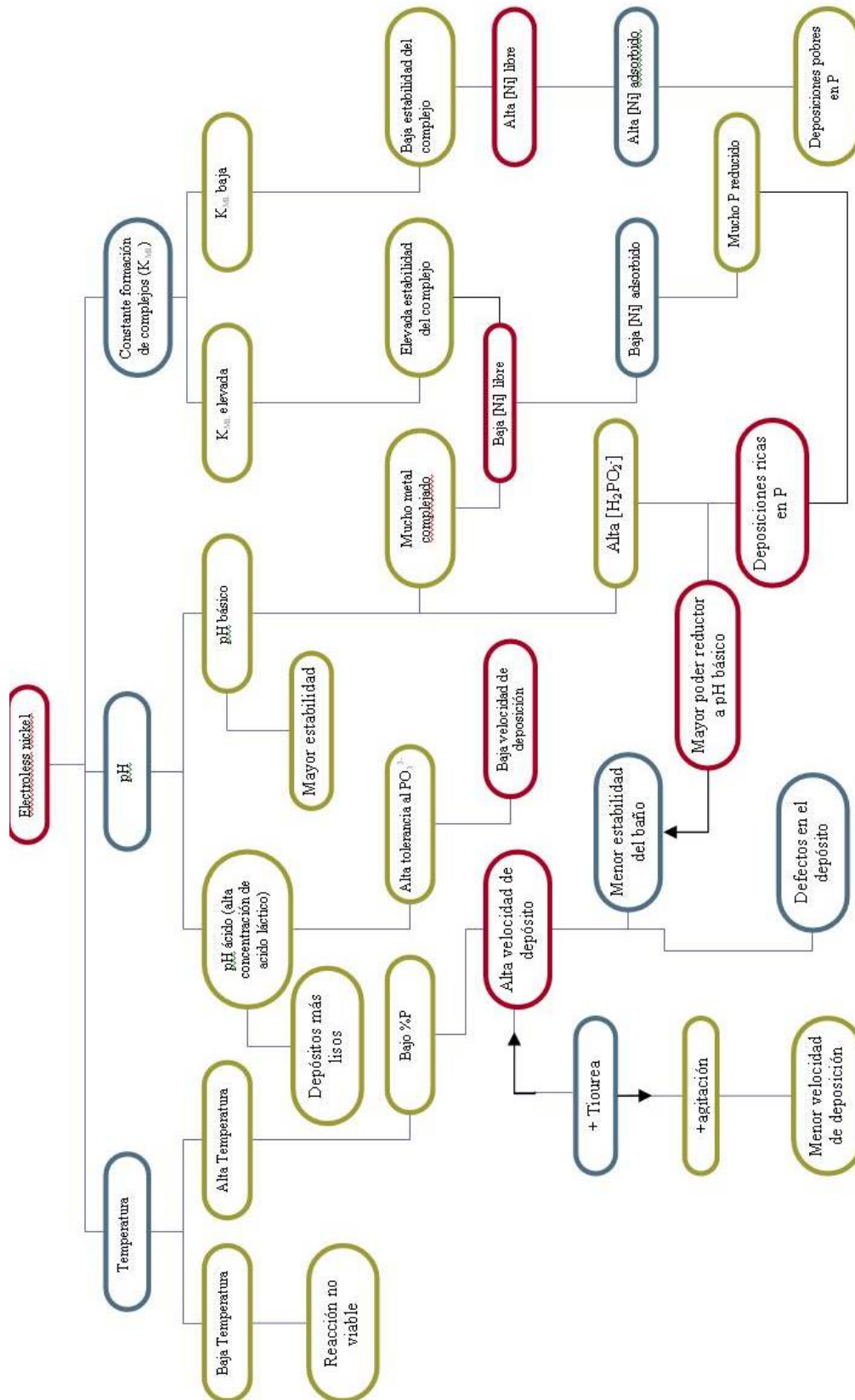
1° niquelado \rightarrow 7.45 μm

2° niquelado \rightarrow 5.08 μm

3° niquelado \rightarrow 2.78 μm

- Unos cálculos aproximados nos permiten deducir que se gastan 2.6 moles de NaH_2PO_2 por mol de níquel depositado en las condiciones de trabajo.
- Un baño con un volumen con cantidades pesadas para 300mL, pero con volumen real de 200mL, por lo tanto mayor concentración, se puede emplear en el niquelado de hasta 9 piezas de aluminio zincado, obteniéndose diferentes espesores para el mismo tiempo de niquelado.

Diagrama comparativo de las múltiples variables que afectan a los baños tipo electroless.



Notas adicionales.

Durante algunos experimentos se ha podido comprobar que en ocasiones la reacción no empieza o si empieza, se detiene a los pocos minutos, alcanzándose siempre espesores que no superan 1 μm . La reacción comienza como siempre, pero se para y no importa demasiado que se haga, puesto que no se niquela.

Posibles soluciones son sumergir la pieza en H_2SO_4 o HCl , observándose que en HCl el posterior niquelado es muy vigoroso, aunque su adhesión sea muy pobre. Esto parecía ser una solución al problema de falta de reactividad del Al. El cambio de baño de Zn parece no mejorar los problemas observados y tanto el baño básico de Zn como el baño de disoluciones más complejas del metal, parecen tropezar en el mismo problema. La reacción comienza, pero no avanza.

Se cambió el aluminio y algunos aluminios parecen funcionar mejor que otros, pero sin embargo, no sigue un patrón y el mismo Al puede funcionar bien o no empezar.

Al final, todo el problema consistía en que en estos aluminios de la serie 6, el pH ha de estar un poco más bajo de lo que solía estar, estando mejor comprendido entre 7 y 7.5 que entre 7.5 y 8, favoreciendo la presencia del complejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ frente al catión estabilizado con los ligando amino $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, tendiendo la coloración del baño más hacia el verde que hacia el azul.