

SINTESIS DE COMPOSITES Cu/ β -SiC MEDIANTE *ELECTROLESS PLATING*

Synthesis of Cu- β /SiC composites by Electroless-Plating

RESUMEN

Este trabajo reporta la modificación superficial por *Electroless Plating* (EP) de partículas de β -SiC, obtenidas por degradación térmica de residuos orgánicos según el procedimiento de Valencia et-al. La sensibilización y activación de las partículas fue llevada a cabo en soluciones de SnCl₂ y PdCl₂, respectivamente. Posteriormente, las partículas fueron bañadas en una solución de CuSO₄·5H₂O. Una vez la reacción de reducción tuvo lugar, fue posible depositar Cobre metálico sobre la superficie de las partículas. Finalmente, la caracterización morfológica de los polvos de composite por microscopía óptica y electrónica muestra zonas uniformes y de espesor de Cu constante.

PALABRAS CLAVES: Carburo de silicio, cobre, composites metálicos, *Electroless plating*, modificación superficial

ABSTRACT

The superficial modification through Electroless Plating (EP) of β -SiC particles obtained by thermal degradation from organic wastes, as proposed by Valencia et-al. is reported. Sensibilization and activation of particles were carried out in SnCl₂ and PdCl₂ solutions, respectively. Later, the particles were immersed in a CuSO₄·5H₂O solution where copper deposition was verified. Finally, morphological characterization of the composites by optical and electronic microscopy show uniform zones and a constant Cu layer.

KEYWORDS: Copper, *Electroless plating*, metal matrix composites, silicon carbide, surface modification

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de Matriz Metálica (CMMs) poseen hoy día gran importancia para el desarrollo de elementos con propiedades mecánicas exigentes. El estado de desarrollo de estos materiales se encuentra ejemplificado en numerosas aplicaciones en los sectores de transporte, automotriz, además del recreativo y de competición. En estos campos, donde las temperaturas de servicio no suelen ser muy elevadas, tradicionalmente se han utilizado como matrices las aleaciones de aluminio, reforzadas bien sea con fibras o partículas [1]. Por otro lado, en el caso de aplicaciones como las encontradas en los sectores eléctrico y electrónico, que comprometen reducida expansión térmica, baja densidad y elevadas conductividades tanto térmica como eléctrica, resultan de especial interés los composites base Cu, reforzados bien sea con partículas, fibras o incluso con nano-refuerzos [2].

Existen dos características importantes de cara al reforzamiento de metales y aleaciones; éstas tienen que ver con la distribución homogénea del reforzante y con un adecuado diseño interfacial matriz-refuerzo, en función de la aplicación del material. Esta segunda característica

MAURICIO ARROYAVE TOBÓN*

Estudiante Ingeniería Química
marroya8@eafit.edu.co

MARCO FIDEL VALENCIA

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Grupo Productividad hacia la competitividad (GPC).
Escuela de Ingeniería de Antioquia
pfmaval@eia.edu.co

LUIS JAVIER CRUZ RIAÑO*

Ingeniero Mecánico, Ph. D.
luis.cruz@upb.edu.co

VLADIMIR MARTÍNEZ*

Ingeniero Mecánico, M.Sc, Ph. D.
hader.martinez@upb.edu.co

*Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales (GINUMA)
Universidad Pontificia Bolivariana
A.A. 56006. Medellín. Colombia

está supeditada sin embargo a la ocurrencia previa del mojado del reforzante por parte de la aleación matriz [3].

En este orden de ideas, el reto fundamental de cara a la síntesis exitosa de CMMs, se relaciona inicialmente con poder superar la escasa mojabilidad de los reforzantes cerámicos por parte de la aleación metálica en función de su diferente naturaleza físico-química. Aunque existen diversos tipos de técnicas para el recubrimiento de partículas, la técnica *Electroless Plating* (EP) reúne tanto simplicidad como economía. Esta permite la modificación superficial de sustratos mediante la deposición de recubrimientos metálicos de metales puros (Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pa, Fe y Pt) o aleaciones (Ni-P, Ni-B, Ni-W-P, Co-P, Co-Fe, Cu-Sn-Zn) a partir de una reacción de reducción a temperatura y pH controlados [4-6].

En este trabajo se reporta la fabricación y caracterización preliminar a nivel morfológico de composites base Cu, reforzados con partículas de β -SiC obtenidas mediante pirólisis controlada de cascarilla de arroz Colombiana (CA) Paddy Fedearroz-50, tamiz No. 8. Para la síntesis del material compuesto y para mejorar la compatibilidad en el sistema Cu/ β -SiC, se procedió a modificar la

superficie de las partículas aplicando Cu puro mediante EP.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Obtención de β -SiC

Micropartículas de β -SiC fueron obtenidas según el procedimiento Valencia et-al. [7]. Según el mismo, cascarilla de arroz Colombiana fue sometida inicialmente a inmersión en un baño de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durante una hora y posteriormente en un baño de NH_4OH , el cual se emplea para la precipitación del Fe remanente. Luego de la aplicación del catalizador, la cascarilla fue lavada en agua y llevada a un horno de secado a 80°C por un periodo de 12 horas. Luego la cascarilla fue sometida a un proceso de degradación térmica controlada. La Tabla 1 resume las variables más importantes del proceso.

Variable	Valor	Unidad
Temperatura de proceso	1370	$^\circ\text{C}$
Atmósfera de proceso (Ar)	1.5	Lt/min
Tiempo de proceso	40	min
Catalizador	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-

Tabla 1. Condiciones de proceso para la síntesis de β -SiC

2.2. Síntesis de composites mediante EP

En segundo lugar, el proceso de recubrimiento del β -SiC fue adaptado a partir del propuesto por Sharma et-al. [6]. En su trabajo, los autores investigaron los efectos del pH y la temperatura del baño de recubrimiento sobre la calidad y cantidad del Cu depositado en el caso de nanopartículas cerámicas.

Pretratamiento

Debido a que la técnica EP se fundamenta en un proceso de reducción química, la preparación superficial del sustrato sobre el cual se aplica el recubrimiento es esencial. Por tal motivo, las partículas fueron inicialmente sensibilizadas y activadas por inmersión en una solución de SnCl_2 y PdCl_2 respectivamente. La Tabla 2 lista los detalles del pretratamiento del β -SiC.

Recubrimiento

Una vez las partículas estuvieron catalizadas, se pasaron al baño de recubrimiento en el cual la reacción de reducción toma lugar. Este baño se compone de una solución de iones metálicos de Sulfato Cúprico, Formaldehído como reductor y para la deposición del Cu y Potasio-Sodio Tartrato (sal de Rochelle) como agente acomplejante. Este último impide la precipitación de la sal metálica.

Solución (ml)	Especie química	Concentración	Operación	Tiempo (min)
Sensibilización	SnCl ₂ ·2H ₂ O	20 g/l	Agitación mecánica (400rpm)	30
2000ml	HCL	0,5 ml/l		
Lavado en agua pH 7,0 y Filtración con vacío				5
Activación	HCl	5,5 ml/l	Agitación mecánica (400rpm)	35
2000ml	PdCl ₂	0,25 g/l		
Lavado en agua pH 7,0 y filtración con vacío				5

Tabla 2. Pretratamiento superficial de β -SiC

La agitación se sostiene y a medida que se verifica la reacción química, la solución cambia de color hasta adquirir una apariencia transparente (Figura 1), de suerte que el Cobre de la solución salina se convierte en Cobre metálico sobre la superficie de las partículas.

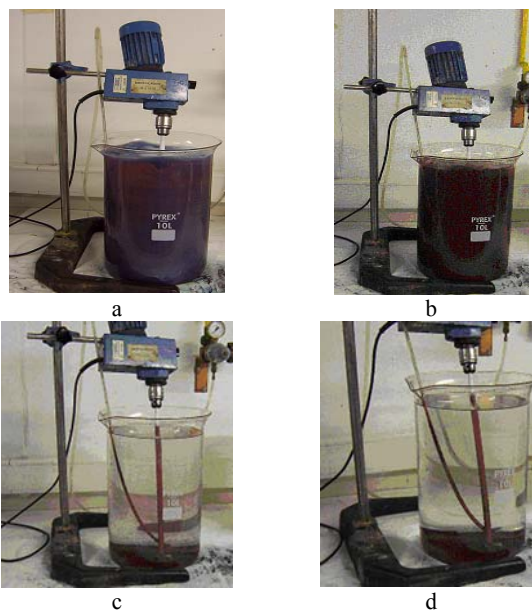


Figura 1. Evolución del baño de recubrimiento: (a) 0 min., (b) 10 min., (c) 30 min., (d) 40 min.

La temperatura del baño se mantiene en 80°C y el pH en un valor máximo de 12,0 con el fin de asegurar la transparencia del baño. La Tabla 3 lista los detalles del proceso de recubrimiento.

Secado

En lo que corresponde al secado, las partículas han sido tratadas en vacío (-1 Bar), durante una hora a 60°C , previo lavado con agua destilada.

Solución (ml)	Especie química	Concentración	Rol en el baño	Operación	Tiempo (min)
Recubrimiento 3000ml	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 g/l	Iones metálicos de recubrimiento	Agitación mecánica 1200 RPM	Hasta completar reacción
	$\text{CH}_4\text{O}_6\text{NaK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g/l	Acomplejante		
	HCHO	15 ml/l	Reductor		
	NaOH	Hasta ajustar pH	Solución Buffer para control de pH		
Lavado en agua pH 7,0 y filtración con vacío					5

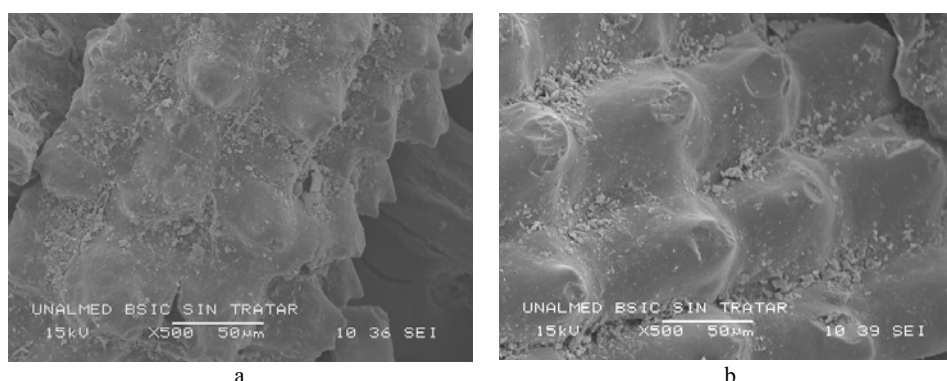
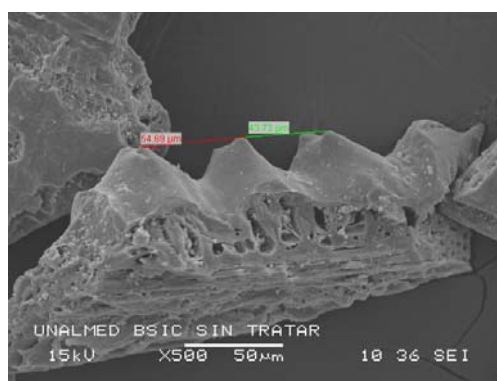
Tabla 3. Parámetros para el EP de β -SiC

3. RESULTADOS

3.1. Partículas de β -SiC

El β -SiC activado superficialmente mas no recubierto, presenta una cierta cantidad de residuos, probablemente remanentes del proceso de activación superficial (Figura 2a, 2b). Adicionalmente, se puede apreciar claramente la simetría de las partículas de β -SiC obtenidas por pirólisis

de cascarilla de arroz. Estas presentan formas perfectamente alineadas de contornos ondulados y esponjosos de $60\mu\text{m}$ de separación promedio. (Figura 3). La rugosidad que se observa podría servir como anclajes mecánicos para el reforzamiento de una matriz metálica o cerámica sin necesidad de realizar procesos adicionales como mordentados.

Figura 2. Micrografía SEM de β -SiC obtenido por pirólisis de CAFigura 3. Micrografía SEM de β -SiC obtenido por pirólisis de CA

3.2. Composites Cu/ β -SiC

Luego de aplicar el procedimiento previamente descrito, se obtuvieron polvos de composite Cu/ β -SiC como se observa en la Figura 4. Aunque Sharma et-al. sugieren un pH óptimo de 12.5, en el presente trabajo fue posible recubrir trabajando a un pH de 9.4. Para este caso se comprobó un incremento total en el peso del β -SiC de 32%.



Figura 4. Partículas de β -SiC sin recubrir (izquierda) en comparación con partículas de composite Cu/ β -SiC (derecha)

En relación a la Figura 4, es importante mencionar que el proceso de secado es relevante de cara a la consolidación del composites, *i.e.* si el mismo se realiza en una atmósfera no controlada, tendrá lugar una oxidación de la capa depositada, la cual se manifiesta con una coloración particular en las partículas modificadas gracias a la presencia de óxidos tales como Cu_2O o CuO en lugar de Cu puro. Kim y Lee [8] han estudiado la oxidación de nanofibras de carbono modificadas por EP, sugiriendo que el Cu_2O puede provocar aumento en el volumen individual de la nanofibra y favorecer la aglutinación de las mismas debido a la alta adherencia que este tipo de óxido presenta (Figura 5).

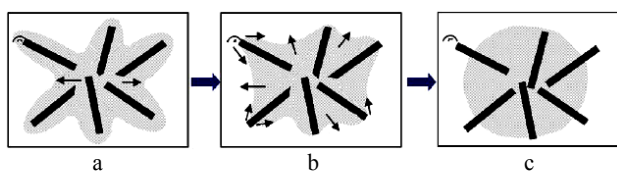


Figura 5. Modelo de Kim y Lee: (a) Composite (b) Transformación CuO (Cu_2O), aumento de volumen e incremento del contacto, formación de cuellos en el punto de contacto, (c) Geometría generada para disminuir la energía superficial, partículas aglomeradas

Bárcena [9] explica adicionalmente que el óxido superficial es perjudicial para un posterior sinterizado del composite, ya que impide la coalescencia en granos mayores y forma aglomeraciones durante el proceso de crecimiento de los mismos. Así las cosas, es seguro haya tenido lugar la formación de óxidos superficiales durante las diferentes etapas de modificación superficial de las

partículas de β -SiC. Por un lado, en las diferentes operaciones de lavado, existe una probable formación de óxido cuproso por aspiración de aire. En tal caso, el espesor de la capa de Cu_2O se relaciona con un color de interferencia (en orden: marrón oscuro, púrpura muy oscuro, violeta, azul oscuro, amarillo, naranja y rojo). Adicionalmente, se puede formar una capa de CuO (color negro) sobre la capa de Cu_2O cuando se supera el espesor para el color de interferencia [10]. En segundo lugar, en el proceso de recubrimiento puede tener lugar la formación de Cu_2O por corrosión electroquímica.

3.3. Morfología de partículas recubiertas

A nivel de la cinética, durante el proceso de recubrimiento, pequeñas partículas de Cu comienzan a adherirse a la superficie del β -SiC hasta formar una primera capa. Posteriormente el proceso se repite hasta que se haya agotado el Cu en la solución. Es además probable que no todo el Cu recubre la totalidad del área superficial de las partículas, ya que una cantidad significativa de poros pueden quedar atrapados con tan solo unas cuantas capas de Cu (Figura 6).

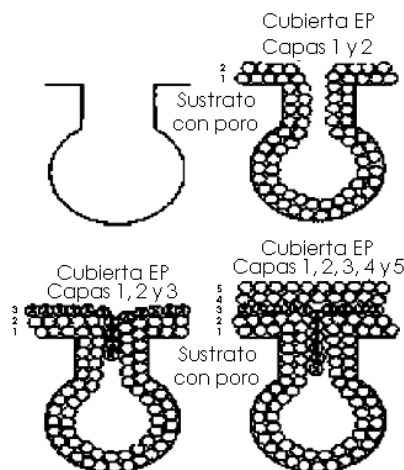


Figura 6. Mecanismo del recubrimiento por monocapas evidenciado en el proceso EP

La Figura 7 permite verificar el mecanismo de recubrimiento globular por monocapas, propuesto por Sharma et al. [6], previamente discutido. Nótese la forma esférica de los pequeños glóbulos de Cu que recubren la superficie.

Cabe anotar que este mecanismo de recubrimiento se da para cada tamaño de partícula, de manera que si se tuviesen partículas de diferente tamaño en el mismo baño, ambas quedarán recubiertas con la misma cantidad de Cu . No obstante, las partículas de menor tamaño presentarán un espesor de recubrimiento mayor.

Así las cosas, este mecanismo de recubrimiento garantiza una cantidad homogénea de Cu depositado para todas las

partículas (del mismo tamaño) incluidas en el baño (Figura 8).

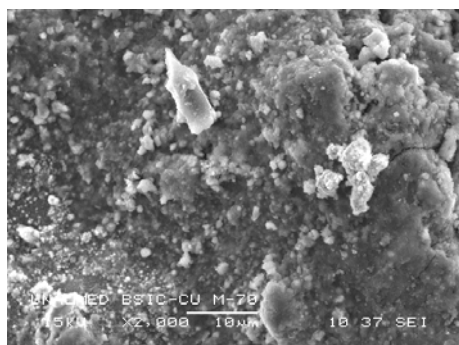
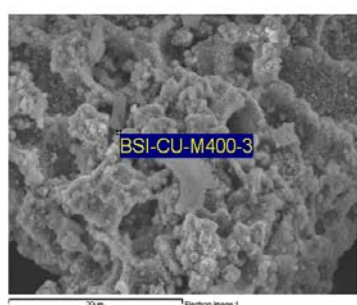
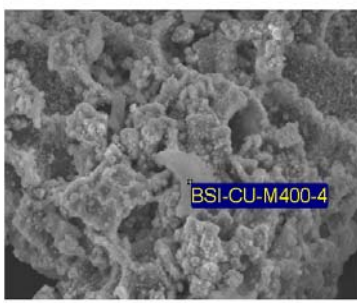


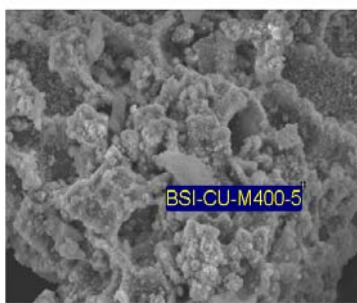
Figura 7. β -SiC modificado con Cu



c



b



c

Figura 8. Valores del espesor de la capa de Cu en el β -SiC: (a). $0.54\mu\text{m}$, (b) $0.55\mu\text{m}$, (c). $0.62\mu\text{m}$.

4. APLICACIONES ADICIONALES

Además de potenciales aplicaciones en electricidad y electrónica, los microcomposites Cu/ β -SiC aquí desarrollados, pueden ser introducidos en una matriz de Aluminio para la síntesis de composites Al/ β -SiC, modificando así la intercara cerámico-metal (SiC-Al) por una metal-metal (Cu-Al) y promoviendo condiciones de mayor compatibilidad matriz-refuerzo. En tal sentido, Kim et-al. [11] han demostrado que la sinterización de composites Al/SiC-10%_p, previo recubrimiento del SiC con 8% Cu, se ve notablemente mejorada, lográndose además un incremento de la resistencia a la flexión.

Sin embargo, la adición de Cu a β -SiC, de cara a la síntesis de composites particulados Al/ β -SiC, se ve limitada por la formación del compuesto intermetálico CuAl_2 , de naturaleza frágil. La formación de dicho compuesto está sujeta a la solubilidad del Cu en el Al, que según Kim [11], es de máximo de 2%wt. Esto implica que en un composite Al/(Cu/ β -SiC), con contenidos iguales o inferiores al 2%wt en Cu se evitará la precipitación de Cu y la generación de compuestos intermetálicos no deseados. Para tal efecto, la ecuación (1) permite determinar la cantidad de sal de cobre a emplear en el baño de recubrimiento.

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\%wt_{\text{Cu}} m_{\beta\text{-SiC}} Mw_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{x\%wt_{\beta\text{-SiC}} Mw_{\text{Cu}}} \quad (1)$$

en este caso $m_{\beta\text{-SiC}}$ representa la masa β -SiC a recubrir, Mw_i el peso molecular de la sustancia i y x el porcentaje en peso del β -SiC en el composite.

El espesor del recubrimiento se puede calcular como se indica en (2).

$$e = R_l \left[\sqrt[3]{\frac{2\%wt_{\text{Cu}} \rho'_{\beta\text{-SiC}}}{x\%wt_{\beta\text{-SiC}} \rho_{\text{Cu}}} + 1} - 1 \right] \quad (2)$$

siendo R_l el radio de partícula, $\rho'_{\beta\text{-SiC}}$ la densidad de bulto de las partículas de carburo y ρ_{Cu} la densidad del cobre.

Por ejemplo, para el caso de un composite con 10%wt de β -SiC y un tamaño promedio de partícula de $106\mu\text{m}$, la cantidad de Cu requerida es de 3gr. Por consiguiente, el espesor del recubrimiento es tal solo de $0.5\mu\text{m}$. Dicho valor, es completamente coherente con conclusiones de Madroñero et al. [12], quienes aseguran que la tendencia al despegue en la interfase recubrimiento-matriz, es mucho más factible en caso de recubrimientos metálicos gruesos.

Aunque la ecuación (2) presupone partículas esféricas, es posible obtener resultados cercanos a la realidad debido

al tipo de mecanismo de recubrimiento de las partículas (Figura 6).

5. CONCLUSIONES

Partículas micrométricas de β -SiC, las cuales fueron obtenidas por pirólisis controlada de cascarilla de arroz, han sido modificadas con Cu mediante Electroless Plating (EP), a un pH de 9.4 y una temperatura de 80°C, lográndose un incremento en el peso del β -SiC inicial del 32%.

Los recubrimientos mediante la técnica EP permiten mejorar la adhesión del Cu y el β -SiC. En particular se soluciona el problema de mojado, asociando ciertas ventajas en cuanto al control de la reactividad cerámico-metal.

Se han propuesto dos ecuaciones como base para el diseño preeliminar de interfases Al/Cu/ β -SiC. En tal sentido, la utilización de recubrimientos de Cu en micropartículas de β -SiC, prometen obtener una mayor dispersión del reforzante, así como mejorar notablemente la resistencia a la tensión, siempre que pueda controlarse la formación de óxidos en la superficie de partículas modificadas.

6. REFERENCIAS

- [1] F. Akhlaghi, A. Lajevardi, H. M. Maghanaki, "Effects of casting temperature on the microstructure and wear resistance of compocast A356/SiCp composites: a comparison between SS and SL routes," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 155–156, pp. 1874–1880, 2004.
- [2] J. Bárcena, H. V. Martínez, R. Martínez, J. Maudes, J. Sarriés, J. Coletto. "Manufacture of vapour grown carbon nanofiber/copper composites by hot-pressing and spark plasma sintering: a comparative overview". *Composites Part. A*. (En revisión)
- [3] H. V. Martínez, "Metalurgia Semisólida de Aleaciones y Composites Metálicos Procesados por Agitación Mecánica", *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. vol. 27 (1), pp. 13-27, Junio 2007.
- [4] Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Orlando Florida, 1990.
- [5] Mordehay Schlesinger, Milan Paunovic, *Modern Electroplating*. USA, 2000.
- [6] R. Sharma, R. C. Agarwala and V. Agarwala, "Development of copper coatings on ceramic powder by electroless technique", *Appl. Sur. Sci.* vol. 252, No. 24, p.p. 8487-8493, oct. 2006.
- [7] H. V. Martínez, M. F. Valencia, L. J. Cruz, J. M. Mejía and F. Chejne, "Production of β -SiC by

pyrolysis of rice husk in gas furnaces", *Ceram. Int.* vol. 32, No. 8, pp. 891–897, Dec. 2006.

- [8] I. S. Kim, S. K. Lee, "Fabrication of carbon nanofiber/Cu composite powder by electroless plating and microstructural evolution during thermal exposure," *Scripta Materialia*, vol. 52, pp. 1045-1049, 2005.
- [9] J. Bárcena, "Estudio de oxidación y comportamiento en corrosión de composites de matriz de cobre y aluminio, reforzados con nanofibras y nanotubos de carbono," *Escuela de Ingenieros, Universidad del País Vasco*, Bilbao 2005.
- [10] Frank J. Ansuini, Carl W. Dralle, Fraser King, W. W. Kirk, T. S. Lee, Henry Leidheiser, Jr., Richard O. Lewis, Gene P. Sheldon, "Corrosion of Copper and Copper Alloys," in *ASM Handbook*, A. C. o. C. o. Copper, Ed., pp. 610-640.
- [11] S. C. Kim, M. T. Kim, S. Lee, H. Chung and J. H. Ahn, "Effects of copper addition on the sintering behaviour and mechanical properties of powder processed Al/ β -SiCp composites," *Journal of Mat. Sci.* vol. 40, p.p. 441 – 447, 2005.
- [12] A. Madroño, J. Sanz, M. Prensa, "Proceso de metalización de una fibra de carbono para su incorporación a matrices de cinc" *Rev. Metal.* vol. 24, p.p. 261 – 270, 1988.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de Colciencias para el financiamiento del proyecto 12100817302, Rad. CIDI-UPB 659-02/05-18. Igualmente a la UPB por el financiamiento del proyecto Rad. 882-05/06-S21, del cual hace parte este trabajo.