

Protección contra la corrosión de electrorrecubrimientos níquel/cobre utilizando la técnica PRC

Protection Corrosion Electro-Coating's Nickel/Cooper Using the PRC Technique

William Aperador*, Dionisio Laverde**,
Enrique Vera*** y Javier Guerrero**** *

Resumen

Se presenta la implementación de la técnica de corriente pulsante inversa para electrodepositar películas delgadas de Cu-Ni en forma de bicapa sobre sustratos de zamac, controlando los voltajes y tiempos de electrodepositos anódicos (VLow, TLow) y catódicos (VHigh, THigh) y obteniendo como respuesta el monitoreo de la corriente anódica (ILow) y catódica (IHigh) en función del tiempo anódico (TLow) y catódico (THigh) respectivamente. Se obtuvieron películas de Cu (electrolitos cianurados) y Ni (electrolitos ácidos) con espesores entre 18 y 62 micrómetros. Se observó, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), que el control pulsante del voltaje durante el depósito permite obtener películas de Cu/Ni más densas y de mejor granulometría que las películas convencionales depositadas por la técnica de corriente directa. Se determinó la composición química de las capas usando la sonda de difracción de rayos X (EDX); además, se realizaron medidas de brillo y microdureza vickers de la última capa, correspondiente al níquel.

Palabras clave: Corriente pulsante inversa, Películas delgadas, Corrosión, Níquel, EIS.

Abstract

The implementation of the inverse pulsate current technique for thin electro deposits films Cu-Ni in double-layer shape on zamac substrate, is presented. The process was made by controlling the electro-covers' anode (VLow, TLow) and cathode's (VHigh, THigh) voltages and times. The current anodic (ILow) and cathodic (IHigh) monitoring, in function of the anodic (TLow) and cathode (THigh) time respectively, was obtain as response. Cu and Ni films with thickness between 18 and 62 micrometers were obtained. By an atomic powered force (APF) was observed that the voltage pulsate control, allows to obtain Cu/Ni films with higher density and better granulo-metric properties, than with the conventional films deposited by the direct current techniques. An experimental design was realized to obtain eight samples with different voltages and times. The films chemical composition was determined using the X-rays diffraction probe, DRX. There were also carried out the nickel's last film vickers measurements, characterized by its gleam and micro-hardness.

Key words: Current Pulsant Inverse, Thin Films, Corrosion, Nickel, EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Físico, MSc, PhD. Profesor Investigador, Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia. Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión. william.aperador@escuelaing.edu.co.

Ingeniero Químico, MSc, PhD. Profesor Titular Universidad Industrial de Santander -UIS-, Bucaramanga, Colombia. Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. dionisiolaverde@gmail.com

Físico, MSc, PhD. Profesor Investigador, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia -Uptc-.

Ingeniero Metalúrgico, MSc., Profesor Universidad Industrial de Santander -UIS-. maemet16@uis.edu.co

I. Introducción

La aplicación de la técnica de corriente pulsante ha permitido mejorar la calidad de un número importante de procesos industriales de electrodeposición. Mediante el uso de esta técnica, en comparación con los depósitos obtenidos por la técnica tradicional de corriente directa (DC), es posible obtener recubrimientos -con igual o mejor calidad- de cobre, níquel y cinc a partir de soluciones de sulfato, así como recubrimientos de oro, cobre y níquel, a partir de soluciones cianuradas [1, 2]. Dentro de las ventajas de la aplicación de la técnica de corriente pulsante inversa (PRC) están: el uso de densidades de corriente y tiempos de proceso similares a los utilizados con DC, y la disminución de la velocidad a la corrosión [3, 4].

El recubrimiento con la técnica PRC es un proceso de electrodeposición bipolar, en el cual la corriente directa (DC) está permanentemente cambiando su dirección (polaridad). El uso de esta técnica fue muy popular en la década de los cincuenta, cuando su mayor utilización se logró en el mejoramiento de los niveles de acción en baños calientes de recubrimientos de cianuros de cobre; sin embargo, el uso de estos electrolitos fue drásticamente reducido debido a problemas ambientales, y, por tanto, la técnica PRC fue relegada a un segundo plano, tal como su utilización en procesos de limpieza y pulido electrolítico. A partir de entonces no se presentaron mayores estudios teóricos que aportaran conocimiento al respecto [7].

En la década de los setenta se presentaron en la bibliografía nuevas contribuciones teóricas sobre la mencionada técnica, mientras que durante las décadas de los ochenta y noventa se demostró que podía ser la respuesta a una gran cantidad de complicados problemas que aún enfrenta la industria de los electrorrecubrimientos.

En la electrodeposición de metales por la técnica de corriente inversa la electricidad q_c , que está fluyendo a través de los electrodos durante el período catódico t_c , debe ser mayor que la cantidad de electricidad q_a , que está fluyendo durante el tiempo del

período anódico t_a , es decir, $i_c t_c > i_a t_a$. Consecuentemente, por este método de deposición la cantidad de electricidad total no es consumida en la formación del depósito. Una porción de la corriente significativamente más pequeña es utilizada para la polarización anódica (a menudo denominada corriente de desprendimiento) de los productos recubiertos. Durante cada periodo total de recubrimiento con corriente inversa se forma una capa en la superficie de los productos de un determinado espesor, y durante la polarización anódica (t_a), parte de esa capa formada es disuelta nuevamente [8].

Los recubrimientos de cobre-latón depositados sobre sustratos de Zamak (Zn . 67.1%; Al. 26.9% y Cu. 5.9%) ofrecen una variedad de aplicaciones decorativas debido a los diferentes acabados que pueden lograrse a partir de ellas. Estas películas se obtienen actualmente empleando la técnica de corriente directa (DC), sin embargo, esta técnica presenta una serie de dificultades relacionadas con la formación de la película y con su comportamiento frente al fenómeno de corrosión en medios ácidos y de cloruros. Esto ha motivado el estudio y empleo de otras técnicas alternativas de electrodeposición, entre las cuales se puede citar la técnica de corriente pulsante inversa (PRC) y la técnica de corriente directa (DC), las cuales pueden emplearse en una gran variedad de metales y aleaciones. Con la técnica PRC se obtuvieron depósitos que presentan una topografía muy uniforme y un tamaño de grano bastante fino en comparación con los depósitos obtenidos empleando corriente directa [6]. La evaluación del comportamiento frente a la corrosión se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), la cual analiza la respuesta de frecuencia basada en el envío de una señal de potencial sinusoidal a un sistema de lectura de corriente directa inducida. La relación entre la señal de entrada y la de respuesta inducida representa la impedancia característica del sistema y brinda la información sobre las características electroquímicas del proceso de disolución.

El principal objetivo de este artículo es examinar las propiedades electroquímicas de los electrorrecubrimientos cobre-níquel utilizando las técnicas DC y PRC.

II. Desarrollo experimental

Para obtener los electrodepositos de Cu se empleó un electrolito alcalino (pH=11), compuesto de NaCN (56g/l), CuCN (42g/l), KNaC₄H₄O₆*4H₂O (45g/l) y un abrillantante; la temperatura de trabajo fue de 35 °C y el tiempo de proceso fue de 40 minutos. Los electrodepositos de Ni se obtuvieron empleando un electrolito tipo Watt's (pH = 4,2) compuesto de NiSO₄*6H₂O (300g/l), NiCl₂*6H₂O (75 g/l), H₃BO₃ (50 g/l) y aditivos para mejorar la apariencia del depósito; la temperatura de trabajo fue de 65 °C y el tiempo de electrodeposición fue de 75 minutos.

Los ensayos de electrodeposición con corriente

directa (DC) y corriente pulsante inversa (PRC) se realizaron de manera dinámica; se utilizó una celda con capacidad de 16 litros y un tambor con capacidad de carga de 300 g. Se emplearon como cátodos discos de zamak, y ánodos consumibles en cada uno de los procesos. Antes del proceso de cobrizado, los cátodos fueron sometidos a un proceso de limpieza con ultrasonido, seguido de un desengrase electrolítico y un decapado en ácido sulfúrico al 5% en volumen. Para la electrodeposición del níquel se emplearon los sustratos de zamak recubiertos con cobre.

En la figura 1 se muestra la metodología empleada en cada una de las técnicas estudiadas para la obtención de las películas delgadas Ni-Cu.

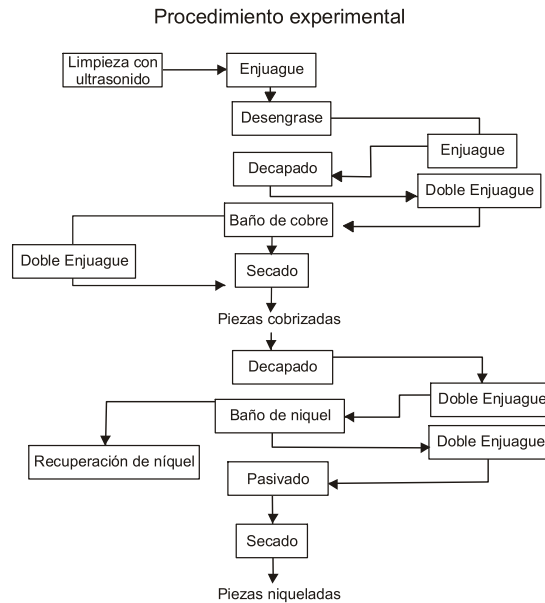


Figura 1. Metodología empleada en la obtención de películas delgadas Cu/Ni.

Para obtener los electrodepositos se construyó un hardware de 30 amperios y voltaje de 30 voltios pico; además se desarrolló un *software* con Labview 7.1, que permitió programar y monitorear los voltajes catódico (V_{on}) y anódico (V_{rev}), los tiempos catódico (t_{on}) y anódico (t_{rev}), el tiempo de electrodeposición (t_{proc}), la corriente y la carga consumida. Los parámetros involucrados y los rangos de trabajo empleados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados para la obtención de películas delgadas.

Técnica	V _{on} (V)	V _{rev} (V)	t _{on} (ms)	t _{rev} (ms)	t _{proc} (min)
DC	10	10	100	100	75
PRC	10	-2	100	10	75

La caracterización electroquímica de los electrorrecubrimientos se llevó a cabo aplicando las técnicas EIS y los diagramas de Tafel. Las pruebas se realizaron en una celda compuesta por tres electrodos: un electrodo de trabajo (probetas electrodepositadas de Cobre/Níquel) con un área expuesta de 1 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de alambre de platino, y se empleó una solución de HCl al 1% de pH = 5,6, preparada con agua destilada. Los diagramas de Bode se obtuvieron realizando un barrido de frecuencia entre 0,1 Hz y 10 kHz. La amplitud de la señal sinusoidal utilizada fue de 10 mV. Las curvas de polarización se obtuvieron con una velocidad de escaneo de 0,5 mV/s, un periodo de muestreo de 0,2 s, un voltaje inicial de -0,25 V y un voltaje final de 1 V, con un área de exposición de 1 cm².

El análisis superficial de las muestras se realizó empleando un Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) en el modo de microscopía de fuerza atómica en contacto (AFM-C) de la Park Scientific Instruments modelo AutoProbe CP. Se realizaron

barridos de 20 μm², 10 μm² y 5 μm² a una velocidad de 1 Hz y 256 x 256 pixeles. Para el tratamiento de las imágenes se empleó el programa PSI (ProScan Image Processing) y se obtuvieron imágenes en 3D y frontales para todas las áreas. Los datos de rugosidad se obtuvieron solo para el área de 5 μm².

III. Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra el *hardware* diseñado y elaborado para obtener los electrorrecubrimientos, para el que básicamente se utilizaron dos transistores de potencia: uno PNP, que maneja la parte negativa del voltaje necesario (se obtienen las corrientes pulsantes inversas), y otro NPN, que maneja la parte positiva necesaria (se obtiene corriente directa). También se desarrolló una etapa de control que permite tener comunicación entre la fuente y el *software*. En la figura 3 se muestra el *software*, que fue desarrollado con Labview 7.1; este permite el control del voltaje y de los tiempos catódico y anódico, el tiempo de electrodeposición, así como monitorear la carga y la corriente consumida.

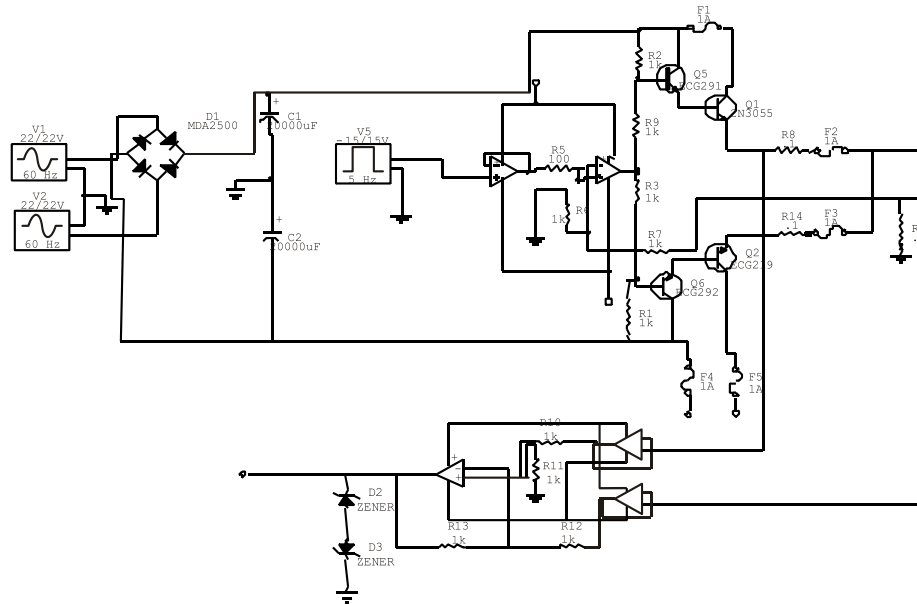


Figura 2. Hardware de potencia.

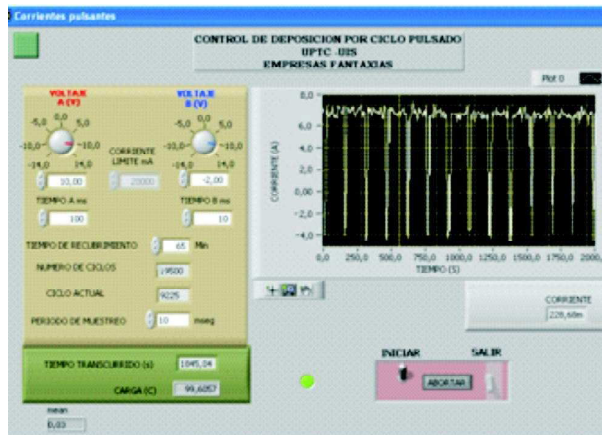


Figura 3. Software de manejo del prototipo.

Se desarrolló un equipo para realizar electrodeposiciones con las técnicas de corriente directa y corriente pulsante inversa, el cual permite realizar la variación de los diferentes parámetros de pulso. La sencilla configuración del equipo permite manejar muy fácilmente los parámetros, que son diferentes dependiendo de la técnica utilizada. El equipo está programado para que guarde los datos de corrientes, voltajes y tiempos en instantes de 10 milisegundos, para realizar posteriormente un análisis riguroso de datos.

A. Topografía del electrodepósito

En la figura 4 se observa la topografía de la película de níquel obtenida con la técnica de corriente directa; se puede apreciar que es muy heterogénea y bastante irregular; además, las mediciones realizadas reportaron un tamaño de grano con un valor promedio de 2,05 μm y un valor de rugosidad de 3480 nm.

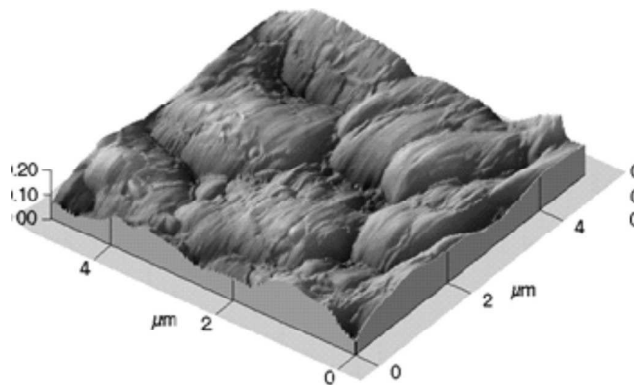


Figura 4. Topografía de la película de níquel obtenida con la técnica DC.

En la figura 5 se observa la topografía de la película de níquel obtenida con la técnica de corriente pulsante inversa. Los resultados obtenidos permiten apreciar claramente una mayor uniformidad y homogeneidad en la película electrodepositada con la técnica PRC; además se pudo corroborar la notoria disminución

en el tamaño de grano, ya que se obtuvieron valores de 0,122 μm y a su vez un descenso en el grado de rugosidad, que estuvo en el orden de 1673 nm. Estos resultados presentan cierta similitud a los encontrados por Hu [3] en el caso de recubrimientos de cobre.

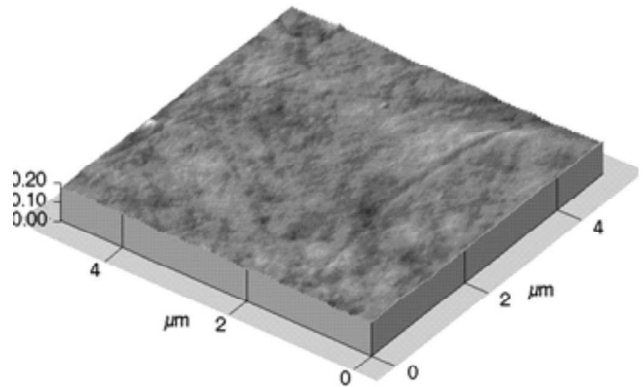


Figura 5. Topografía de la película de níquel obtenida con la técnica PRC.

B. Diagramas de EIS

En la figura 6 se muestran los diagramas de Bode para los electrodepósitos de Ni-Cu obtenidos con las dos técnicas estudiadas. Este resultado muestra la forma de hallar los valores de la impedancia total, lo cual es de gran importancia para interpretar los diagramas de Bode, en donde se trabajan la impedancia real,

correspondiente a los valores de las resistencias involucradas en el proceso, y la impedancia imaginaria, correspondiente a los valores de la capacitancia a la doble capa. De los diagramas de Bode se puede concluir que todos los recubrimientos son buenos protectores contra la corrosión, debido a que poseen altos valores de resistencia a la polarización y, por tanto, menor velocidad de corrosión.

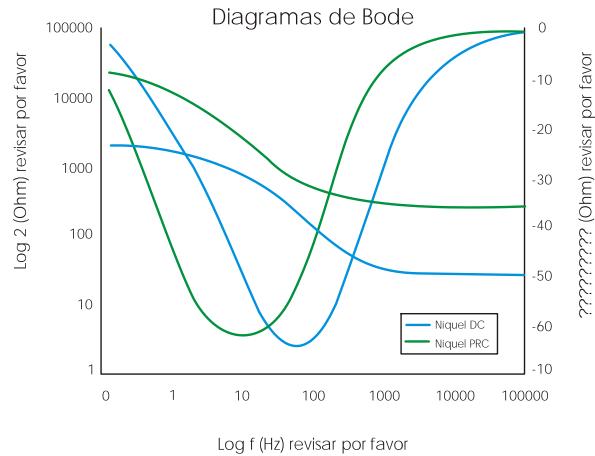


Figura 6. Diagramas de Bode para los electrodepósitos de Ni-Cu.

En la figura 7 se muestra el circuito equivalente para el comportamiento de la impedancia de los electrorrecubrimientos; donde R_s es la resistencia a la solución, R_p es la resistencia a la polarización y C_f es el elemento de fase de la doble capa. Además, se observa que a bajas frecuencias se encuentran los

elementos correspondientes a la resistencia a la polarización y la capacitancia a la doble capa, y a altas frecuencias se hallan los valores de la resistencia a la solución, que tiene un valor similar para todas las pruebas realizadas, como se puede observar en la tabla 2.

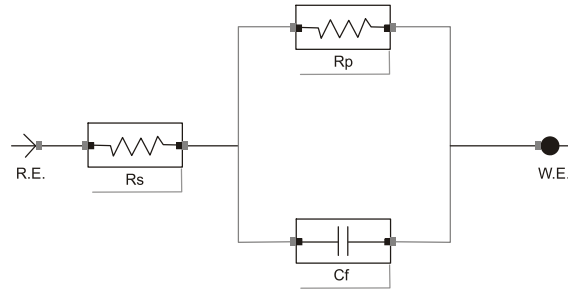


Figura 7. Circuito equivalente general para el comportamiento de la impedancia de los electrorecubrimientos.

De acuerdo con los parámetros obtenidos en las curvas mostradas en la figura 7, es posible calcular los valores que se obtienen simulando el comportamiento con circuitos equivalentes; estos valores se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de los elementos del circuito de los electrorecubrimientos de níquel

Parámetro	Técnica	
	PRC	DC
Resistencia a la solución ()	269,2	266,4
Resistencia a la polarización (K)	23,5	4,023
Capacitancia doble capa ()	5,74	40,58

De los resultados obtenidos se puede inferir que las densidades de corriente de corrosión serán más bajas en el caso de las películas obtenidas con corriente pulsante inversa, ya que a medida que aumenta la resistencia a la polarización, se obtiene una disminución en la velocidad de corrosión del sistema.

C. Diagramas de Tafel

En la figura 8 se muestran las curvas de polarización correspondientes a las películas de níquel obtenidas con la técnica DC y PRC.

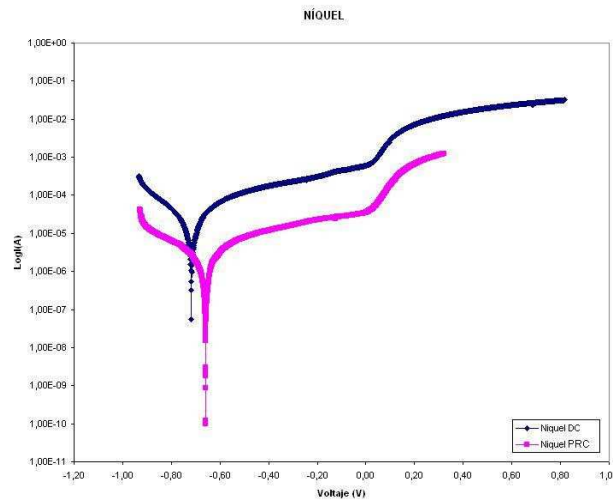


Figura 8. Curvas de polarización de níquel obtenidas con DC y PRC en HCl al 1% a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s

Con base en las curvas obtenidas se pueden calcular los valores experimentales de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) y los valores de corriente y de velocidad de corrosión, los cuales se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de corriente y velocidad de corrosión

Parámetro	Técnica	
	DC	PRC
β_a (V/década)	2,383	257,4e-3
β_c (V/década)	11,04	246,6e-3
i_{corr} (μ A)	40,70	6,10
E_{corr} (mV)	-658	-679
Velocidad de corrosión (mpy)	32,50	4,873

Se ha establecido que teniendo valores bajos de pendientes de Tafel se obtendrán densidades de corriente de corrosión más pequeñas, lo cual es comprobable según la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p \left(\frac{\beta_a}{i_{corr}} + \frac{\beta_c}{i_{corr}} \right)} \quad (1)$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y R_p es la resistencia a la polarización. Empleando los valores dados en la tabla 3, se encontró que para el caso de la corriente pulsante inversa se consiguieron velocidades de corrosión menores, del orden de 4,9 mpy, en comparación con las velocidades de corrosión obtenidas en las probetas recubiertas con corriente directa, las cuales fueron de 32,5 mpy. La disminución en las velocidades de corrosión empleando la técnica PRC puede ser atribuida al tamaño de grano más fino que se encuentra con esta técnica, lo cual concuerda con los estudios realizados por Mishra [5].

IV. Conclusiones

- Se desarrolló un equipo para realizar electro-deposiciones con las técnicas de corriente directa y de corriente pulsante inversa, el cual permite realizar la variación de los diferentes parámetros de pulso.

- La técnica PRC permite formar depósitos uniformes y homogéneos, que presentan un grado de rugosidad menor, comparados con los de la técnica DC.
- Se encontró que la resistencia a la polarización es seis veces mayor con la técnica PRC, comparada con la técnica DC.
- La velocidad de corrosión en la técnica DC es seis veces mayor que la obtenida en la técnica PRC.

Referencias

- [1] W. C Tsai, C. C Wan and Y. Y Wang, "Mechanism of Copper Electrodeposition by Pulse Current and Its Relation to Current Efficiency", *Journal of Applied Electrochemistry*. 32, p. 1371-1378. 2002.
- [2] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmadi and J. Manzoori, "Zinc-Nickel Alloy Coatings Electrodeposited from a Chloride Bath Using Direct and Pulse Current". *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, No. 3, p. 278-283, 2001.
- [3] C. C. Hu and C. M. Wu, "Effects of Deposition Modes on the Microstructure of Copper Deposits from an Acidic Sulfate Bath". *Surface and Coatings Technology*. 42. p.75-83, 2003.
- [4] K. P. Wong, K. C Chan and T.M Yue, "Study of Hardness and Grain Size in Pulse Current Electroforming of Nickel Using Different Shaped Waveforms". *Journal of Applied Electrochemistry*. 31 No. 1, p. 25-34, 2001.
- [5] R. Mishra and R. Balasubramaniam. "Effect of Nanocrystalline Grain Size on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Nickel", *Corrosion Science*, 2004, 46: 3019.
- [6] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons, New York, 1998, p. 103.
- [7] W. Aperador, E. Vera. "Obtención de electrorrecubrimientos de cobre-níquel depositados sobre sustratos de zamak por medio de la técnica de corriente pulsante inversa". *Scientia et Technica*, Año XII, N.º 30, p. 361-363, 2006.
- [8] W. Aperador, M. Mora, M. Álvarez, A. Camargo, E. Vera, J. Guerrero, D. Laverde, "Obtención y caracterización de películas delgadas de Cu/Ni sobre sustratos de zamak mediante la técnica de corriente pulsante inversa". *Revista Colombiana de Física*, Vol. 38, N.º 4, p. 1143-1146, 2006.

Fecha de recepción: 11 de marzo de 2008

Fecha de aprobación: 13 agosto de 2008