

ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE-LATÓN SOBRE SUSTRATOS DE ZAMAK UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DC, PDC Y PRC

William Aperador Chaparro^{1*}, Dionisio Laverde Cataño², Enrique Vera López^{1*}

1: Grupo de Superficies, Electroquímica y Corrosión, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia.

2: Grupo de Investigaciones en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

* E-mail: wiapch@yahoo.es, grupo_gsec@yahoo.es

Recibido: 15-Ene-2006; Revisado: 14-Nov-2006; Aceptado: 23-Nov-2006

Publicado On-Line: 11-Dic-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Este trabajo muestra la implementación de las técnicas de corriente pulsante inversa, corriente pulsante directa y corriente directa para electrodepositar películas delgadas de cobre-latón en forma de bicapa sobre sustratos de Zamak. El análisis morfológico se realizó utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM) permitiendo identificar que las películas obtenidas con corriente pulsante inversa presentan un tamaño de grano más fino que las películas obtenidas mediante las otras dos técnicas. Para evaluar la resistencia a la corrosión de las películas se utilizó la técnica EIS y curvas de polarización. Se observó de igual manera que la deposición utilizando la técnica de corriente pulsante inversa genera depósitos que incrementa la resistencia a la corrosión de las películas obtenidas

Palabras claves: Corriente pulsante inversa, Electrodeposición, EIS, Corrosión.

Abstract

This research shows the implementation of the techniques of inverse-pulsing current, direct-pulsing current and direct current for the electrodeposition of copper brass thin films as double-layer on Zamak substrates. The morphological analysis has been carry out by using atomic force microscopy (AFM). This technique allowed the detection of finer grain size on the films obtained by inverse-pulsing in comparison with the films obtained via the other two techniques. In order to evaluate the corrosion resistance of the thin films, EIS technique and polarization curves were employed. It was also observed that deposition by using the inverse-pulsing current technique generated deposits of minor porosity and increased the corrosion resistance of the obtained films.

Key words: Inverse-pulsing current, Electro-deposition, EIS, Corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

El electrorecubrimiento con corriente pulsante (PDC) y corriente pulsante inversa (PRC) es una técnica en la cual la corriente estacionaria directa (DC) es reemplazada por sus formas modulares. Aunque esta técnica se ha utilizado por un largo tiempo, el método de electrorecubrimiento empleando corrientes moduladas permaneció inactivo y sólo se usó ocasionalmente la técnica PRC para la obtención de recubrimientos de cobre a partir de soluciones cianuradas [1].

Aunque se conocía que la morfología de los depósitos de oro y sus aleaciones se podían modificar con el uso de corriente pulsante inversa, esta atractiva ventaja solo se desarrolló cuando se supo que los depósitos de oro obtenidos mediante la

técnica de corriente pulsante inversa presentaban mejores propiedades para aplicaciones electrónicas que los depósitos obtenidos usando corriente directa [2].

La aplicación de la técnica de corriente pulsante ha permitido el mejoramiento de 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 zinc a partir de soluciones de sulfato, así como recubrimientos de oro, cobre y latón, a partir de soluciones cianuradas [3-5]. 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, la obtención de un tamaño de grano pequeño (grano fino) en el recubrimiento, lo que permite un mayor cubrimiento del sustrato, con la misma calidad del metal depositado, resultando en un decrecimiento de la porosidad y mayor resistencia superficial, al igual que una mayor densidad del metal [6]. Otra ventaja es el incremento en la compactación del metal depositado, lo cual se asocia con la disminución de las tensiones internas, el incremento en la ductilidad y los cambios en la dureza del recubrimiento obtenido.

El recubrimiento con la técnica de corriente pulsante inversa, (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 50, en donde 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 adicional al respecto [7].

En la década de los 70s se presentaron en la bibliografía nuevas contribuciones teóricas sobre la mencionada técnica, mientras que durante las décadas de los 80s y 90s se demostró que la técnica PRC podía ser la respuesta a una gran cantidad de complicados problemas que aún enfrenta la industria de los electrorecubrimientos.

En la electrodeposición de metales por la técnica de corriente inversa, la carga q_c que está fluyendo a través de los electrodos durante el período catódico t_c debe ser mayor que la cantidad de carga 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 período 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 [8,9]

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 [10]. 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 (PDC), las cuales pueden emplearse en una gran variedad de metales y aleaciones. Con la técnica de corriente pulsante inversa, 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 la evaluación de las propiedades electroquímicas y el análisis morfológico de las películas delgadas cobre-latón utilizando las técnicas DC, PDC y PRC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de los electrodepósitos de Cu se empleó un electrolito alcalino (pH = 11) compuesto de NaCN (56 g/L), CuCN (42 g/L), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (45 g/L), abrillantante (12 cm^3/L). La temperatura de trabajo fue de 35°C y el tiempo de proceso fue de 10 minutos. Los electrodepósitos de latón se obtuvieron empleando: un electrolito (pH = 11) compuesto de CuCN (30 g/l), NaCN (50 g/l), $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (13 g/l), Solución activadora (2 cm^3/l) la temperatura de trabajo fue de

20°C y el tiempo de electrodeposición fue de 90 minutos.

Los ensayos de electrodeposición con corriente directa, corriente pulsante directa y corriente pulsante inversa se realizaron de manera dinámica. Se utilizó una celda con capacidad de 16 litros y un tambor con capacidad de carga de 300g. Se emplearon como cátodos discos de Zamak y ánodos consumibles de cobre con una pureza del 99% y latón (78% de cobre y 22% de zinc); en cada uno de los procesos. Antes del proceso de cobrizado, los cátodos fueron sometidos a un proceso de limpieza en ultrasonido en una solución compuesta de CH_3COCH_3 . El equipo utilizado para el ultrasonido es un ELMA D-78224 el cual entrega una frecuencia HF 35 kHz. Luego de la limpieza ultrasónica se realizó un desengrase electrolítico hecho con un jabón industrial llamado Z-120, el cual básicamente es alquilarsulfonatos, luego se hizo un decapado en ácido sulfúrico al 5% en volumen. Para la electrodeposición del latón se emplearon los sustratos recubiertos con cobre. Las condiciones de cada uno de los ensayos se encuentran descritas en la Tabla 1.

La determinación del tamaño de grano y el análisis superficial de los depósitos se llevó a cabo empleando un Microscopio de Barrido por Sonda en el modo de Microscopía de Fuerza Atómica en Contacto (AFM). El equipo utilizado es un *Auto Probe CP Park* de la firma SCIENTIFIC INSTRUMENTS. La medida de rugosidad se obtuvo con el programa *ProScan Image Procesing* para un área de $5 \mu\text{m}^2$. La caracterización electroquímica se realizó en un equipo de espectroscopia de impedancias electroquímica GAMRY PC-4 mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización

(Tafel) a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como contra electrodo en una solución de HCl al 1% preparada con agua destilada. Se eligió esta solución debido a que se utiliza para limpiar metales en las industrias de galvanoplastia además corroe metales activos formando los cloruros del metal e hidrógeno. Los diagramas de Bode se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0,1 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s en un rango de voltajes de -0,25V a 1 V empleando un área expuesta de 1 cm^2 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Topografía de los Recubrimientos de Latón

En la Figura 1 se observan las diferentes topografías de las películas de latón obtenidas con las técnicas DC (2.a), PDC (2.b) y PRC (2.c). Se puede observar de manera muy clara que las películas producidas con corriente pulsante inversa presentan mayor uniformidad, menor rugosidad y tamaño de grano más fino seguidas de las obtenidas con corriente pulsante directa. Se puede notar el efecto que presenta la disolución anódica sobre los recubrimientos, ya que induce velocidades más altas de nucleación de los granos, por lo cual se obtienen estructuras con tamaño de grano más pequeño [5]. Este mismo efecto se obtuvo para las demás probetas obtenidos con los otros parámetros, se muestran una topografía de cada técnica debido a la similitud de los resultados en cada una de ellas.

Tabla 1: Parámetros utilizados en la obtención de los electrorecubrimientos de latón.

Técnicas	V_{on} (V)	V_{off} (V)	V_{rev} (V)	t_{on} (ms)	t_{off} (ms)
DC	1	10	–	–	–
	2	8	–	–	–
PDC	1	10	2	100	100
	2	8	2	100	100
PRC	1	10	–	100	10
	2	10	–	100	10
	3	10	–	100	40
	4	10	–	100	40

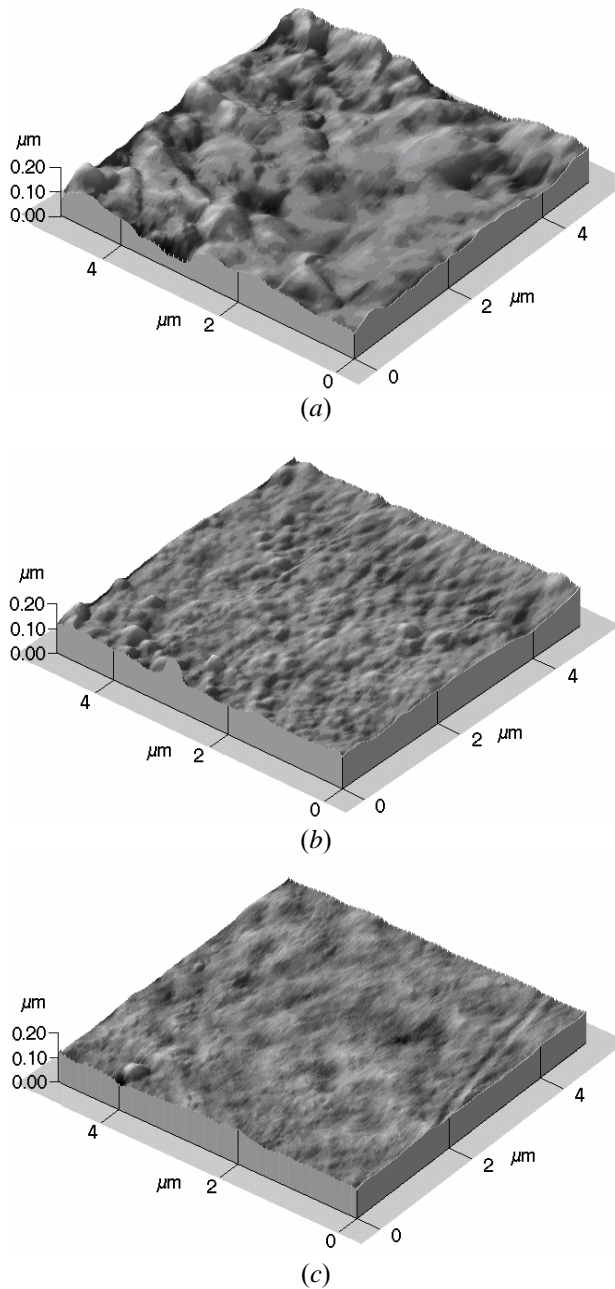


Figura 1: Topografía de las películas electrodepositadas de latón obtenidas mediante tres técnicas. (a) DC: $V = 10$ V. (b) PDC: $V_{on} = 10$ V, $V_{off} = 2$ V, $t_{on} = 100$ ms y $t_{off} = 100$ ms. (c) PRC: $V_{on} = 10$ V, $V_{rev} = -2$ V, $t_{on} = 100$ ms y $t_{rev} = 10$ ms.

En la Tabla 2 se pueden apreciar los valores correspondientes al tamaño de grano promedio y la rugosidad promedio (Rms) hallada con el programa *ProScan Image Processing* para un área de $5 \mu\text{m}^2$ para cada uno de los recubrimientos obtenidos por las diferentes técnicas; para el tamaño de grano se utilizaron los mismos parámetros que se manejaron

para hallar las topografías. Los valores encontrados permiten corroborar la ventaja del empleo de la corriente pulsante inversa para la obtención de películas con un menor grado de rugosidad ligado a una disminución del tamaño de grano, lo que contribuye a que los recubrimientos posean un mayor grado de compactación.

Tabla 2: Mediciones de tamaño de grano y rugosidad promedio en las películas de latón.

Técnica	Tamaño de grano (ηm)	Rugosidad (\AA)
DC	2960	4759
PDC	1050	3409
PRC	256	1203

3.2 Diagramas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Figura 2 muestra los diagramas de Bode obtenidos para las películas de latón obtenidas con las tres técnicas de electrodeposición. Para simular lo que está pasando en la interfase de todos los electrorecubrimientos obtenidos con las tres técnicas se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles (Figura 3), el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones. El valor de la resistencia de la solución es de $254,8 \Omega$ y los valores de resistencia a la polarización y capacitancia a la doble capa de cada uno de los diagramas de bode son los mostrados en la Tabla 3. Los valores de resistencia a la polarización encontrados con los diagramas de espectroscopia de impedancias se usaron para averiguar las velocidades de corrosión halladas con las curvas de polarización.

De los diagramas de impedancia se observan algunas características importantes (ver Figura 2):

- **Diagrama (a):** Comportamiento de las películas depositadas con la técnica DC: se observa que pequeños cambios en las variables de deposición de la película afecta de manera considerable la respuesta electroquímica, pues se observa que el espectro para la muestra notada como corriente directa 2, presenta un comportamiento similar respecto a la técnica de corriente directa 1. La diferencia se marca en la resistencia a la polarización donde se obtiene 1,5 órdenes de magnitud de diferencia.

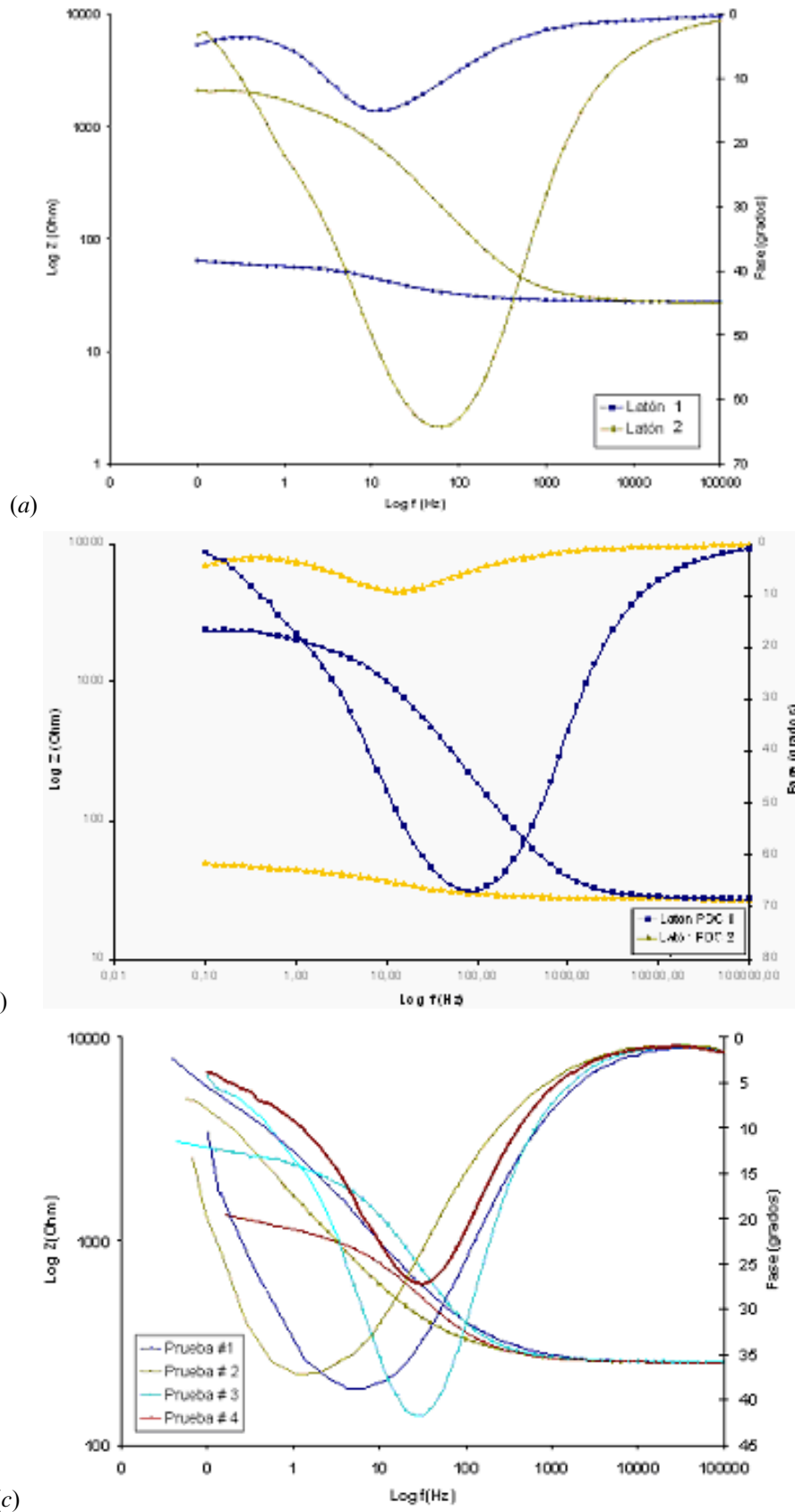
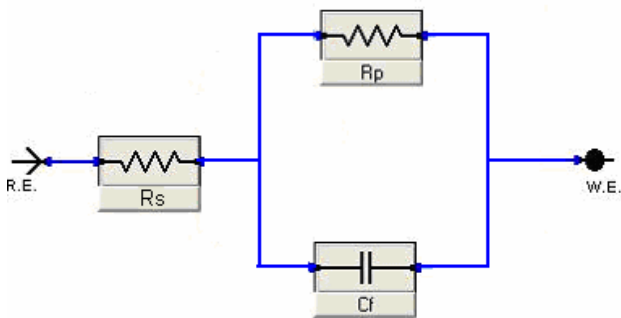


Figura 2: Diagramas de Bode para las películas de Latón. (a) DC, (b) PDC y (c) PRC.

Tabla 3: Valores de los elementos del circuito de los electrorecubrimientos de Latón.

Parámetros	Técnicas							
	DC		PDC		PRC			
	1	2	1	2	1	2	3	4
Capacitancia a la doble capa (μF)	110	120,5	89,5	97,23	98,23	183,7	26,46	67,39
Resistencia a la polarización ($\text{k}\Omega$)	0,9	1,3	3,5	1,2	8,334	6,685	2,452	2,058

**Figura 3:** Circuito equivalente para todos los electrorecubrimientos.

- **Diagrama (b):** Comportamiento de las películas depositadas con la técnica PDC: en este diagrama al igual que el obtenido con la técnica DC se observa una capacitancia de la doble capa, pero se puede observar una mayor homogeneidad de la película. El valor de resistencia a la polarización es alto para la probeta designada como PDC 1 ya que es 3 veces mayor que el valor obtenido con la probeta PDC 2. Esto indica que las mejores películas se pueden obtener utilizando valores altos de voltajes anódicos.
- **Diagrama (c):** Comportamiento de las películas depositadas con la técnica PRC: Es claramente visible, que los espectros obtenidos solamente corresponden a la reacción de latón, lo cual nos indica que este no es poroso. Es importante observar, que al variar el tiempo anódico (t_{off}), los espectros empiezan a cambiar. Esto es posible al observar el valor de resistencia a la polarización la cual disminuye considerablemente comparado con las probetas obtenidas con un tiempo catódico alto.

3.3 Curvas de Polarización

En la Figura 4 se muestran las curvas de

polarización correspondientes a los depósitos de latón que se obtuvieron empleando las técnicas DC, PDC y PRC. Las curvas de polarización obtenidas permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, los cuales se muestran en las Tablas 4, 5 y 6 junto con los valores de densidad de corriente y velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados.

Los parámetros encontrados con ayuda de las curvas de polarización permiten hacer uso de la ecuación de Stern–Geary para hallar las densidades de corriente de corrosión. Se determinó que la velocidad de corrosión más alta se hallaba en los electrodepositos obtenidos con corriente directa a un voltaje de 10 V, encontrándose un valor de 18,52 mpy, dato que muestra concordancia con los resultados obtenidos durante la evaluación de topografía en donde se hallaron depósitos menos uniformes y más rugosos con esta técnica. En el caso de la corriente pulsante las condiciones de deposición empleadas no dejan ver un cambio significativo en el comportamiento frente a la corrosión de los depósitos, obteniéndose valores intermedios de 4,16 mpy. Con la técnica de corriente pulsante inversa no se notó una influencia marcada del voltaje anódico en el grado de deterioro del depósito, sin embargo, los tiempos pequeños del pulso anódico genera un depósito con un tamaño de grano más refinado, con un mayor grado de compactación y con una mejor respuesta frente al ataque corrosivo estudiado, encontrándose valores de velocidades de corrosión muy reducidos (0,051 mpy y 0,0766 mpy) en comparación con las otras dos técnicas evaluadas.

En la Figura 4 referente a latón DC1 se puede observar en la región anódica que primeramente se presenta una disolución general y luego se muestra una región de pasividad, es decir, sobre el latón se formó una película muy delgada de óxido que dificultó la disolución. Por último se observa que

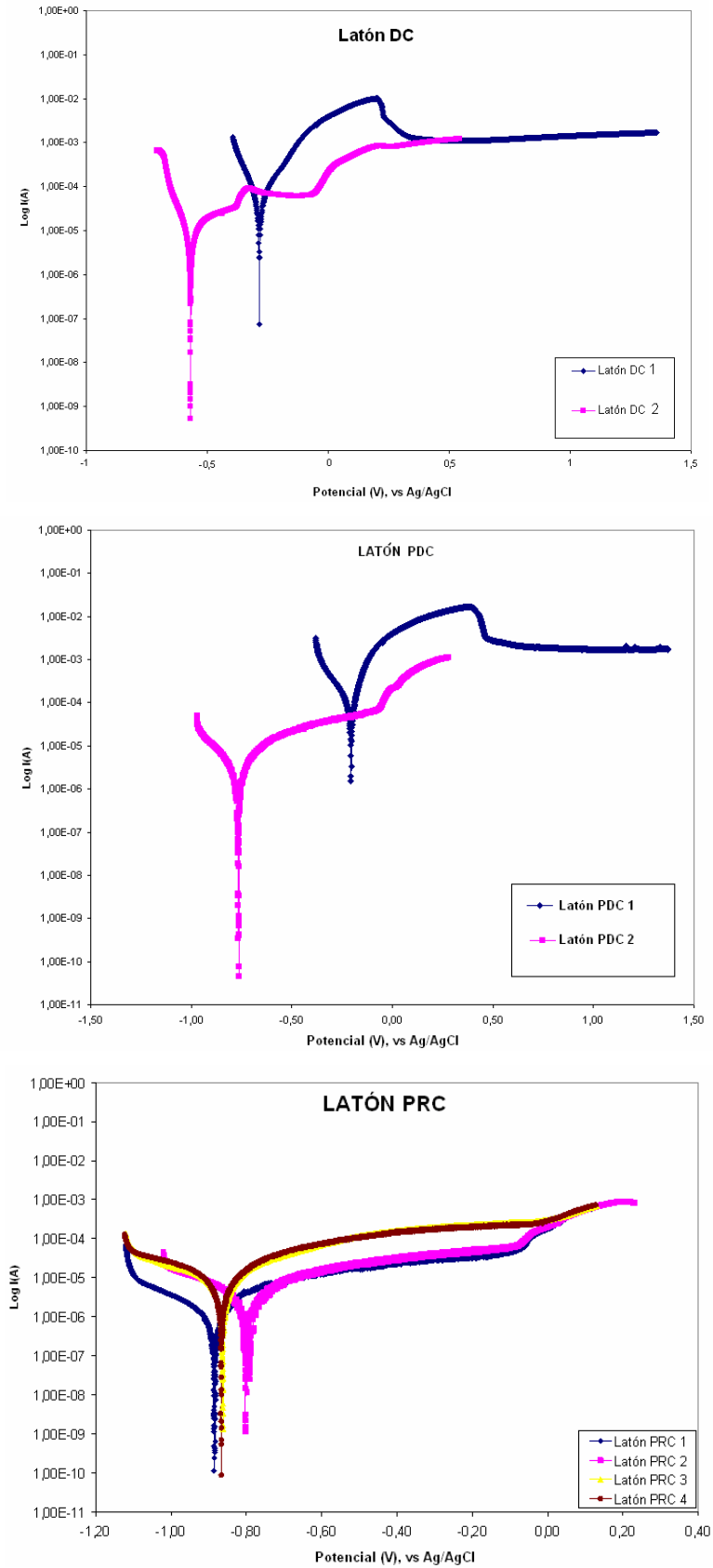


Figura 4: Curvas de polarización de electro-recubrimientos de Latón obtenidos con diferentes técnicas en HCl al 1% a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Tabla 5: Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de latón DC

Parámetros	Pruebas	
	1	2
β_a (mV/década)	133,9	212,9
β_c (mV/década)	89,50	79,90
i_{corr} (μA)	60,30	8,210
Velocidad de corrosión (mpy)	18,52	6,554

Tabla 6: Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de latón PDC

Parámetros	Pruebas	
	1	2
β_a (mV/década)	112	67,90
β_c (mV/década)	194,7	69,7
i_{corr} (μA)	144	671
Velocidad de corrosión (mpy)	0,5853	4,16

Tabla 7: Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de latón PRC

Parámetros	Pruebas	
	1	2
β_a (mV/década)	29,80	35,70
β_c (mV/década)	24,40	38,90
i_{corr} (μA)	0,00064	0,000959
Velocidad de corrosión (mpy)	0,0512	0,0766
	3	4
β_a (mV/década)	58,40	54,23
β_c (mV/década)	81,40	39,50
i_{corr} (μA)	1,73	3,66
Velocidad de corrosión (mpy)	1,38	1,25

al aumentar el potencial el óxido aumenta de espesor y la corriente no aumenta significativamente. Con referencia a la probeta de latón DC2 se puede decir que existe una zona de disolución general, luego aparece una zona pequeña de pasivación seguida de una zona de transpasivación que indica que la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor que la del cobre. También se puede ver con claridad el aumento de corriente lo

cual es responsable de los altos valores de velocidad de corrosión encontrados con esta técnica. El latón PDC1 presente una curva de polarización anódica similar a la obtenida con la probeta DC1. La probeta PDC2 muestra una primera zona de disolución general luego una pequeña zona de transpasivación la cual puede ser generada por la aleación de la cual está compuesta el latón. Estas curvas son similares a las obtenidas con la técnica DC debido a que utilizan el mismo principio de deposición, es decir, siempre se están depositando con un voltaje catódico alto. La diferencia se enmarca en los diferentes valores de las pendientes Tafel, las cuales sitúan la diferencia en los valores de velocidad de corrosión. Todas las curvas de polarización obtenidas con la técnica PRC muestran un comportamiento similar, es decir, una zona en donde el latón se disuelve en forma activa. Al aumentar el voltaje en la parte anódica la corriente no cambia, generando un pequeño cambio al pasar a voltajes catódicos, esto es lo que realmente genera los menores valores de corrosión encontrados debido a que aquí se puede observar la disminución de las pendientes Tafel en comparación con las otras dos técnicas estudiadas. Con lo discutido anteriormente se puede ultimar que todas las películas obtenidas son buenas protectoras contra la corrosión pero la generación de estas películas con las técnicas PDC y PRC indica un mejor desempeño debido a los diferentes parámetros catódicos y anódicos encontrados en estas graficas.

4. CONCLUSIONES

- Las micrografías de AFM determinaron que los recubrimientos más homogéneos son los obtenidos con la técnica PRC en cuanto al latón, también se observó que el tamaño de grano tiene un valor alto para las técnicas DC y PDC y para la técnica PRC este valor disminuye considerablemente. Además, las películas obtenidas con la técnica PRC son las que ofrecen el menor valor de rugosidad debido a la homogeneidad del recubrimiento.
- Con los diagramas de Bode se encontró que la resistencia a la polarización de los depósitos de cobre – latón con la técnica PRC es en promedio 5 órdenes de magnitud mayor que la técnica DC y 2 órdenes de magnitud que la técnica PDC.
- Con la resistencia a la polarización se obtuvo que los depósitos de cobre – latón, obtenidos

con la técnica PRC son los que presentan menor velocidad de corrosión en comparación con las técnicas DC y PDC con parámetros de voltaje y tiempo catódico altos y voltaje y tiempo anódico bajo.

5. REFERENCIAS

- [1] Khorasani S, Motieifar A, Rashidian B, *Iran. J. Sci. Technol., Transaction-B* 2002; 27 (B4): 701-711.
- [2] Valizadeh S, Svedberg EB, Leisner P, *J. Appl. Electrochem.* 2002; **32** (1): 97-104.
- [3] Ashassi-Sorkhabi H, Hagrah A, Parvini-Ahmadi N, Manzoori J, *Surf. Coat. Technol.* 2001; **140** (3): 278-283
- [4] Hu C-C, Wu C-M, *Surf. Coat. Technol.* 2003; **176** (1): 75-83
- [5] Stankevičiūtė A, Leinartas K, Bikulčius G, Virbalytė D, *J. Appl. Electrochem.* 1997; **28** (1): 89-95
- [6] Wong KP, Chan KC, Yue TM, *J. Appl. Electrochem.* 2001; **31** (1): 25-34
- [7] Lowenbush F, *Modern Electroplating*. New York (EE.UU.): John Wiley & Sons, Inc., 1963, Cap. 4.
- [8] Landolt D, Marlot A, *Surf. Coat. Technol.* 2003; **169-170**: 8-13.
- [9] Paunovic M, Schlesinger M, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. New York (EE.UU.): John Wiley & Sons, Inc., 1998, p. 103.
- [10] Tsai W-C, Wan C-C, Wang Y-Y, *J. Appl. Electrochem* 2002; **32** (12):1371-1378.