

# OBTENCIÓN DE ELECTRORECUBRIMIENTOS DE COBRE – NÍQUEL DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE ZAMAK POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE INVERSA

## RESUMEN

Este trabajo muestra la implementación de las técnicas de corriente pulsante inversa, corriente pulsante directa y corriente directa para electrodepositar películas delgadas Cu -Ni en forma de bicapa sobre sustratos de Zamak. El análisis morfológico se realizó utilizando microscopia de fuerza atómica (AFM) permitiendo identificar que las películas obtenidas con corriente pulsante inversa son más densas y de mejor granulometría que las de las otras dos técnicas. Para evaluar la potencia protectora anticorrosivas de las películas se utilizó las técnicas EIS y TAFEL. Aquí se observó de igual manera que la deposición utilizando la técnica de corriente pulsante inversa genera depósitos de menor porosidad e incrementa la resistencia a las corrosión de las películas obtenidas

**PALABRAS CLAVES:** Corriente pulsante inversa, Película delgadas, electrodeposición, EIS, corrosión.

## ABSTRACT

*This work shows the implementation of the of the technologies of current pulsant inverse, pulse direct current and direct current for electrodeposition thin films Cu-Ni in double-layer shape on Zamak substrate. The morphologic analysis was realized using microscopy of atomic force (AFM) allowing to identify that the films obtained with inverse current pulsant are denser and of better grain that those of other two technologies. To evaluate the protective power anticorrosive of the thin films there was in use the technique EIS and TAFEL. Here I observe in the same way as the deposition using the inverse current pulsant technique generates deposits of minor porosity and increases the resistance to the corrosion of the obtained films*

**KEYWORDS:** Current pulsant inverse, thin films, Nickel, electrodeposition, EIS, corrosion.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de cobre-níquel depositadas sobre sustratos de zamak 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, 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, la cual puede emplearse en una gran variedad de metales y aleaciones [1],[2]. Con la técnica de corriente pulsante inversa, se pueden obtener depósitos que presentan una topografía muy uniforme y un tamaño de grano muy fino en comparación con los depósitos obtenidos empleando corriente directa [3],[4],[5]. La evaluación del comportamiento frente a la corrosión, se realizó mediante las técnicas de 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. A su vez, se empleó la técnica de barrido potencio dinámico, la cual indica la velocidad con la que la película Cu/Zn se degrada en un medio dado, encontrándose que a menor velocidad de degradación, mayor confiabilidad del sistema.[6],[7],[8],[9],[10].

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Desarrollo Experimental

Las películas de níquel fueron electrodepositados sobre cátodos de zamak los cuales anteriormente fueron recubiertos con cobre con el fin de mejorar la adherencia. La película de níquel se logro empleando un baño tipo Watt's (NiSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O 300g/l, NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O 75 g/l, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 50 g/l) más un aditivo que actúa como refinador del tamaño de grano. Todos los ensayos de electrodeposición se desarrollaron a 65°C, empleando tres diferentes tipos de técnicas, DC, PC Y PRC. El tiempo de electrodeposición en cada caso fue de 75 minutos y se emplearon ánodos de níquel de pureza del 99%. Las condiciones de cada uno de los ensayos se encuentran descritas en la Tabla 1.

## WILLIAM APERADOR

Físico, Ms.C.  
Profesor Escuela de Física  
Universidad Pedagógica y  
Tecnológica de Colombia  
wiapch@yahoo.es

## ENRIQUE VERA

Físico, Ph.D.  
Director de Investigaciones  
Universidad Pedagógica y  
Tecnológica de Colombia  
kikincor@hotmail.com

Técnica		$V_{on}$ (V)	$V_{off}$ (V)	$V_{rev}$ (V)	$t_{on}$ (ms)	$t_{off}$ (ms)
DC	1	10	-	-	-	-
	2	8	-	-	-	-
PC	1	10	2	-	100	100
	2	8	2	-	100	100
PRC	1	10	-	-2	100	10
	2	10	-	-4	100	10
	3	10	-	-2	100	40
	4	10	-	-4	100	40

Tabla 1. Parámetros utilizados en la obtención de los electrorecubrimientos de níquel

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). La caracterización electroquímica se realizó mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente (24°C), empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>, 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. Los diagramas de Bode se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 0.1 Hz 100 KHz, 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 1V empleando un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>.

## 2.2. Resultados y Discusión

### 2.2.1. Topografía de los recubrimientos de níquel

En la Figura 1 se observan las diferentes topografías de las películas de níquel obtenidas con las técnicas DC (2.a), PC (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 el tamaño de grano más fino seguidas de las obtenidas con corriente pulsante. 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].

En la Tabla 2 se pueden apreciar los valores correspondientes al tamaño de grano promedio y la rugosidad en cada uno de los recubrimientos obtenidos por las diferentes técnicas. 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.

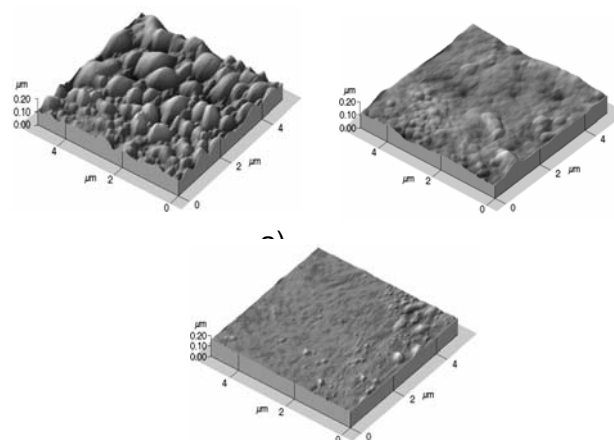


Figura 1. Topografía de las películas electrodepositadas de Ni obtenidas mediante tres técnicas. a) DC:  $V = 10V$ . b) PC:  $V_{on} = 10V$ ,  $V_{off} = 2V$ ,  $t_{on} = 100ms$  y  $t_{off} = 100ms$ . c) PRC:  $V_{on} = 10V$ ,  $V_{rev} = -2V$ ,  $t_{on} = 100ms$  y  $t_{rev} = 10ms$ .

Técnica	Tamaño de grano ( $\eta m$ )	Rugosidad ( $\text{\AA}$ )
DC	2250	4610
PC	824	2414
PRC	624	1673

Tabla 2. Mediciones de tamaño de grano y rugosidad en las películas de níquel

### 2.2.2. Diagramas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Figura 2 muestra los diagramas de Bode obtenidos para las películas de níquel 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, el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa esta en paralelo con la impedancia. Los valores de estos circuitos son los mostrados en la tabla 3.

De los diagramas de impedancia se observan algunas características importantes:

**Diagrama a);** Comportamiento de las películas depositadas con la técnica DC: En este diagrama se observa un segundo elemento de fase constante, el cual esta asociado a la reacción de la película de Cobre capa previa al Níquel. Además 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, pues sólo en la resistencia de la polarización se observan dos órdenes de magnitud de diferencia.

**Diagrama b);** Comportamiento de las películas depositadas con la técnica PC: Se observa que la técnica de corriente pulsante, genera recubrimientos más homogéneos, donde no se observa un segundo elemento de fase constante. Aquí además vale anotar que la respuesta de los recubrimientos que han sido preparados bajo diferentes condiciones es semejante.

**Diagrama c);** Comportamiento de las películas depositadas con la técnica PRC: Es claramente visible, que los espectros obtenidos sólo corresponden a la reacción de Níquel, lo cual nos indica que este no es poroso. Es importante observar, que a pesar que se cambian los parámetros de deposición de los recubrimientos, los espectros son casi idénticos, los que permitiría aseverar que los recubrimientos obtenidos por el método PRC, no son fuertemente influenciados por lo parámetros de deposición. Y además son los de más alto valor de resistencia a la polarización, lo que indicaría una estabilidad alta del níquel y capacidad anticorrosivo.

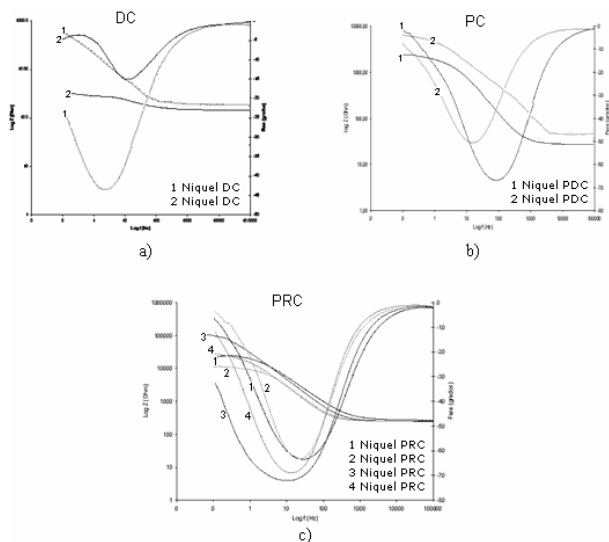


Figura 2. Diagramas de Bode para las películas de Níquel. a) DC, b) PC y c) PRC

Parámetro	Técnica							
	DC		PC		PRC			
	1	2	1	2	1	2	3	4
Resistencia a la solución ( $\Omega$ )	278.9	235	269	215	249.2	249.1	244.2	248.8
Resistencia a la polarización ( $K\Omega$ )	2.15	0.8	4.06	8.06	25.39	10.88	49.9	16.27

Tabla 3. Valores de los elementos del circuito de los electrorecubrimientos de níquel.

### 2.3. Curvas de polarización

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Tafel correspondientes a los depósitos de níquel que se obtuvieron empleando las técnicas DC, PC 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 12.43 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, el aumento del tiempo de 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 (0.055 mpy y 0.097 mpy) en comparación con las otras dos técnicas evaluadas.

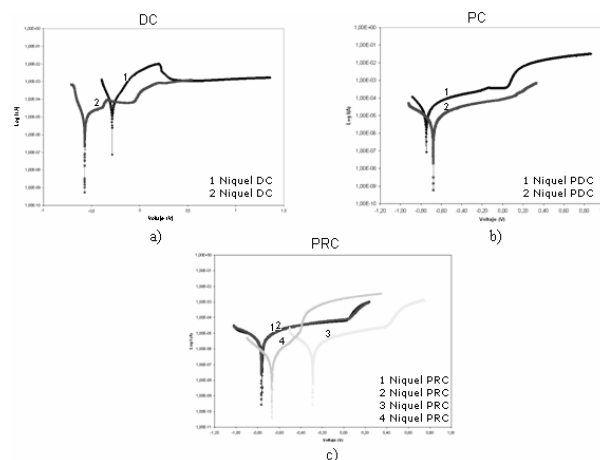


Figura 3. Curvas de polarización de electrorecubrimientos de níquel obtenidos con diferentes técnicas en HCl al 1% a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. a) DC, b) PC y c) PRC

Parámetro	Prueba	
	1	2
$\beta_a$ (mV/década)	133.9	212.9
$\beta_c$ (mV/década)	89.50	79.90
$i_{corr}$ ( $\mu A$ )	60.30	8.210
Velocidad de corrosión (mpy)	18.52	6.554

Tabla 4. Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de níquel DC

Parámetro	Prueba	
	1	2
$\beta_a$ (mV/década)	496.6	306.3
$\beta_c$ (mV/década)	270.8	312.4
$i_{corr}$ ( $\mu A$ )	40.50	34.50
Velocidad de corrosión (mpy)	12.43	10.61

Tabla 5. Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de níquel PC

Parámetro	Prueba			
	1	2	3	4
$\beta_a$ (V/década)	276.6	891.1	68.20	78.92
$\beta_c$ (V/década)	239.1	890.9	73.00	86.56
$i_{corr}$ ( $\mu A$ )	7.08	15.90	0.069	0.078
Velocidad de corrosión (mpy)	0.15	0.56	0.055	0.097

Tabla 6. Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de níquel PRC

### 3. CONCLUSIONES

Se logró una disminución en el tamaño de grano y una mayor uniformidad de los depósitos electrolíticos mediante la implementación de las técnicas de corriente pulsante y corriente pulsante inversa, obteniéndose tamaños de grano de hasta 624 nanómetros.

De los análisis de Espectroscopia de Impedancias Electroquímica, se pudo observar principalmente, que los recubrimientos obtenidos por la técnica normal DC, son porosos, pues es observable un segundo elemento de fase constante que evidencia, ya sea la reacción del Cobre o del Zamak. La técnica de corriente pulsante mejora las condiciones de sellado del níquel, lo que se manifiesta por la ausencia de un segundo elemento de fase constante, y además ya los recubrimientos obtenidos con diferentes parámetros, mantienen espectros similares. Finalmente se observa, que los recubrimientos obtenidos por la técnica PRC son los que mejor sellado tienen, pues sus espectros pueden ser fácilmente simulados con un circuito equivalente semejante al que se obtendría con un solo metal, es decir se observa solo el comportamiento solo del Níquel ante el medio agresivo. Además se pudo encontrar, que arrojó los valores más altos de  $R_p$ , lo cual concuerda con la excelente protección que brinda frente a fenómenos corrosivos en el medio evaluado.

Se notó una marcada influencia del tiempo de pulso anódico, en la velocidad de corrosión de los electrodepositos obtenidos con PRC, observándose valores hasta 100 veces más bajos.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. KENNEETH GRAHAM., electroplating engineering handbook, 2 ed. New York, reinhold publishing 1967.
- [2] Bard, A. J. & Faulkner, L. R. "Electrochemical Methods", New York, John Wiley & Sons, (1980).
- [3] Blum W. & Hogaboom G.B. Galvanotecnia y galvanoplastia. 3 ed. México Compañía editorial continental S.A.1986.
- [4] Feldstein. N. "Composite Electroless Plating". Journal of Electrochemical, v39, n.2.pp.62-67 (1994).
- [5] Glenn O. Mallory. "The Fundamental Aspects Of Electroless Nickel Plating". Journal of Electrochemical v 45, pp. 136-139. (1997).
- [6] Langford K. "Análisis de baños electrolíticos". 1 ed. Madrid. Editorial Aguilar. 1963.
- [7] Jelena. B.B. "Electrochemical deposition and characterization of zinc - nickel alloys by direct and pulse current". Journal of university of Belgrade, v 2, n1. pp 32-39. 2002.
- [8] Moler J.B. "Electroplating for the metallurgy, engineer and chemist". Estados unites. Chemical publications. 1951.
- [9]N. V. Mandich, "Pulse and pulse - reverse electroplating", New York HBM Engineering Co. 1998.
- [10]R Mishra and R Balasubramaniam, Corrosion Science, v6 pp 46-49. 2003