

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE LOS ELECTRORECUBRIMIENTOS COBRE- LATÓN SOBRE SUSTRATOS DE ZAMAK UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DC, PDC Y PRC.

Corrosion study of the copper_brass on zamak coatings electrodeposited using using direct, pulse current and pulse current inverse.

RESUMEN

En este trabajo se realizó el análisis del deterioro de los recubrimientos cobre – latón obtenidos vía electrodeposición utilizando las técnicas de corriente directa, corriente pulsante directa y corriente pulsante inversa. Para este trabajo se empleo la técnica de curvas de polarización Tafel para obtener un valor estimado de la velocidad de la corrosión. Para hallar el modelamiento eléctrico de la interfase solución – recubrimiento se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímica (EIS). Se encontró que la resistencia a la corrosión se incremento utilizando la técnica de corriente pulsante inversa.

PALABRAS CLAVES: Corrosión, modelamiento electroquímico, electrodeposición, EIS, Tafel.

ABSTRACT

The damage analysis of the coatings based in copper brass obtained by electrodeposition has been studied in detail by means of several techniques such as inverse-pulsing current, direct-pulsing current and direct current. In this study, polarization curves Tafel were used with the purpose of obtain an estimated value of corrosion rate. In order to find the electric modeling of the interface coating-solution the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed. An increase in corrosion resistance was found using the inverse pulsing current technique.

KEYWORDS: Corrosion, electrodeposition, electrochemical modeling, EIS, Tafel.

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 reconocido 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 cinc a partir de soluciones de sulfato, así como recubrimientos de oro, cobre y latón, a partir de soluciones cianuradas.[3,4,5] 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 de 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

WILLIAM APERADOR

Físico, M.Sc.

Profesor Escuela Ingeniería de Materiales.

Universidad del Valle

wiapch@yahoo.es

ENRIQUE VERA

Físico, M.Sc.PhD

Director de Investigaciones.

UPTC

evera@tunja.uptc.edu.co

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 mayor conocimiento 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 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 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 depositadas 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 pulsante directa (PDC), las cuales pueden emplearse en una gran variedad de metales y aleaciones. 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. A su vez, se empleó la técnica de barrido potencio Dinámico la cual indica la velocidad con la que la película Cobre/Latón se degrada en un medio dado, encontrándose que a menor velocidad de degradación, mayor confiabilidad del sistema.

2. CONTENIDO

2.1 Desarrollo Experimental

Para la obtención de los electrodepositos de Cu se empleó un electrolito alcalino (pH=11) compuesto de NaCN (56 g/L), CuCN (42g/L), KNaC4H4O6*4H2O (45 g/L), abrillantante (12cm3/L), la temperatura de trabajo fue de 35°C y el tiempo de proceso fue de 10 minutos. Los electrodepositos de Latón se obtuvieron empleando: un electrolito (pH = 11) compuesto de CuCN (30g/l), NaCN (50 g/l), Zn(CN)₂ (13g/l), Solución activadora (2 cm³/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 sumergidos a un proceso de limpieza en ultrasonido sumergidos en una solución de compuesta de CH₃COCH₃. El equipo utilizado para el ultrasonido es un Elma D-78224 el cual entrega una frecuencia HF 35 kHz. Luego del ultrasonido se realizó un desengrase electrolítico hecho con un jabón industrial denominado Z-120 el cual básicamente es alquilarilsulfonatos, 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.

Técnica		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	-	-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 latón.

La caracterización electroquímica se realizó en un equipo Gamry modelo PC-4 mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm², 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 0.001 Hz hasta 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 cm².

2.2. RESULTADOS

2.2.1. MODELAMIENTO MATEMÁTICO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE.

En este trabajo se obtuvo un circuito equivalente tipo randles, para las 3 técnicas utilizadas, este circuito es el observado en la figura 1.

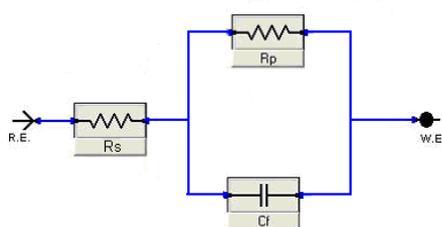


Figura 1. Circuito equivalente general para el comportamiento de la impedancia de los electrorecubrimientos.

La impedancia total del circuito es calculada con la combinación de circuitos en serie y en paralelo. Lo primero que se realizó fue el cálculo de la impedancia para la resistencia a la polarización (Rp) y la capacitancia de la doble capa (Cf), lo correspondiente a un circuito en paralelo.

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{Z_R(\omega)} + \frac{1}{Z_C(\omega)}$$

Donde Z, corresponde a la impedancia total del circuito en paralelo; Z_R a la impedancia de la Rp y Z_C a la impedancia de la doble capa.

Luego se realizan algunos cambios de variables para trabajar los términos en dominio de frecuencia, es decir.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 T^2} - i \frac{\omega R T^2}{1 + \omega^2 T^2}$$

Teniendo en cuenta el resultado del circuito en paralelo realizamos el cálculo para el circuito en serie, en donde se agrega el valor de la impedancia correspondiente a la resistencia de la solución (Rs).

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R}{1 + \omega^2 T^2} - i \frac{\omega R T^2}{1 + \omega^2 T^2}$$

Este resultado nos muestra la forma de hallar los valores de la impedancia total, este producto es de gran importancia para trabajar los diagramas de Nyquist, 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.

2.2.2 Comportamiento Electroquímico de los Recubrimientos.

En la figura 2 se muestran el diagrama de Nyquist para los electrorecubrimientos obtenidos mediante las técnicas DC, PDC y PRC inmersos en un electrolito de HCl al 1%, Para simular lo que está pasando en la interfase de todos los electrorecubrimientos obtenidos con las tres técnicas se utilizó el circuito de la figura 1, este circuito equivalente corresponde a la celda de Randles, el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa esta en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones. Además se observar que a frecuencias bajas encontramos los elementos correspondientes a la resistencia a la polarización y la capacitancia a la doble capa, a frecuencias alta encontramos los valores de la resistencia a la solución la cual tiene un valor similar para todas las pruebas realizadas como se puede observar en la tabla 2. Los valores de resistencia a la polarización encontrados con los diagramas de espectroscopia de impedancias se pueden usar para averiguar las velocidades de corrosión partiendo de la ecuación de Stern – Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

donde: Rp corresponde a la resistencia a la polarización, β_a pertenece a la pendiente Tafel anódica y β_c concierne a la pendiente Tafel catódica, estas pendientes se pueden asimilar como constantes para los 3 electrorecubrimientos que se están estudiando, por lo tanto la resistencia a la polarización es el parámetro que varia para hallar los diferentes valores de corriente de corrosión; los valores de velocidad de la corrosión se hallan con los valores de la corriente de la corrosión debido a que esta es directamente proporcional debido a esto podemos afirmar que los valores de resistencia a la polarización son inversamente proporcionales a los valores de la velocidad de la corrosión, esto se deriva de la ecuación de Stern – Geary.

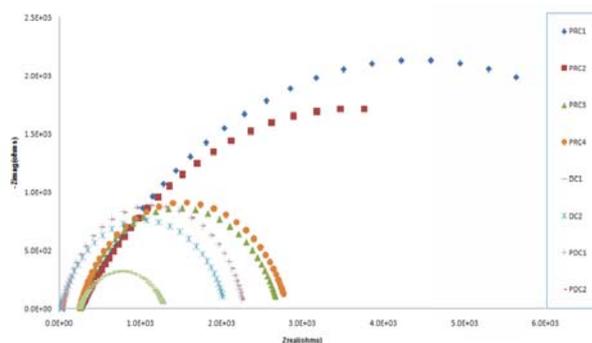


Figura 2. Diagrama de Nyquist de los electrorecubrimientos obtenidos con las técnicas DC, PDC y PRC.

	PRC1	PRC2	PRC3	PRC4	PDC1	PDC2	DC1	DC2
Resistencia a la solución (Ω)	246.8	253	253.4	250.1	238.4	245.1	250.3	244.5
Resistencia a la polarización (k Ω)	5.64	3.76	2.66	2.75	2.24	2.25	1.27	2.0
Capacitancia doble capa (μ F)	98.23	183.7	26.46	67.39	43.62	30.07	42.27	57.28

Tabla 2. Valores de los elementos electroquímicos hallados con el modelo de randles.

Del diagrama de Nyquist podemos concluir que todos los recubrimientos son excelentes protectores contra la corrosión además podemos garantizar que los recubrimientos que presentan mayor valor de la resistencia a la polarización presentan menor velocidad a la corrosión. Los recubrimientos obtenidos con la técnica de corriente pulsante inversa presenta un valor de resistencia a la polarización mayor que los recubrimientos obtenidos mediante las otras dos técnicas utilizadas, esto se debe a la utilización de corrientes negativas es decir corrientes que retiran parte del material que no quedo bien adherido a la superficie esto genera un recubrimiento más homogéneo y más compacto generando una barrera con mejores propiedades para poder detener la inclusión de los iones que generan el deterioro del material. Los recubrimientos obtenidos con la técnica de corriente directa muestran valores similares es decir que no hay diferencia al utilizar valores de 10V o 8V como corriente de depósito es decir la corriente en el que el recubrimiento se forma, debido a que las propiedades electroquímicas las generan son las corrientes bajas es decir 2V este voltaje es el encargado de que los recubrimientos sean homogéneos que la película se estabilice y que tenga un mejor desempeño frente a fenómenos corrosivos. Los recubrimientos obtenidos con las técnicas DC muestran un desempeño inferior en comparación con las probetas obtenidas con las técnicas PDC y PRC, esto se debe primordialmente a que el recubrimiento se deposita con el mismo voltaje en todo el tiempo que dura el proceso y así se pueden generar heterogeneidades en el recubrimiento debido a que no hay ningún lapso de voltaje y tiempo que pueda corregir estas disparidades contrario a lo que sucede con las otras dos técnicas estudiadas.

2.2.3 Curvas de polarización.

En la Figura 3 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 3, 4 y 5 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. 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 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 3 referente a latón DC1 se puede observar en la región anódica que primero se presenta una disolución general y luego se muestra una región de pasividad es decir sobre el latón se formo una película muy delgada de óxido que dificultad la disolución, por último se observa que 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 compuesto 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 obtenidos con la técnica PRC muestran un comportamiento similar es decir una zona donde el latón se disuelve en forma activa. Al aumentar el voltaje en la parte anódica la corriente no cambia, la corriente genera 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.

Parámetro	Prueba	
	1	2
β_a (mV/década)	133.9	212.9
β_c (mV/década)	89.50	79.90
i_{cor} (μA)	60.30	8.210
Velocidad de corrosión (mpy)	18.52	6.554

Tabla 3. Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de latón DC

Parámetro	Prueba	
	1	2
β_a (mV/década)	112	67.90
β_c (mV/década)	194.7	69.7
i_{cor} (μA)	144	671
Velocidad de corrosión (mpy)	0.5853	4.16

Tabla 4. Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de latón PDC

Parámetro	Prueba			
	1	2	3	4
β_a (V/década)	29.80	35.70	58.40	54.23
β_c (V/década)	24.40	38.90	81.40	39.50
i_{cor} (μA)	0.00064	0.000959	1.73	3.66
Velocidad de corrosión (mpy)	0.0512	0.0766	1.38	1.25

Tabla 5. Valores de corriente y velocidad de corrosión de la probeta de latón PRC

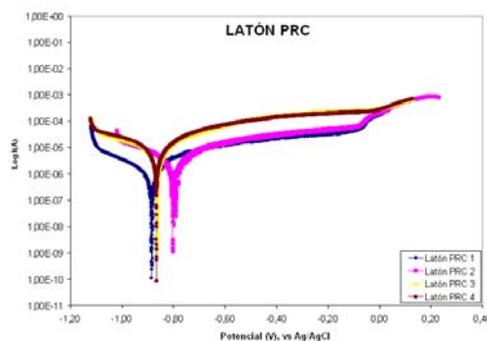
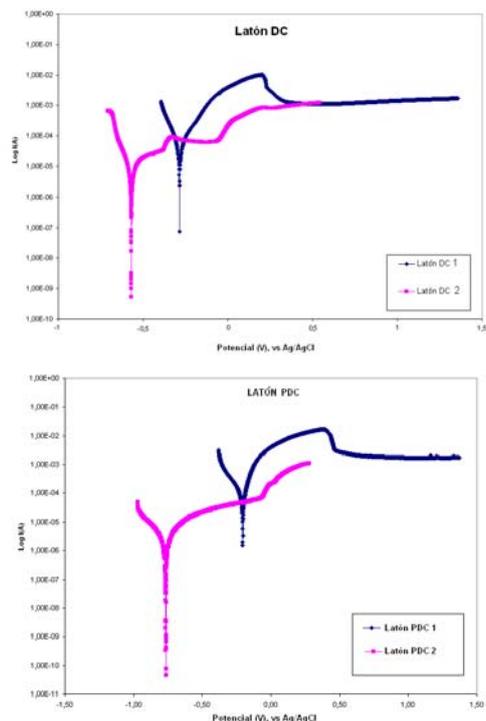


Figura 3. Curvas de polarización de electrorecubrimientos de Latón obtenidos con diferentes técnicas en HCl al 1% a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s.

3. CONCLUSIONES

1. 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 unos valores de resistencia a la polarización muy bajos. La técnica de corriente pulsante mejora las condiciones de sellado del latón, lo que se manifiesta por los altos valores de resistencia a la polarización, y además ya los recubrimientos obtenidos con diferentes parámetros, mantienen los 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 del latón 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.
2. En la técnica de corriente pulsante inversa se notó una marcada influencia del tiempo de pulso anódico, se observa los valores más grandes de resistencia a la polarización obtenidos con esta técnica con lo cual se obtienen los menores valores de la velocidad de corrosión de estos electrodepositos.
3. Con la técnica PDC se obtienen los valores de resistencia a la polarización similares esto se debe a los valores de Voltaje Off que son los que gobiernan el comportamiento electroquímico de estos recubrimientos.
4. Los valores de resistencia a la polarización de los recubrimientos obtenidos con la técnica DC son mayores a medida que disminuye el voltaje de deposición esto se debe a la formación de una recubrimiento más homogéneo a medida que disminuye el voltaje de depósito.
5. 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.

4. BIBLIOGRAFÍA

1. Khorasani S, Motieifar A, RASHIDIAN B, *optimal pulse shapes for periodic reverse electroplating*, Iranian Journal of Science & Technology, Transaction. p. 35-42, 2002.
2. VALIZADEH S, SVEDBERG E.B, LEISNER P, *Electrodeposition of compositionally modulated Au/Co alloy layers*, Journal of Applied Electrochemistry. p. 97-104, 2002.
3. Ashassi-Sorkhabi H, Hagrah A, Parvini-Ahmadi N, Manzoori J, *Zinc_nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current*. Surface and Coatings Technology . p.278-283, 2001.
4. Chi-Chang Hu, Chi-Ming Wu, *Effects of deposition modes on the microstructure of copper deposits from an acidic sulfate bath*. Surface and Coatings Technology . p. 75-83, 2003.
5. Stankeviciute A, leinartas K, bikulcius G, virbalyte D. *Deposition of Zn-Co by constant and pulsed current*. journal of applied electrochemistry. p.89-95, 1998.
6. Wong K.P, Chan K.C, Yue T.M, *study of hardness and grain size in pulse current electroforming of nickel using diferent shaped waveforms*. Journal of applied electrochemistry . p. 25-34, 2001.
7. Lowenhweim F. *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, New York. cap 4, 1963.
8. Landolt D, Marlot A, *Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys*. Surface and Coatings Technology. p.169 -170. 2003.
9. Paunovic M, Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons, New York. p. 103, 1998.
10. Tsai W-C, Wan C-C, Wang Y-Y. *Mechanism of copper electrodeposition by pulse current and its relation to current Efficiency*, Journal of Applied Electrochemistry. p.1371-1378, 2002.