

Características de recubrimientos metálicos obtenidos con corriente pulsante

Abdala, E. ⁽¹⁾; Alanis, I. ⁽¹⁾

⁽¹⁾INTI-Procesos Superficiales

Introducción

La electrodeposición con corriente pulsante procura resolver algunos problemas que se presentan con el método tradicional de corriente continua, tales como el "quemado" y el crecimiento dendrítico, que ocurren a altas densidades de corriente.

En la tecnología de corriente pulsante, después de cada período con aplicación de corriente de valor definido, sigue otro de corriente cero durante el cual, la solución cercana al electrodo, empobrecida en iones metálicos por la electrodeposición, se relaja a sus valores originales.

El interés particular en esta tecnología, se centra en la obtención de depósitos de alto espesor, sin las deformaciones (dendritas o nódulos) que se desarrollan en la superficie de crecimiento, cuando se utiliza corriente continua.

En el presente trabajo se evalúa la influencia de las características del ciclo de corriente, en las propiedades del depósito obtenido y se analiza la respuesta en tensión.

Metodología

Se realizaron electrodeposiciones con corriente directa (CD) y corriente pulsante (CP), variando la densidad de corriente de pulso (i_p), la frecuencia y el ciclo útil ($\theta = t_{on}/(t_{on} + t_{off})$) de los pulsos.

En todos los casos se utilizó una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo de latón, un contraelectrodo de cobre y un electrodo de referencia de calomel. El electrolito usado fue una solución 0,05M $\text{CuSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$. La corriente se suministró a través de un potenciostato/ galvanostato PAR modelo 173.

Para obtener la corriente pulsante, se le conectó un generador de funciones GW modelo GFG 8050. La frecuencia se varió entre 10 Hz y 200 Hz. El equipamiento disponible no permitió utilizar valores de ciclo útil inferiores al 4 %.

La respuesta de tensión se monitoreó a través de un osciloscopio digital.

Todos los depósitos realizados fueron obtenidos con un pasaje de $54,4 \text{ C.cm}^{-2}$, equivalente a un espesor de

aproximadamente $20 \mu\text{m}$, suponiendo que la eficiencia es independiente de la frecuencia y del ciclo útil.

La morfología de los depósitos fue observada en corte metalográfico y superficialmente, con un microscopio electrónico de barrido.

Resultados

La morfología del depósito muestra grandes diferencias cuando se utiliza uno u otro régimen de corriente. La *Figura 1* muestra el corte metalográfico del depósito obtenido a 3 A/dm^2 . En el caso de CD se produjo "quemado" y el crecimiento fue dendrítico (ver *Fig. 1.a*), mientras que con CP, el depósito es uniforme y el crecimiento es compacto (ver *Fig. 1.b*).

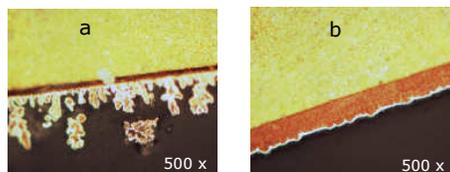


Figura 1: depósitos a densidad de corriente aproximada de 3 A/dm^2 a) con CD b) con CP

Respecto del tamaño y orientación del grano, también se observan diferencias. En la Tabla I se indica el diámetro de grano medido en depósitos obtenidos a diferentes frecuencias, el ciclo útil y la densidad de corriente de pulso y en la *Fig. 2* se muestra el aspecto de algunos de los depósitos obtenidos.

Es notable la disminución del tamaño de grano cuando se comparan los obtenidos en las condiciones $N=1$ con los de la condición $N=3$ de la Tabla I (ver *Fig. 2a* y *2b*). Para las otras condiciones el diámetro de los granos se encuentra entre $1,5 \mu\text{m}$ y $4,0 \mu\text{m}$, excepto el caso del obtenido a 200 Hz, que superan los $6 \mu\text{m}$.

Los depósitos realizados con CD tienen una orientación columnar (ver *Fig. 2a* y *2c*), en tanto que los obtenidos con CP, presentan orientación azarosa (ver *Fig. 2d*).

Tabla I. Condiciones en las que se obtuvieron depósitos y tamaño de grano en los mismos.

N	Frecuencia (Hz)	$-i_p$ (A/dm ²)	θ	Diámetro de grano (μm)
1	0 (DC)	0.8	1	10.62
2	0 (DC)	3.0	1	3.88
3	10	0.8	0.50	1.42
4	10	1.7	0.25	1.77
5	10	3.0	0.50	4.07
6	10	6.0	0.25	2.01
7	50	0.8	0.50	2.06
8	50	3.5	0.125	2.22
9	50	7.0	0.125	2.34
10	50	10.0	0.125	3.71
11	100	7.0	0.04	2.90
12	100	5.0	0.04	1.58
13	100	9.0	0.04	2.49
14	200	0.8	0.50	6.38

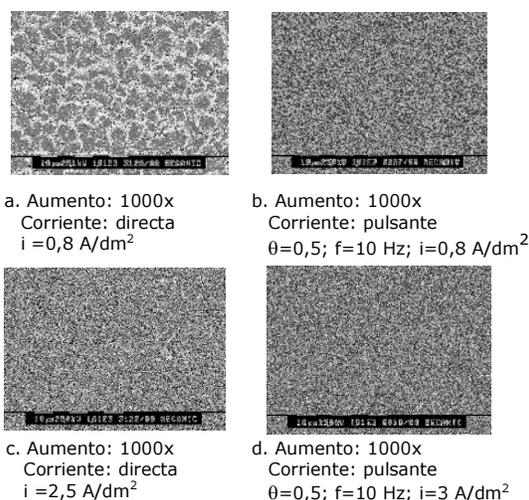


Figura 2

En la Fig. 3 se muestran las respuestas de tensión en algunas de las diferentes condiciones estudiadas.

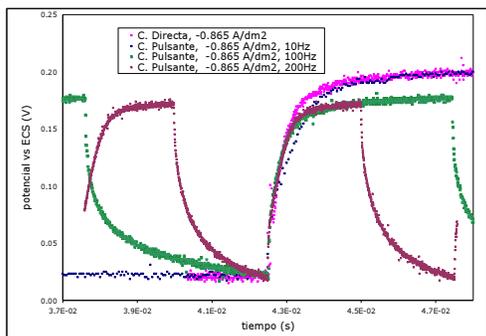


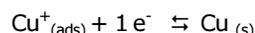
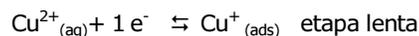
Figura 3. Respuestas de tensión para los depósitos obtenidos a $i=0,8 \text{ A/dm}^2$, con agitación mecánica, con CD y CP a diferentes frecuencias.

Analizando la respuesta en tensión obtenida para los depósitos realizados con CP, se observa que al conectar la corriente hay una variación del potencial, que es independiente de la frecuencia del pulso y coincide con

la de corriente directa. La primera parte muestra una función lineal que puede ser asignada a la carga de la doble capa eléctrica, ya que los valores de capacidad calculados están entorno de $50 \mu\text{F} / \text{cm}^2$, dentro de los valores esperados para este proceso. La segunda parte de la curva sugiere que, en cada pulso, ocurren los fenómenos de nucleación y crecimiento en forma similar a los primeros estadios del proceso con CD, lo que justificaría la orientación azarosa de los granos.

La variación de la tensión cuando se corta la corriente, tiene una pendiente menor que cuando se la conecta y disminuye con el aumento de la frecuencia. Ambos fenómenos pueden ser asignados al efecto "capacitivo" de especies adsorbidas.

Para la electrodeposición del cobre, se han propuesto dos etapas^[1]:



Si las condiciones del pulso son tales que no permiten la desorción total de los iones adsorbidos, queda una "memoria" del ciclo anterior que hace más fácil (menos polarizada) la reducción y favorece el crecimiento sobre los cristales preexistentes, lo que promueve la formación de cristales de mayor tamaño.

Los ensayos realizados sin agitación refuerzan estas suposiciones, ya que se verifica una mayor distorsión de la respuesta en tensión por efecto "capacitivo" y aparece "quemado" del depósito, para altas densidades de corriente de pulso.

Conclusiones

Como resultado de este trabajo preliminar, se pudieron alcanzar las siguientes conclusiones en relación con la utilización de corriente pulsante:

—El depósito obtenido presenta granos de tamaño notablemente menor que los correspondientes a CD con densidad de corriente igual a la densidad de corriente del pulso.

—La orientación de los granos es azarosa, en contraposición al depósito orientado característico de la CD.

—Las condiciones operativas deben ser tales que, no solamente permitan la recuperación de la solución a sus valores originales en las cercanías del electrodo, sino también, la relajación de los fenómenos de adsorción presentes.

Referencias

[1] N. Tantavichet, M.D.Pritzker, "Low and High Frequency Pulse Current Plating of Copper onto a Rotating Disk Electrode" Journal of the Electrochemical Society, 149 (5) C289-C299, 2002.

Agradecimientos

Al Centro INTI Mecánica por el uso del microscopio electrónico de barrido y al Centro INTI Electrónica e Informática por el uso del osciloscopio digital.

Para mayor información contactarse con:
Lic. Irene Alanis – ilan@inti.gov.ar