

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“INFLUÊNCIA DO ÁCIDO ASPÁRTICO NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Cu-Sn-Ni. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA, COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA, ADESÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS FILMES.”

Wesley Rubin*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientadora: Ivani Aparecida Carlos

*** bolsista FAPESP (Proc. nº 2009/50.483-2)**

São Carlos - SP

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R896ia Rubin, Wesley.
Influência do ácido aspártico no processo de eletrodeposição de ligas de Cu-Sn-Ni. Avaliação da morfologia, composição, estrutura, adesão e resistência à corrosão dos filmes / Wesley Rubin. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
168 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Adesão. 4. Ligas de Cu-Sn-Ni. 5. Caracterização. I. Título.

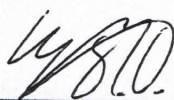
CDD: 543.0874 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

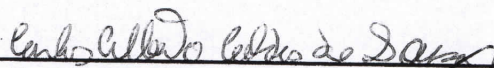
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Wesley Rubin, realizada em 06 de dezembro de 2013:



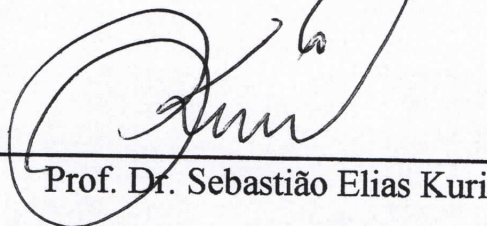
Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos



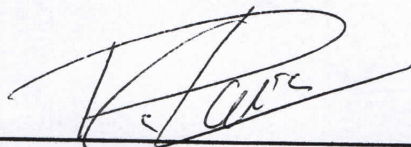
Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira



Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri



Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida, pelo que me ensinaram, pelo apoio incondicional, pelo que sou.

Aos meus pais, Scheila e Edson, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que os trilhássemos sem medo e cheios de esperança, que se doaram inteiros e por muito tempo renunciaram até mesmo aos seus próprios sonhos para que, muitas vezes, pudéssemos realizar os nossos.

À minha irmã, Jéssica, por todo o apoio, cumplicidade e carinho dedicado a mim durante a trajetória de nossas vidas. Com você, aprendi o verdadeiro significado da palavra 'família'.

Por último, e não menos importante, essa tese é dedicada também ao meu companheiro, Renan, que me traz felicidade e segurança para enfrentar todos os desafios que a vida nos impõe.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

- A Deus por sempre estar a frente do meu caminho.
- À Prof^a. Dr^a Ivani, pela total dedicação, incentivo, confiança e ensinamentos, tanto no âmbito profissional quanto pessoal, além da amizade, carinho e paciência que tem dedicado não só a mim, mas a todos os seus alunos.
- Aos pesquisadores do LEEMEL com os quais tive o prazer de conviver e aprender: Ana Carolina, Gildiberto, Túlio, Edcarlos, Joana, Elton, Marcos e Luciana. SOU MUITO GRATO A VOCÊS!
- Às alunas de Iniciação Científica Jaqueline e Jade, pela confiança, amizade e por me proporcionarem enorme satisfação em poder contribuir com a formação de vocês.
- Aos professores, técnicos e funcionários do LCE-UFSCar pelo profissionalismo na execução dos experimentos de MEV, EDX e DRX além da amizade e de poder sempre contar com um bom papo e um bom café.
- Ao Prof. Dr. Edénir (DQ-UFSCar) e ao Kelber pelo auxílio com os experimentos de absorção atômica e tratamento de dados.
- Ao DQ-UFSCar por propiciarem um ótimo ambiente de trabalho.
- Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e em especial à FAPESP pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.
- Aos meus amigos da UFSCar, que me proporcionaram momentos de felicidade ao longo dessa jornada. Em especial, gostaria de agradecer ao Adriano não só pela amizade, mas também por estar sempre disposto a ajudar e contribuir com o meu trabalho.
- Aos amigos de longa data espalhados por aí, que mesmo a distância estiveram sempre torcendo por mim.

LISTA DE TABELAS

TABELA 6.1. VALORES DOS POTENCIAIS DE ENTRECRUZAMENTO NAS VARREDURAS REVERSAS DA PT NAS SOLUÇÕES DE Sn^{2+} E $\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$	59
TABELA 6.2. RELAÇÃO Q_A/Q_C PARA OS BANHOS $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$	66
TABELA 6.3. RELAÇÃO Q_A/Q_C PARA OS BANHOS $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$	75
TABELA 6.4. ANÁLISE POR EDX DOS DEPÓSITOS PRODUZIDOS VOLTAMETRICAMENTE A PARTIR DE SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DO HASP	84
TABELA 6.5. ANÁLISE POR EDX DOS DEPÓSITOS DE CU-SN PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE EM $E_D = -0,4$ OU $-0,8$ V A PARTIR DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO CONTENDO $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO ÁCIDO ASPÁRTICO.	87
TABELA 6.6. ANÁLISE POR EDX DOS DEPÓSITOS DE CU-SN-NI PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE EM $E_D = -0,4$, $-0,8$ V OU $-1,0$ V A PARTIR DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO CONTENDO $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO ÁCIDO ASPÁRTICO.	89
TABELA 6.7. CONTEÚDO, EM PORCENTAGEM EM MASSA, DOS ELEMENTOS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI E CU-SN-NI-HASP COMO OBTIDOS E APÓS CADA PICO DE DISSOLUÇÃO.	107
TABELA 6.8. CONTEÚDO, EM PORCENTAGEM EM MASSA, DOS ELEMENTOS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI E CU-SN-NI-HASP ANTES E APÓS CADA PICO DE DISSOLUÇÃO EM HCL 0,8 M A 25 mV s^{-1}	111
TABELA 6.9. CONTEÚDO, EM PORCENTAGEM EM MASSA, DOS ELEMENTOS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI E CU-SN-NI-HASP ANTES E APÓS CADA PICO DE DISSOLUÇÃO EM HCL 1,0 M A 10 mV s^{-1}	116
TABELA 6.10. CARACTERÍSTICAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS SOBRE SUBSTRATO DE AÇO 1010.	120
TABELA 6.11. PORCENTAGEM EM MASSA DOS ELEMENTOS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CU, SN E NI OBTIDOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DO ÁCIDO ASPÁRTICO COM CARGA DE $5,10 \text{ C cm}^{-2}$	127
TABELA 6.12. PORCENTAGEM EM MASSA, DOS ELEMENTOS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CU, SN E NI OBTIDOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DO ÁCIDO ASPÁRTICO COM CARGA DE $10,20 \text{ C cm}^{-2}$	128
TABELA 6.13. ANÁLISE POR EDX DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI PRODUZIDOS GALVANOSTATICAMENTE.	137
TABELA 6.14. ANÁLISE POR EDX DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN PRODUZIDOS GALVANOSTATICAMENTE.	137
TABELA 6.15. VALORES DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN E CU-SN-NI.....	144
TABELA 6.16. PARÂMETROS DE CORROSÃO DOS DEPÓSITOS DE CU-SN-NI PRODUZIDOS GALVANOSTÁTICAMENTE.	148
TABELA 6.17. ANÁLISE POR EDX DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODEPÓSITOS APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO.....	151
TABELA 6.18. CLASSIFICAÇÃO DOS TESTES DE ADESÃO	152
TABELA 6.19. CLASSIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS FRENTE AOS TESTES DE ADESÃO.....	156
TABELA 6.20. ANÁLISE POR EDX DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS METÁLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DOS BANHOS ALCALINOS.....	159

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.....	19
FIGURA 6.1. DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO ÁCIDO ASPÁRTICO FRENTE AO PH.....	32
FIGURA 6.2. GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DO ÁCIDO ASPÁRTICO EM FUNÇÃO DO PH.....	35
FIGURA 6.3. GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DO SISTEMA $\text{Cu}^{2+}/\text{ASP}^{2-}$ EM FUNÇÃO DO PH.....	37
FIGURA 6.4. GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DO SISTEMA $\text{Ni}^{2+}/\text{ASP}^{2-}$ EM FUNÇÃO DO PH.....	38
FIGURA 6.5. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DO SISTEMA $\text{Sn}^{2+}/\text{OH}^-$ EM FUNÇÃO DO PH.....	39
FIGURA 6.6. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE 0,150 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO NÃO ACIDIFICADO, COM NaOH 0,960 M; SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO, PRIMEIRO (B) E SEGUNDO (C) PONTO DE INFLEXÃO.....	42
FIGURA 6.7. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,14 M, COM NaOH 0,960 M; (B) E (C) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO, PRIMEIRO E SEGUNDO PONTO DE INFLEXÃO, RESPECTIVAMENTE.....	43
FIGURA 6.8. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CuSO_4 0,060 M + 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,14 M, COM NaOH 0,960 M; (B) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO.....	45
FIGURA 6.9. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE NiSO_4 0,060 M + 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,14M, COM NaOH 0,923 M; (B) E (C) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO, PRIMEIRO E SEGUNDO PONTO DE INFLEXÃO, RESPECTIVAMENTE.....	46
FIGURA 6.10. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE SnCl_2 0,14 M + 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,158M, COM NaOH 0,99 M; (B) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO, PRIMEIRO E SEGUNDO PONTO DE INFLEXÃO, RESPECTIVAMENTE.....	48
FIGURA 6.11. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CuSO_4 0,060 M + NiSO_4 0,060 M + 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,158 M, COM NaOH 0,972 M; (B) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO.....	49
FIGURA 6.12. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CuSO_4 0,060 M + SnCl_2 0,14 M + 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,158 M, COM NaOH 0,960 M; (B) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO.....	51
FIGURA 6.13. (A) CURVA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CuSO_4 0,060 M + NiSO_4 0,060 M + SnCl_2 0,14 M + 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO + H_2SO_4 0,158 M, COM NaOH 0,990 M; (B) SEGUNDA DERIVADA DA CURVA DE TITULAÇÃO.....	52
FIGURA 6.14. CURVAS VOLTAMÉTRICAS DA PT EM 0,060 M DE CuSO_4 NA AUSÊNCIA (---) E PRESENÇA DE 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO, A 10 mV s^{-1} E $\text{pH} = 1,20$	53
FIGURA 6.15. VARREDURAS REVERSAS DA PT EM 0,060 M DE CuSO_4 SEM ADITIVOS (A) OU COM 0,15 M DE ÁCIDO ASPARTICO (B) EM DIFERENTES POTENCIAIS LIMITE, A 10 mV s^{-1} E $\text{pH} = 1,20$	55
FIGURA 6.16. CURVAS VOLTAMÉTRICAS DA PT EM 0,14 M DE SnCl_2 SEM ADITIVOS (---) OU COM 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO (—), A 10 mV s^{-1} E $\text{pH} = 1,20$	56

FIGURA 6.17. VARREDURAS REVERSAS DA PT EM 0,14 M DE SnCl_2 SEM (A) OU COM 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO (B) NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE DEPOSIÇÃO: - 0,59 V (—), - 0,60 V (---) E -0,61 V(⋯), A 10 mV s^{-1} E $\text{PH} = 1,20$	57
FIGURA 6.18. ANÁLISE DOS POTENCIAIS DE ENTRECruzAMENTO NAS VARREDURAS REVERSAS DA PT NAS SOLUÇÕES DE Sn^{2+} (A) E $\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B).	58
FIGURA 6.19. CURVAS VOLTAMÉTRICAS DA PT EM 0,060 M DE NiSO_4 SEM (---) OU COM 0,15 M DE ÁCIDO ASPARTICO (—), A 10 mV s^{-1} E $\text{PH} = 1,20$	60
FIGURA 6.20. VARREDURAS CÍCLICAS (—) E ANÓDICAS (—) DA PT EM SOLUÇÕES DE H_2SO_4 0,15 M (A) E H_2SO_4 0,15 M + ÁCIDO ASPÁRTICO 0,15 M (B).....	61
FIGURA 6.21. VARREDURAS ANÓDICAS DA PT EM SOLUÇÕES DE (A) 0,060 M Cu^{2+} (B) 0,060 M DE Ni^{2+} E (C) 0,14 M DE Sn^{2+} TODOS NA AUSÊNCIA (—) OU PRESENÇA DE (---) COM $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ E $\text{PH} = 1,20$	63
FIGURA 6.22. CURVAS VOLTAMÉTRICAS DA PT EM 0,060 M DE CuSO_4 + 0,14 M DE SnCl_2 SEM ADITIVOS (—) OU COM 0,15 M (---) DE ÁCIDO ASPARTICO, A 10 mV s^{-1} E $\text{PH} = 1,20$	64
FIGURA 6.23. VARREDURAS REVERSAS DA PT EM SOLUÇÕES CONTENDO 0,060 M DE CuSO_4 + 0,14 M DE SnCl_2 COM 0,15 M DE ÁCIDO ASPARTICO (A E B) OU SEM ADITIVOS (C E D), A 10 mV s^{-1} E $\text{PH} = 1,20$	67
FIGURA 6.24. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR DA PT EM SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA, $\text{PH} 1,20$	69
FIGURA 6.25. DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO EM FUNÇÃO DE $v^{1/2}$ A PARTIR DE SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA. $\text{PH} 1,20$	70
FIGURA 6.26. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR DA PT EM SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTAÇÃO DO ELETRODO (Ω), A 5 mV s^{-1} E $\text{PH} 1,20$	71
FIGURA 6.27. DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO EM FUNÇÃO DE Ω A PARTIR DE SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTAÇÃO DO ELETRODO, A 5 mV s^{-1} E $\text{PH} 1,20$	72
FIGURA 6.28. CURVAS VOLTAMÉTRICAS DA PT EM 0,060 M DE CuSO_4 + 0,14 M DE SnCl_2 (—) OU 0,060 M DE CuSO_4 + 0,14 M DE SnCl_2 + 0,060 M DE NiSO_4 (---), SEM ADITIVOS (A) OU COM 0,15 M ÁCIDO ASPÁRTICO (B), A 10 mV s^{-1} E $\text{PH} 1,20$	74
FIGURA 6.29. CURVAS VOLTAMÉTRICAS DA PT EM 0,060 M DE CuSO_4 + 0,060 M DE NiSO_4 + 0,14 M DE SnCl_2 SEM ADITIVOS (—) OU COM 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO (...), A 10 mV s^{-1} E $\text{PH} = 1,20$	76
FIGURA 6.30. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR DA PT EM SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA; $\text{PH} 1,20$	78
FIGURA 6.31. DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO EM FUNÇÃO DE $v^{1/2}$ A PARTIR DE SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA, $\text{PH} 1,20$	79
FIGURA 6.32. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR DA PT EM SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTAÇÃO DO ELETRODO (Ω), A 5 mV s^{-1} E $\text{PH} 1,20$	80

FIGURA 6.33. DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO EM FUNÇÃO DE Ω A PARTIR DE SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES DE ROTAÇÃO DO ELETRODO, A 5 mV s^{-1} E PH 1,20.....	81
FIGURA 6.34. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN E CU-SN-NI PRODUZIDOS VOLTAMETRICAMENTE A PARTIR DAS SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (C) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (D).	83
FIGURA 6.35. MICROGRAFIAS DOS DEPÓSITOS DE CU-SN PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE EM $E_D = -0.40 \text{ V}$ (A) E (C) OU -0.80 V (B) E (D), TODOS COM CARGA DE DEPOSIÇÃO DE $10,20 \text{ C cm}^{-2}$, A PARTIR DAS SOLUÇÕES DE DEPOSIÇÃO $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A) E (B) OU $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (C) E (D).....	85
FIGURA 6.36. MICROGRAFIAS DOS DEPÓSITOS DE CU-SN-NI PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE EM $E_D = -0,40 \text{ V}$ (A) E (D), $-0,80 \text{ V}$ (B) E (E) OU $-1,0 \text{ V}$ (C) E (F), TODOS COM 10.20 C cm^{-2} , A PARTIR DAS SOLUÇÕES DE DEPOSIÇÃO DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A-C) OU $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (D-F).....	86
FIGURA 6.37. VARIAÇÃO DO CONTEÚDO DE CU, SN E NI NOS FILMES DE CU-SN-NI COM A % EM MASSA DE CADA METAL NA SOLUÇÃO DE DEPOSIÇÃO. LINHAS DE REFERÊNCIA PARA O CU E NI (...) E PARA O SN (---).	90
FIGURA 6.38. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS VOLTAMETRICAMENTE A PARTIR DE SOLUÇÕES DE DEPOSIÇÃO CONTENDO $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (B), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (C) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (D).	92
FIGURA 6.39. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CU-SN.....	93
FIGURA 6.40. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CU-SN-NI.....	95
FIGURA 6.41. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE A PARTIR DE SOLUÇÕES DE DEPOSIÇÃO CONTENDO $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ ($E_D = -0,4 \text{ V}$ (A) E $-0,8 \text{ V}$ (B)) OU $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ ($E_D = -0,4 \text{ V}$ (C) E $-0,8 \text{ V}$ (D)).....	96
FIGURA 6.42. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE A PARTIR DE SOLUÇÕES DE DEPOSIÇÃO CONTENDO $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) OU $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (B) EM $E_D = -0,4 \text{ V}$ (—), $-0,8 \text{ V}$ (---) OU $-1,0 \text{ V}$ (---).....	98
FIGURA 6.43. VDA DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI (A) E CU-SN-NI-HASP (B) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE HCL: $0,5 \text{ M}$ (—), $0,8 \text{ M}$ (---), $1,0 \text{ M}$ (---) E $2,0 \text{ M}$ (---); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. OS INSERTS MOSTRAM A EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CADA CONCENTRAÇÃO DE HCL.....	101
FIGURA 6.44. CURVAS VOLTAMÉTRICAS ANÓDICAS DA DISSOLUÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI (—), CU (---), SN (...) E NI (-.-) EM HCL $0,8 \text{ M}$ A $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, EM SUBSTRATO DE PT. TODOS OS DEPÓSITOS PRODUZIDOS NA PRESENÇA DO HASP.	103
FIGURA 6.45. VDA DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI (A) E CU-SN-NI-HASP (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES E VARREDURA: $5,0$ (—), $10,0$ (---), $15,0$ (---), $20,0$ (---) E $25,0 \text{ mV s}^{-1}$ (---) EM HCL $0,8 \text{ M}$ E SUBSTRATO DE PT.	105
FIGURA 6.46. MICROGRAFIAS DOS DEPÓSITOS DE CU-SN-NI RESTANTES APÓS A DISSOLUÇÃO DO PICO A (A) E (C) E APÓS O DO PICO B (B) E (D) EM HCL $0,8 \text{ M}$. OS DEPÓSITOS FORAM PRODUZIDOS SEM ADITIVOS (A E B) OU COM O ÁCIDO ASPÁRTICO (C E D); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	106

FIGURA 6.47. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI (A) E CU-SN-NI-HASP (B) E DOS DEPÓSITOS RESULTANTES APÓS CADA PROCESSO DE DISSOLUÇÃO EM HCL 0,8 M; $V_{DISSOLUÇÃO} = 10 \text{ MV s}^{-1}$.	108
FIGURA 6.48. VDA DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI-HASP EM VÁRIAS VELOCIDADES DE VARREDURA (I) E DEPENDÊNCIA DO POTENCIAL DE PICO DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA EM HCL 0,8 M E SUBSTRATO DE PT.	110
FIGURA 6.49. MICROGRAFIAS DOS DEPÓSITOS RESTANTES APÓS A DISSOLUÇÃO DO PICO A (A) E B (B) EM HCL 0,8 M. OS DEPÓSITOS FORAM PRODUZIDOS SEM O ÁCIDO ASPÁRTICO. A VELOCIDADE DE DISSOLUÇÃO FOI 25 MV s^{-1} .	111
FIGURA 6.50. DIFRATOFRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI RESULTANTES APÓS A DISSOLUÇÃO DO PICO A (A) E B (B) EM HCL 0,8 M ; $v = 25 \text{ MV s}^{-1}$. LEGENDA: (*) PT, (•) SNO.	112
FIGURA 6.51. VDA DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI (A) E CU-SN-NI-HASP (B) EM DIFERENTES VELOCIDADES E VARREDURA: 5,0 (—), 10,0 (---), 15,0 (···), 20,0 (-.-) E 25,0 MV s^{-1} (-.-) EM HCL 1,0 M E SUBSTRATO DE PT.	114
FIGURA 6.52. MICROGRAFIAS DOS DEPÓSITOS RESTANTES APÓS A DISSOLUÇÃO DO PICO A (A) E (C) E APÓS O DO PICO B (B) E (D) EM HCL 1,0 M OS DEPÓSITOS FORAM PRODUZIDOS COM (C E D) OU SEM (A E B) O ÁCIDO ASPÁRTICO. A VELOCIDADE DE DISSOLUÇÃO FOI 10 MV s^{-1} .	115
FIGURA 6.53. DIFRATOFRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI E CU-SN-NI-HASP APÓS OS PROCESSOS DE DISSOLUÇÃO EM HCL 1,0 M, $v = 10 \text{ MV s}^{-1}$.	117
FIGURA 6.54. VOLTAMETRIAS DE VARREDURA LINEAR DO AÇO 1010 A PARTIR DE SOLUÇÕES CONTENDO Cu^{2+} 0,06 M (A), Sn^{2+} 0,14 M (B) E Ni^{2+} 0,06 M (C) NA PRESENÇA (...) E AUSÊNCIA (—) DE 0,15 M DE ÁCIDO ASPÁRTICO; $v = 10 \text{ MV s}^{-1}$; PH = 1,20.	119
FIGURA 6.55. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR NAS SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (A) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ NA AUSÊNCIA (—) E PRESENÇA (---) DO HASP SOBRE SUBSTRATO DE AÇO 1010 A 10 MV s^{-1} E PH = 1,20.	122
FIGURA 6.56. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE EM $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$ SOBRE AÇO 1010 A PARTIR DE Cu^{2+} (A), $\text{Cu}^{2+}/\text{HASP}$ (B), Sn^{2+} (C), $\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (D), Ni^{2+} (E) E $\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (F).	125
FIGURA 6.57. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS POTENCIOSTATICAMENTE EM $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ SOBRE AÇO 1010 A PARTIR DE Cu^{2+} (A), $\text{Cu}^{2+}/\text{HASP}$ (B), Sn^{2+} (C), $\text{Sn}^{2+}/\text{HASP}$ (D), Ni^{2+} (E) E $\text{Ni}^{2+}/\text{HASP}$ (F).	126
FIGURA 6.58. MICROGRAFIA DO ELETRODEPÓSITO DE SN OBTIDOS NA PRESENÇA DE HASP. $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 2,51 \text{ C cm}^{-2}$.	129
FIGURA 6.59. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU (A), SN (B) E NI (C) PRODUZIDOS NA AUSÊNCIA (I) E PRESENÇA (II) DO ÁCIDO ASPÁRTICO. $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$.	131
FIGURA 6.60. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI OBTIDOS NA PRESENÇA (A) E AUSÊNCIA (B) DO ÁCIDO ASPÁRTICO. $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$.	132
FIGURA 6.61. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI OBTIDOS NA PRESENÇA (A) E AUSÊNCIA (B) DO ÁCIDO ASPÁRTICO. $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$.	132
FIGURA 6.62. DIFRATOGRAMAS DOS DEPÓSITOS DE CU-SN-NI OBTIDOS NA AUSÊNCIA (A) E PRESENÇA (B) DO ÁCIDO ASPÁRTICO. $E_D = -1,0 \text{ V}$ E $Q_D = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$.	134

FIGURA 6.63. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE AÇO 1010 A PARTIR DOS BANHOS $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ NA AUSÊNCIA (A) E PRESENÇA DO HASP (B) E $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ NA AUSÊNCIA (C) E PRESENÇA DO HASP (D) PRODUZIDOS COM $10,20 \text{ C cm}^{-2}$ E EM CINCO DIFERENTES CORRENTES DE DEPOSIÇÃO: 5, 10, 15, 20 E 35 MA.	135
FIGURA 6.64. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS SOBRE AÇO 1010 EM 5 MA NA AUSÊNCIA (C_05) E PRESENÇA (D_05) DO HASP.	138
FIGURA 6.65. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS SOBRE AÇO 1010, NA AUSÊNCIA DE ADITIVOS, EM 10 MA (C_10), 15 MA (C_15), 20 MA (C_20) E 35 MA (C_35)	140
FIGURA 6.66. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS PRODUZIDOS SOBRE AÇO 1010, COM 5 MA DE CORRENTE NA AUSÊNCIA (A_05) E PRESENÇA DO HASP (B_05).	141
FIGURA 6.67. DIFRATOGRAMAS DOS ELETRODEPÓSITOS DE CU-SN-NI PRODUZIDOS SOBRE AÇO 1010, NA AUSÊNCIA DE ADITIVOS, EM 10 MA (A_10), 15 MA (A_15), 20 MA (A_20) E 35 MA (A_35).	142
FIGURA 6.68. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DOS DEPÓSITOS DE CU-SN-NI (A) E CU-SN-NI-HASP (B) EM SOLUÇÃO DE NaCl 0,60 M, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$	146
FIGURA 6.69. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DOS DEPÓSITOS DE CU-SN (A) E CU-SN-HASP (B) EM SOLUÇÃO DE NaCl 0,60 M, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$	147
FIGURA 6.70. MICROGRAFIAS DOS ELETRODEPÓSITOS APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO.	150
FIGURA 6.71. DEPÓSITOS DE CU-SN-NI EM SUBSTRATO DE AÇO 1010 COMO OBTIDOS E APÓS O CORTE EM GRADE PARA OS ENSAIOS DE ADESÃO.	153
FIGURA 6.72. DEPÓSITOS DE CU-SN-NI PRODUZIDOS SEM (A) E COM HASP (B) APÓS O TESTE DE ADESÃO.	154
FIGURA 6.73. CORTES EM GRADE NOS ELETRODEPÓSITOS ANTES E DEPOIS DOS ENSAIOS COM A FITA ADESIVA.	155
FIGURA 6.74. MICROGRAFIAS DOS PÓS METÁLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DAS SOLUÇÕES ALCALINAS A, B, C E D.	158

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa apresenta os principais resultados acerca do desenvolvimento de banhos eletrolíticos, não cianetados, para a produção de ligas de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni além da caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodepósitos e a avaliação dos filmes em relação à adesão e resistência contra a corrosão. Sobre as soluções de deposição, foi encontrado que para a produção dos filmes, tanto sobre substrato de aço quanto Pt, o valor de pH deve ser baixo, i.e. aprox. 1,20, para evitar a hidrólise do Sn e manter o aditivo totalmente protonado. Estudos eletroanalíticos foram conduzidos buscando as melhores condições de deposição para obtenção de filmes de boa qualidade. Os filmes foram produzidos sobre Pt e aço 1010. A influência do potencial, corrente e carga de deposição foram analisados, bem como a influência do aditivo nas características dos filmes. As curvas voltamétricas indicaram que o Hasp não influenciou de forma significativa a termodinâmica do processo de eletrodeposição tanto sobre aço quanto sobre Pt, apenas a presença do aditivo levou ao menor conteúdo de Ni nos depósitos. Em geral, os filmes foram dendríticos e esponjosos, independentemente da carga de deposição, substrato ou da presença do Hasp. A composição de fases dos eletrodepósitos sofreu influência do Hasp apenas quando o substrato foi a Pt. A composição de fases dos filmes produzidos sobre aço, independente da presença do aditivo, apresentaram composição de fases diferente dos produzidos sobre Pt. Em relação à aderência dos depósitos de Cu-Sn-Ni sobre o substrato de aço, em geral, os mesmos tiveram aderência regular, exceto os depósitos A_05, B_05 e A_35 os quais foram mais aderentes que os demais. Os estudos de corrosão mostraram que o desempenho das camadas de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni foram semelhantes, independente do aditivo ou da corrente em que foram produzidos. Os potenciais de corrosão estiveram na faixa de -661 ± 27 mV e -777 ± 73 mV, ou seja, menos negativos que o E_{cor} do aço (-759 ± 12). Além disso, os valores de R_p dos depósitos também foram maiores que o aço 1010 e com isso pode-se inferir que os filmes produzidos conferem boa proteção ao substrato contra a corrosão. As soluções alcalinas de Cu-Sn-Ni não foram estáveis em função do tempo e produziram como precipitados alguns compostos metálicos, os quais foram lavados, secos e homogeneizados e após caracterizados viu-se a possibilidade de utiliza-los para processamento de ligas metálicas de Cu-Sn-Ni.

ABSTRACT

This research work presents the main results on the development of electrolytic baths with no cyanides for the production of Cu-Sn and Cu-Sn-Ni alloys and also the morphological, chemical and structural characterization of the coatings and also the assessment adhesion and corrosion resistance of the deposits. From the electrolytic solutions, it was found that for the production of films on both substrate steel or Pt, the pH should be low enough, i.e. 1.20, to avoid Sn hydrolysis and also maintain the additive fully protonated. Electroanalytical studies were conducted looking for the best deposition conditions for obtaining high quality films both on Pt and steel substrates. The influence of the deposition potential or current and the charge deposition and the effect of the additive on the characteristics of the films were analyzed. The voltammetric curves indicated that the Hasp do not influence significantly the thermodynamics of the deposition process regardless the substrate. Only, the presence of the additive led to lower Ni content in the coatings. In general, the films were dendritic and spongy, regardless of the type of deposition, substrate or the presence of Hasp. The electrodeposits phase composition is influenced by the Hasp only on Pt substrate. The phase composition for those produced on steel, without or with the additive exhibited different phases in comparison with those produced on Pt. In relation to the Cu-Sn-Ni deposits adherence on steel substrate, in general, they had regular grip, except deposits A_05, B_05 e A_35 which were more adherent than others. The corrosion studies showed that the performance of Cu-Sn and Cu-Sn-Ni coatings were similar. The corrosion potentials were in the range of -661 ± 27 mV and -777 ± 73 mV, which were less negative than the E_{cor} of steel substrate (-759 ± 12). Furthermore, R_p values of deposits were also higher than for steel substrate and thus it can be inferred that the films produced provide good corrosion resistance. The alkaline Cu-Ni-Sn solutions were not stable and produce some metal compounds as precipitates, which were washed, dried, homogenized and characterized. It was found the possibility to use them for powder metallurgy for Cu-Sn-Ni alloys.

SUMÁRIO

1.	Introdução	01
1.1.	O estanho e suas ligas: Cu-Sn e Cu-Sn-Ni	02
2.	Motivação do Trabalho	10
3.	Referencial Teórico	11
3.1.	O processo de eletrodeposição	11
3.2.	A utilização de aditivos	14
3.3.	O ácido aspártico como aditivo	15
3.4.	O tratamento de superfícies	16
3.5.	O processo de corrosão	17
3.6.	Adesão dos eletrodepósitos	20
4.	Material e Métodos	22
4.1.	Equipamentos	22
4.1.1.	Potenciostato/Galvanostato.....	22
4.1.2.	Microscópio Óptico	22
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura	22
4.1.4.	Difratômetro de Raios-X	23
4.1.5.	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X	23
4.1.6.	pH-metro	23
4.1.7.	Espectrofotômetro de Absorção Atômica	23
4.2.	Células Eletroquímicas e Eletrodos	24
4.2.1.	Célula Eletroquímica	24
4.2.2.	Eletrodos de Trabalho	24
4.2.3.	Eletrodo Auxiliar	24
4.2.4.	Eletrodo de Referência	24
4.3.	Reagentes	25
4.4.	Soluções	25
4.5.	Ensaio de Adesão	25
5.	Técnicas Experimentais Utilizadas	26
5.1.	Técnicas potenciométricas	26
5.2.	Técnicas eletroanalíticas	26
5.2.1.	Métodos potencioestáticos	26
5.2.2.	Métodos potenciodinâmicos	27
5.3.	Técnicas espectrométricas	27
5.3.1.	Espectrofotometria de difração de raios-x (DRX)	27

5.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
5.3.3.	Microscopia eletrônica de dispersão de raios-x (EDX)	28
5.3.4.	Absorção atômica com chama (FAAS)	29
5.4.	Ensaio de corrosão em meio aquoso	30
5.5.	Adesão dos eletrodepósitos	30
6.	Resultados e Discussão	32
6.1.	A composição das soluções contendo ácido aspártico em função do pH	32
6.1.1.	Sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$	36
6.1.2.	Sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$	37
6.1.3.	Sistema $\text{Sn}^{2+}/\text{OH}^-$	38
6.2.	Titulações potenciométricas das soluções ácidas	40
6.2.1.	Soluções de ácido aspártico na ausência dos íons metálicos	40
6.2.2.	Solução de Cu^{2+} contendo ácido aspártico	44
6.2.3.	Solução de Ni^{2+} contendo ácido aspártico	46
6.2.4.	Solução de Sn^{2+} contendo ácido aspártico	47
6.2.5.	Solução contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} e ácido aspártico	49
6.2.6.	Solução contendo Cu^{2+} , Sn^{2+} e ácido aspártico	50
6.2.7.	Solução contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} e ácido aspártico	51
6.3.	O processo de eletrodeposição de Cu-Sn-Ni sobre substrato de Pt	53
6.3.1.	O efeito do ácido aspártico no processo de deposição de Cu, Sn e Ni	53
6.3.2.	Varreduras anódicas da Pt	61
6.3.3.	Influência do ácido aspártico no processo de deposição de Cu-Sn	64
6.3.4.	Influência da velocidade de varredura no processo de deposição de Cu-Sn	67
6.3.5.	Influência da velocidade de rotação do eletrodo no processo de deposição de Cu-Sn	71
6.3.6.	Influência da adição do Ni^{2+} no processo de deposição de Cu-Sn	73
6.3.7.	Influência do Hasp no processo de deposição de Cu-Sn-Ni	77
6.3.8.	Influência da velocidade de varredura no processo de deposição de Cu-Sn-Ni	76
6.3.9.	Influência da velocidade de rotação do eletrodo no processo de deposição de Cu-Sn-Ni	80
6.3.10.	Caracterização da morfologia e composição dos eletrodepósitos	82

6.3.10.1.	Análise dos depósitos produzidos voltametricamente	82
por MEV		
6.3.10.2.	Análise dos depósitos produzidos voltametricamente	83
por EDX		
6.3.10.3.	Análise dos depósitos produzidos potenciostaticamente	85
por MEV		
6.3.10.4.	Análise dos depósitos produzidos potenciostaticamente	87
por EDX		
6.3.11.	Caracterização estrutural dos eletrodepósitos por DRX	91
6.3.11.1.	Depósitos produzidos voltametricamente	91
6.3.11.2.	Depósitos produzidos potenciostaticamente	95
6.4.	Análise do processo de dissolução dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni	99
produzidos sobre Pt		
6.4.1.	Comparação entre as voltametrias de dissolução anódica dos	103
depósitos de Cu, Sn, Ni e Cu-Sn-Ni produzidos na presença do Hasp.....		
6.4.2.	VDA dos depósitos de Cu-Sn-Ni em HCl 0,8 M à diversas	105
velocidades de varredura		
6.4.3.	VDA dos depósitos de Cu-Sn-Ni em HCl 1,0 M à diversas	113
velocidades de varredura		
6.5.	O processo de eletrodeposição de Cu-Sn-Ni sobre substrato de aço	118
1010		
6.5.1.	A influência do ácido aspártico no processo de deposição de	118
Cu ²⁺ , Sn ²⁺ e Ni ²⁺		
6.5.2.	A influência do ácido aspártico no processo de deposição de	121
Cu-Sn e Cu-Sn-Ni		
6.5.3.	Caracterização da morfologia, composição e estrutura dos	123
eletrodepósitos por MEV, EDX e DRX		
6.5.3.1.	Análise dos depósitos de Cu, Sn e Ni produzidos	124
potenciostaticamente		
6.5.3.2.	Análise dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos	132
potenciostaticamente		
6.5.3.3.	Análise dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos	134
galvanostaticamente		
6.6.	Avaliação da resistência à corrosão uniforme dos eletrodepósitos de	143
Cu-Sn e Cu-Sn-Ni em NaCl 3,5% m/m		
6.6.1.	Potencial de circuito aberto	143
6.6.2.	Resistência à polarização linear	144
6.7.	Avaliação da aderência dos depósitos produzidos	151
galvanostaticamente		
6.8.	Produção de pós metálicos a partir de banhos alcalinos contendo	157
Cu ²⁺ , Sn ²⁺ e Ni ²⁺		

7. Conclusões	160
8. Referências Bibliográficas	164

1. - INTRODUÇÃO

A deposição eletroquímica de metais e ligas envolve a redução de íons metálicos a partir de eletrólitos aquosos, orgânicos ou sais fundidos [1]. A eletrodeposição é uma tecnologia de extrema importância na qual o recobrimento de materiais base mais abundantes e conseqüentemente mais baratos com camadas depositadas de diferentes metais ou ligas com propriedades superiores às do material base estendem sua utilização para aplicações onde seu custo seria muito elevado. As ligas eletrodepositadas, em geral, possuem melhores propriedades que os eletrodepósitos de metais puros, e assim uma maior aplicação industrial. Desta forma, existe grande interesse do ponto de vista econômico neste processo. No entanto, deve notar-se que a eletrodeposição não é um processo tão simples devido ao elevado número de fenômenos elementares críticos ou etapas que controlam todo o processo [2].

Os estudos de eletrocristalização de ligas são bastante importantes, apesar de mais difíceis que os de metais puros, devido à necessidade de codeposição de pelo menos dois metais e também as várias estruturas cristalográficas observadas nos diagramas de fases. Além do mais, as fases determinadas por técnicas espectroscópicas são freqüentemente diferentes daquelas obtidas por equilíbrio térmico, ou seja, eletrodepósitos cristalinos com diferentes tipos de crescimento podem ser obtidos e, além destes, depósitos amorfos.

Industrialmente, os processos de eletrodeposição ocorrem, em sua maioria, a partir de eletrólitos aquosos muito ácidos ou muito alcalinos dos sais metálicos de interesse juntamente com a adição de inúmeros aditivos [3]. Atualmente, a busca de eletrólitos menos agressivos ou tóxicos é consequência da preocupação com o risco eminente causado pela utilização desses tipos de soluções, como as cianetadas, por exemplo, no que diz respeito ao uso, descarte e o tratamento dos efluentes gerados [4-24].

A liga Cu-Sn é amplamente utilizada como revestimento tanto com fins decorativos como para proteção de peças metálicas contra a corrosão. A adição de Ni, levando à formação da liga ternária Cu-Sn-Ni, encontra aplicação em mancais de

deslizamento devido à alta resistência à fricção. A motivação deste trabalho de pesquisa é fornecer subsídios para o estudo de eletrólitos não-cianetados para a eletrodeposição destas ligas. Vale ressaltar que não existem muitos relatos na literatura sobre a liga Cu-Sn-Ni, menos ainda sobre seu processo de produção via eletrodeposição.

1.1. - O estanho e suas ligas: Cu-Sn e Cu-Sn-Ni [25-31]

O estanho, por apresentar baixo ponto de fusão (232 °C), facilita seu uso como elemento de liga em materiais usados na soldagem e também em revestimentos de chapas de aço. Sua principal utilização é justamente por apresentar elevada resistência à corrosão, portanto, pode ser utilizado em revestimentos em diversos tipos de ambientes. Estes podem ser aplicados por imersão ou eletrodeposição e permitem que o material seja utilizado na fabricação de embalagens para alimentos, por exemplo. A resistência mecânica do Sn é baixa e por esse motivo ele não pode ser utilizado como material de construção mecânica ou como componente de estruturas em geral. No entanto, aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão como elemento de liga do cobre, formando os chamados bronzes de estanho. Algumas ligas de Sn (Pb-Sn, Cu-Sn e Al-Sn) possuem uma marcante característica anti-fricção sendo estes materiais muito utilizados em mancais de deslizamento. Por ser um metal de custo relativamente elevado, o Sn é utilizado em condições nas quais suas características mais relevantes, como alta resistência à corrosão, elevada ductilidade e baixo ponto de fusão, possam ser melhor aproveitadas. A saber, possui densidade de 7,298 g/cm³, não sendo portanto um metal leve, e sim um metal com densidade próxima à do aço (7,86 g/cm³). Seu ponto de ebulição atinge 2270 °C. O Sn puro apresenta retículo cristalino tetragonal de corpo centrado, resistência à tração de 11 MPa, alongamento de 57% e módulo de elasticidade de 42,4 GPa.

Dentre as principais aplicações das ligas de Cu-Sn, estas se inserem em diferentes setores com destaque nas indústrias automobilística, eletrônica, mecânica e elétrica. Isto porque essas ligas podem alcançar excelentes propriedades tais como: elevada condutividade elétrica e térmica, elevada

resistência à corrosão e mecânica, alta ductilidade, maleabilidade, soldabilidade e brilho. Ligas de Cu-Sn, as quais contêm pequenas porcentagens de outros metais tais como o Ni, apresentam propriedades especiais.

Um dos processos mais importantes para a aplicação de revestimentos de estanho e suas ligas é a eletrodeposição. O Sn, bem como suas ligas, é utilizado como anodo em revestimentos para diversos substratos. O eletrólito para deposição das ligas baseadas em Sn pode ser ácido ou alcalino. Na indústria, estanatos de sódio ou potássio formam a base dos eletrólitos alcalinos, os quais são muito eficientes e capazes de produzir revestimentos de alta qualidade. As principais vantagens desses banhos alcalinos é que eles não são corrosivos ao substrato de aço e não necessitam de agentes adicionais. Já as soluções ácidas para produzir eletrodepósitos de Sn operam em altas densidades de corrente, mas necessitam também de inúmeros aditivos os quais geralmente são compostos orgânicos.

A liga ternária de Cu-Sn-Pb tem sua utilização na indústria como superfícies de mancais. No entanto, a utilização do Pb vem sendo limitada devido a toxicidade deste metal e este vem sendo substituído pelo Ni, produzindo a liga ternária Cu-Sn-Ni, com propriedades bastante similares.

No caso da liga Cu-Sn, os potenciais-padrão de redução (E_{red}) do Cu (+ 0,337 V) e do Sn (- 0,136 V) demonstram a dificuldade de se efetuar a codeposição destes metais devido à grande diferença de potenciais. Para que os potenciais de deposição (E_d) se tornem mais compatíveis, os íons metálicos são usados nos banhos de deposição em forma de complexos [30].

O banho mais utilizado comercialmente para deposição de ligas Cu-Sn é o cianetado, no qual o íon Cu^{2+} se apresenta complexado com o CN^- e o estanho como íon SnO_3^{2-} (estanato), sendo que este banho foi utilizado pela primeira vez por Rulz, em 1842 [31]. O pH dos banhos cianetados varia entre 12 e 13. Estes banhos são operados em elevadas temperaturas para se obter uma eficiência de corrente satisfatória, a qual aumenta com a elevação da temperatura. No entanto, a taxa de decomposição do cianeto também se eleva. Íons CN^- livres em solução são necessários para manter os íons cobre complexados, de modo a diminuir a concentração de Cu na liga, obtendo-se a razão desejada de Cu/Sn. Também, íons OH^- livres são necessários para manter os íons Sn^{4+} na forma de íons SnO_3^{2-} , caso

contrário, o gás carbônico do ar reage com estes íons causando a precipitação de compostos básicos de Sn.

A composição das ligas também deve ser controlada dentro de certos limites para obtenção de filmes com propriedades desejadas e otimizadas. O Sn é depositado em potenciais entre - 0,10 V e - 0,20 V vs. ECS, mais nobre que o Cu em banhos cianetados. Conseqüentemente, o Sn se deposita apenas em baixas densidades de corrente, o que proporciona a codeposição de Cu e Sn nestes banhos [29]. Apesar disso, estas soluções cianetadas têm os seguintes inconvenientes: elevada toxidez, difícil manuseio e a necessidade de tratamento dos efluentes industriais devido à presença de CN^- , o que aumenta o custo do processo. Então, por estes motivos, há grande interesse em se estudar banhos não-tóxicos para a deposição destas ligas.

Fukuda et al. [32] estudaram o efeito do aditivo lauril-eter polioxietileno (POELE) na eletrodeposição de Cu-Sn, Sn-Bi e Sn-Ag-Cu sobre Cu a partir de banhos à base de sulfatos. Na presença deste aditivo, os filmes das ligas foram mais homogêneos e constituídos de pequenos grãos. Um mecanismo para o efeito do POELE no processo de eletrodeposição foi proposto, onde o aditivo é adsorvido na superfície do Sn depositado, inibindo assim o processo de deposição. O restante de POELE na superfície do filme de Sn foi removido facilmente após enxágüe com água.

Afshar *et al.* [33] desenvolveram um banho alcalino cianetado para eletrodeposição do compósito de bronze (90% de Cu e 10% de Sn, em massa) com partículas de grafite. O interesse em compósitos eletrodepositados tem aumentado substancialmente nas últimas duas décadas, principalmente devido ao fato destes oferecerem várias propriedades benéficas como: elevada resistência ao desgaste, alta temperatura para proteção a corrosão, resistência à oxidação, etc. Os autores observaram que o aumento da concentração de grafite no banho de deposição ocasiona um aumento na eficiência catódica do processo, uma vez que, estas partículas colidem na superfície do cátodo devido a sua boa condutividade e assim as condições para formação dos depósitos são estabilizadas. Estudos morfológicos mostraram que os revestimentos dos compósitos Sn/Cu/grafite tiveram rugosidade maior do que os depósitos de bronze sem grafite.

Carlos et al. [24] estudaram a eletrodeposição da liga Cu-Sn sobre Pt a partir de um banho contendo ácido sulfúrico 1,0 M na presença e ausência de tartarato de sódio e potássio. As curvas voltamétricas indicaram dois processos de deposição, em $-0,310$ V e $-0,640$ V, que não foram alterados pela adição de aditivo ao banho de deposição. Os metais foram eletrodepositados em ambos os E_d e os depósitos tiveram a mesma proporção de Cu e Sn, 50% cada, com ou sem aditivo presente no banho. Análises por meio de DRX dos filmes de Cu-Sn obtidos em $-0,310$ V com e sem aditivo mostraram uma mistura de Cu e liga η -Cu₆Sn₅. Também, estudaram por meio de deposição galvanostática o efeito do tartarato de sódio e potássio sobre a estabilidade química de um banho ácido de Cu-Sn [22]. Foi observado que este aditivo impede a decomposição do banho de deposição com o tempo de estocagem. Ainda, os autores observaram que a densidade de corrente de deposição ótima com ou sem aditivo foi de aproximadamente 11 mA cm^{-2} . Entretanto, na presença de aditivo a carga de deposição foi menor, levando a um menor consumo de energia. Análises dos filmes de Cu-Sn por meio de MEV mostraram que os cristalitos de Cu-Sn foram menores na presença do aditivo do que na ausência, mostrando que este age como abrillantador.

Galdikiene *et al.* [34] investigaram o processo de deposição de Cu-Sn em banhos a partir de sulfatos com ou sem aditivo (Laprol 2402C). A presença deste aditivo no banho de deposição proporcionou um maior intervalo de j_d em que ligas Cu-Sn com alta qualidade podem ser obtidas.

Finazzi *et al.* [20] desenvolveram um banho não-cianetado para a deposição da liga Cu-Sn, contendo sorbitol como agente complexante dos íons cobre e estabilizante dos íons SnO₃²⁻. Estudos hidrodinâmicos indicaram que a deposição de Cu-Sn é controlada por transporte de massa e o valor do coeficiente de difusão das espécies complexas de Cu²⁺/Sn⁴⁺ é de $8,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Os depósitos de Cu-Sn obtidos na presença de sorbitol mostraram grãos menores do que em sua ausência, indicando que o aditivo possui características abrillantadoras. Análises por EDX dos filmes Cu-Sn mostraram que os depósitos foram compostos por, no máximo, 3% de Sn e que o sorbitol não foi incorporado aos mesmos.

Carlos *et al.* [35] estudaram banhos alcalinos de Cu-Sn na presença do glicerol e verificaram que os mesmos são estáveis. Verificaram, também, que os depósitos não apresentaram trincas e que quando produzidos em E_d menos

negativos que -1,1 V contêm Sn em quantidade muito baixa, inferior a 1%, e devem ser otimizados.

Como se pôde verificar, a utilização de agentes complexantes seja para aproximar os E_d do Cu e Sn ou para estabilizar os íons Sn^{2+} , Sn^{4+} e Cu^{2+} em solução ou de aditivos para melhorar as características morfológicas e estruturais dos eletrodepósitos tem sido bastante utilizado. Sendo assim, o efeito do ácido aspártico, como aditivo e como complexante, no processo de deposição das ligas Cu-Sn e Cu-Sn-Ni foi estudado.

A literatura não apresenta estudos do processo de eletrodeposição das ligas Cu-Sn ou Cu-Sn-Ni na presença de ácido aspártico. No entanto, estudos deste composto na adsorção de Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} em caulinita, na presença de KNO_3 foi realizado por Ikhsan *et al.* [36] por meio de titulações potenciométricas onde verificaram que o ácido aspártico aumenta levemente a adsorção destes metais em pH ácido, mas inibe a adsorção dos mesmos em pH alcalino. Esta inibição surge da competição pelos íons metálicos disponíveis entre os sítios ativos da superfície da caulinita e os íons aspartato disponíveis. Também, verificaram que o ácido aspártico forma um complexo mais estável com o Cu^{2+} que com os outros metais. Os íons metálicos em estudo formam complexos na razão 1:1 com o aditivo, sendo esta a espécie predominante em solução no intervalo de pH em que a adsorção ocorreu. Além do mais, os autores reportam que complexos 1:2 podem ser formados em valores de pH maiores que 10.

Ainda, Foresti e Nyholm [37] realizaram outro estudo no qual investigaram as propriedades cinéticas e de equilíbrio da reação de complexação de íons Cu^{2+} pelo ácido aspártico. Os autores observaram que existe uma faixa ótima de pH (entre 3,8 e 9,1) na qual há ocorrência dos complexos de Cu-aspartato, na razão 1:1. As constantes de estabilidade desses compostos foram determinadas amperometricamente e os valores encontrados foram superiores a 10^8 .

A utilização de agentes complexantes nos banhos de deposição, de modo geral, tem por finalidade: estabilizar os íons metálicos em solução, manter uma alta concentração de íons metálicos complexados em solução, enquanto a concentração de íons metálicos hidratados é baixa. Além do mais, no caso de deposição de ligas metálicas, a utilização de aditivos torna-se essencial quando os

E_d dos íons metálicos de interesse na formação das ligas são muito diferentes, ou seja, a complexação ou até mesmo a adsorção conduz à polarização do processo de deposição [38].

A literatura reporta que os complexos de $[\text{Cu}(\text{asp})_2]^{2-}$, $\beta_2 = 15,35$ [34,37], e $[\text{Ni}(\text{asp})_2]^{2-}$, $\beta_2 = 12,4$ [38], são formados em $\text{pH} \sim 13$, sendo que neste pH os íons Sn^{2+} formam o complexo $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $\beta_3 = 25,38$ [39]. Entretanto, o efeito sinérgico provocado pela presença destes metais em solução juntamente com o ácido aspártico leva a precipitação de compostos básicos, principalmente de Cu e Sn [30]. Deste modo, o desenvolvimento de banhos para deposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni em meio alcalino com o ácido aspártico torna-se viável para a produção de pós metálicos.

Grande parte da produção mundial de pós de estanho é destinada à fabricação de componentes sinterizados de Cu-Sn. Também, cada vez mais pós de estanho e suas ligas estão sendo empregados, por exemplo, na fabricação de adesivos para junção de encanamentos e componentes eletrônicos ou na fabricação de revestimentos obtidos por aspersão onde são aplicados em equipamentos diversos, na metalização de não condutores e também, no reparo de mancais.

Os pós metálicos podem melhorar a qualidade de determinadas aplicações. Diferentes propriedades podem ser obtidas nos produtos compactos prensados e sinterizados ao se variar as condições de prensagem e as quantidades relativas de pós de ferro e de solda [25-27].

Carlos *et al.* [22] demonstraram que a codeposição de Cu e Sn, a partir de um banho fortemente ácido na presença do ácido tartárico, foi possível. Neste caso, os íons metálicos não foram complexados pelo ácido tartárico, pois este esteve protonado devido ao meio é fortemente ácido. No entanto, na presença de Cu, a eletrodeposição de Sn ocorre a potenciais mais positivos que a partir do banho contendo somente Sn, sugerindo que o Cu teve efeito sinérgico sobre a deposição de Sn. Como o Cu é um metal mais nobre do que o Sn, o processo de deposição pode ter sido iniciado pela descarga (nucleação) do componente mais nobre (Cu), após a qual interações Cu-Sn tornaram possível a deposição do componente menos nobre (Sn). Também, Padhi *et al.* [40] estudaram a deposição de Cu-Sn a partir de banhos à base de sulfatos. Foi visto que sob regime de controle ativado, a

quantidade de Sn na liga aumentou com a variação da razão $[Sn^{2+}]/[Cu^{2+}]$, mas não foi afetada pela densidade de corrente. Isto pode indicar que a incorporação de Sn no depósito de Cu é devido à incorporação física de óxido de estanho ou deposição a sub-potencial do Sn, o que segundo os autores merece melhor investigação. Também verificaram que a morfologia do filme tornou-se mais rugosa com a transição de controle por ativação a controle por transporte de massa.

Considerando-se o anteriormente exposto, eletrólitos ácidos e alcalinos contendo ácido aspártico para deposição das ligas Cu-Sn e Cu-Sn-Ni, foram desenvolvidos no âmbito deste trabalho de pesquisa de modo a se obter eletrodépósitos com condições de aplicabilidade industrial. O pH dos banhos ácidos foi aproximadamente 1,2. Neste caso, o ácido aspártico esteve na forma totalmente protonada devido à alta acidez do meio ($pK_{\text{grupo carboxílico}} = 1,99$; $pK_{\text{grupo amônio}} = 10,00$) o que diminui significativamente sua capacidade de formar complexos com os íons de interesse. Deste modo, os E_d dos mesmos não foram aproximados pela complexação dos íons, apenas pela adsorção do aditivo no substrato metálico. Analisando-se os E_{red} do Sn^{2+} (- 0,14V) e do Cu^{2+} (+ 0,34V) [30] pode-se verificar que estes são bastante diferentes, mas não impediram sua codeposição. Além do mais, já foi verificado que a codeposição de Cu e Sn em meio ácido foi possível na presença do ácido tartárico [20, 22] e por isso o sistema $Cu^{2+}/Sn^{2+}/$ ácido aspártico em meio ácido foi encorajador. A solução de deposição foi significativamente ácida para se evitar a hidrólise dos íons Sn^{2+} que segundo Pourbaix [41] ocorre em pH aproximadamente 1,5, enquanto a dos íons Cu^{2+} em pH aproximadamente 4,0. Sendo assim, a motivação para o estudo de um banho ácido para deposição de ligas Cu-Sn, não somente devido aos bons resultados obtidos na presença de ácido tartárico, mas também para investigar o efeito sinérgico do Cu sobre a deposição de Sn na presença do ácido aspártico e também fornecer subsídios para a eletrodposição da liga ternária Cu-Sn-Ni.

A aplicação das ligas depende das proporções de cada metal na liga. As mais utilizadas contém aproximadamente 60% (ou mais) de Sn. O interesse nestas ligas, além dos já mencionados, reside no fato que esta também pode ser utilizada na resolução de problemas relacionados às bronzinas (utilizadas na indústria automobilística) as quais são compostas por várias camadas metálicas: Zn, Cu, Ni e Cu-Sn-Pb, nesta seqüência. Um dos problemas inerentes às bronzinas é a

interdifusão do Sn, da liga Cu-Sn-Pb, entre as camadas presentes nas bronzinas. Outro problema provém da camada de Cu a qual pode ser absorvida pela de Zn. Estes inconvenientes levam a perda das propriedades das camadas componentes das bronzinas. Uma alternativa para minimizar estes problemas é recobrir a camada de Zn com a liga de Cu-Sn, contendo aproximadamente 60%, em massa, de Sn. Além disso, estudos apontam que o Ni pode ser um possível substituto do Pb na liga ternária Cu-Sn-Pb [29].

Para a obtenção das liga Cu-Sn, com este conteúdo de Sn, os banhos eletrolíticos preparados no âmbito deste trabalho foram a base SnSO_4 0,14 M e CuSO_4 0,060 M.

Assim, a partir dos estudos anteriormente propostos, foi possível avaliar o efeito do ácido aspártico como complexante em meio alcalino ou como aditivo em meio ácido, no processo de deposição de Cu-Sn, na estabilidade da solução e também na morfologia, estrutura e composição dos eletrodepósitos. Além disso, o conhecimento adquirido com estes estudos foram aplicados no processo de deposição da liga ternária Cu-Sn-Ni. Vale lembrar que estas ligas vêm para substituir as de Cu-Sn-Pb a qual devido ao chumbo não estão de acordo com a ISO 14000 [29].

2. - MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A caracterização de banhos para eletrodeposição das ligas Cu-Sn e Cu-Sn-Ni com baixo grau de toxidez são de fundamental importância para o estabelecimento de condições ideais para obtenção de filmes com características físicas, químicas e morfológicas adequadas à sua melhor aplicabilidade. A literatura mostra que banhos ácidos contendo o ácido aspártico, como aditivo, foram promissores em relação à liga Cu-Sn, pois a presença do aditivo levou à eletrodepósitos de melhor qualidade que os produzidos na ausência do mesmo, os quais foram rugosos [24, 40]. Estes resultados tornam a utilização do ácido aspártico, como aditivo, muito promissora tanto para a produção das ligas de Cu-Sn quanto Cu-Sn-Ni.

Além disso, os relatos na literatura sobre a eletrodeposição da liga Cu-Sn-Ni são praticamente inexistentes devido, provavelmente, às dificuldades de obtenção das mesmas. Sendo assim, esse aspecto foi motivador para procurar entender tais dificuldades de obtenção destas ligas. Ademais, o efeito do Ni sobre o processo de deposição de Cu-Sn foi investigado de forma a analisar o efeito do mesmo sobre as características dos depósitos produzidos como, por exemplo, a sua morfologia (relativa ao grau de recobrimento do substrato, rugosidade, presença de trincas e dendritos); composição (presença e quantidade de Ni incorporado); grau de cristalinidade e formação de fases das ligas.

3. - REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. - O processo de eletrodeposição [1, 2, 43, 44]

A eletroquímica representa um vasto domínio da química e da física com inúmeras aplicações. Uma delas é a deposição eletroquímica de metais e ligas que envolve a redução de íons metálicos a partir de soluções aquosas. Ela pode ser realizada por diferentes processos como o “*electroless*” (processo auto-catalítico onde o fornecedor de elétrons é um agente redutor) ou pela eletrodeposição, no qual os elétrons são fornecidos por uma fonte externa.

O processo de eletrodeposição ocorre na interface entre um eletrodo metálico e a solução permitindo o estudo de processos fundamentais ligados à termodinâmica das reações de oxi-redução e na cinética das reações.

Em uma reação de oxi-redução um potencial elétrico é definido pela capacidade de troca eletrônica entre o oxidante e o redutor. Cada par redox possui assim seu próprio potencial de semi-reação medido a partir de uma referência. Por convenção, esse referencial é o par H^+/H_2 entre o próton e o hidrogênio nas condições chamadas padrão, que consiste em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de 1 atm no qual o potencial é igual a zero. Este valor para o potencial permite estabelecer a escolha dos potenciais normalizados de todos os acoplamentos redox, devido à medida de determinado potencial com respeito ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

A partir da lei de Nernst pode-se calcular o potencial termodinâmico (E_t) em volts, de um acoplamento redox em função de seu potencial normal (E_0) e das concentrações das espécies na solução. Para 25°C esse potencial de equilíbrio redox é definido por:

$$E_t = E_0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a(Ox)}{a(Red)}, \text{ onde } n \text{ é o número elétrons envolvido.}$$

Uma vez que o potencial de equilíbrio é aplicado ao eletrodo, a reação resultante na interface é uma redução e a polarização do catodo é dita catódica.

Na prática, o potencial dos acoplamentos redox são geralmente medidos com respeito ao eletrodo de referência mais simples de se utilizar que o

ENH. Nesse trabalho, o eletrodo de referência utilizado é o de calomelano 0,1 M. A tensão do eletrodo calomelano saturado é de + 0,334 V/ENH para 25 °C.

Algumas das etapas envolvidas no processo de deposição são: a difusão dos íons da solução à superfície do eletrodo; transferência de elétrons; formação de ad-átomos pela perda completa ou parcial dos ligantes; difusão dos ad-átomos até a superfície metálica; adsorção de ad-átomos e formação de um núcleo crítico; incorporação dos ad-átomos em sítios da estrutura cristalina e, por fim, o crescimento dos núcleos, os quais determinam as características cristalográficas e morfologia do depósito.

Em filmes eletrodepositados potenciostaticamente, é possível inferir sobre os processos de nucleação e crescimento através do acompanhamento da evolução da densidade de corrente em função do tempo. Em geral, um pico de nucleação é observada nos instantes iniciais do processo e logo após, essa corrente tende a diminuir de acordo com o tipo de coalescência, podendo atingir valores de densidade de corrente quase-estacionário (depósitos condutores) após certo tempo, ou sofrendo parcial ou total inibição (depósitos isolantes) em outros casos. Basicamente, existem dois processos de nucleação: progressiva e instantânea. A nucleação progressiva ocorre quando os núcleos de crescimento surgem sucessivamente durante o processo de deposição enquanto que na nucleação instantânea, esses núcleos de crescimento são formados de forma simultânea com a aplicação do potencial à célula eletroquímica. Além disso, pode-se observar uma nucleação mista.

Quando o eletrodo metálico num potencial fixo é imerso num eletrólito, ocorre um rearranjo dos íons da solução na região próxima da interface metal-solução. O transporte dos íons é então um fenômeno que alimenta o consumo das espécies iônicas no eletrodo. Este transporte é devido à soma de três contribuições: a convecção, a difusão e a migração.

A difusão é o movimento decorrente do gradiente de concentração estabelecido entre as espécies em solução e a superfície do eletrodo. A convecção é o movimento de íons ou espécies neutras resultantes da agitação do eletrólito por meio de um gradiente de temperatura ou densidade, e também por agitação externa como no caso do eletrodo de disco rotatório. O transporte de matéria também pode

ser realizado por migração, no qual os íons são transportados devido à ação de um campo elétrico ou gradiente de potencial elétrico. Este tipo de transporte é responsável pela condução da corrente elétrica no eletrólito.

A codeposição dos metais no processo de eletrodeposição de ligas metálicas pode ser classificada como: normal, anômala ou induzida. De acordo com esse tipo de classificação, a porcentagem dos elementos que compõem a liga produzida é comparada com a porcentagem dos íons metálicos na solução de deposição juntamente com a nobreza de cada metal.

Na codeposição normal a proporção de metais na liga está de acordo com os E°_{red} dos íons metálicos em solução. Isso quer dizer que o metal com caráter mais nobre se deposita preferencialmente. A codeposição normal ainda pode ser subdividida em:

- codeposição regular, na qual o processo é controlado por difusão. Isso leva a um aumento da porcentagem do metal mais nobre na liga com o aumento da concentração deste metal no banho, decréscimo da corrente de redução, aumento da agitação ou temperatura.

- codeposição irregular, na qual as variáveis do processo de deposição não afetam de forma significativa a composição da liga. Ocorre principalmente quando os potenciais-padrão de redução dos metais são próximos ou para complexos que dão origem a soluções sólidas.

- codeposição de equilíbrio, a qual é caracterizada pela igualdade entre a proporção dos metais no banho e na liga.

A codeposição anômala caracteriza-se pela deposição preferencial do metal menos nobre. Ocorre principalmente com metais do grupo do Ferro (como o Co e o Ni). Já a codeposição induzida, ocorre para metais que não podem ser depositados isoladamente. É o caso do Mo, W ou Ge.

As ligas produzidas por eletrodeposição permitem maior controle das características do depósito formado, como o controle da espessura (inclusive nanométrica) e até mesmo da composição. Além disso, as ligas eletrodepositadas podem não apresentar a mesma composição de fases das ligas metalúrgicas. No entanto, Brenner (1963) sugere que a estrutura das ligas eletrodepositadas é

semelhante àquelas obtidas por processo metalúrgicos a 400 °C. Além disso, as liga podem ser homogêneas ou heterogêneas, ou seja, constituídas de uma ou mais fases, respectivamente. As ligas homogêneas podem ser soluções sólidas ou intermetálicos. Já as heterogêneas podem apresentar, além de compostos intermetálicos, elemento virtualmente insolúveis na liga.

A compreensão da composição e estrutura das ligas metálicas é extremamente importante, pois existe uma forte correlação entre a microestrutura do material e suas propriedades mecânicas, e o desenvolvimento da microestrutura em uma liga está relacionado às características do seu diagrama de fases. Ademais, os diagramas de fases fornecem informações valiosas sobre os fenômenos da fusão, fundição, cristalização e outros. Grande parte das ligas metálicas é heterogênea. Geralmente, as fases que as compõe interagem de tal forma que as propriedades do sistema multifásico tornam-se diferentes de qualquer uma das fases individuais o que torna essas ligas mais atrativas.

3.2. - A utilização de aditivos [1]

O uso de aditivos em banhos eletrolíticos favorece a obtenção de depósitos mais uniformes, brilhantes e/ou aderentes interfere em suas propriedades tais como dureza, estrutura e ductibilidade. De forma geral, os aditivos são substâncias orgânicas, e podem ser classificados em:

Abrilhantadores: Possuem a propriedade de refinar os grãos, conduzindo a formação de depósitos de granulação fina, o qual poderá ser brilhante se não possuir irregularidades maiores que 0,15 nm em sua superfície total. A morfologia dos depósitos brilhantes em geral apresenta-se como placas sobrepostas em degrau ou laminar.

Niveladores: Atuam diminuindo a rugosidade do substrato, impedindo a formação de depósitos dendríticos, ou seja, aumenta a qualidade do mesmo.

Tensoativos: Impedem que as bolhas de gás Hidrogênio, desprendidas no processo de redução, se adsorvam sobre o filme formado levando a obtenção de filmes mais uniformes.

Inibidores: São substâncias que diminuem a velocidade de deposição ou aumentam a polarização do processo se adsorvendo no substrato e conseqüentemente, diminuindo a quantidade de sítios ativos. Ou também, quando oferecem um bloqueio do processo de crescimento da rede cristalina no núcleo, levando a um aumento da concentração de ad-íons. Dessa forma, os aditivos inibidores permitem a formação de novos núcleos e dificultam o crescimento daqueles já formados, resultando em depósitos com estrutura cristalina fina.

A adsorção de aditivos pode ocorrer por atração elétrica entre o catodo e a espécie iônica ou por ligação química específica. A transferência de um íon metálico da solução para o retículo metálico pode ocorrer via mecanismo direto, no qual a transferência se dá em um sítio ativo, ou para uma superfície plana (“*terrace site*”). Nesta posição o íon metálico é um ad-íon fracamente ligado com o retículo cristalino, onde ele se difunde para uma posição de menor energia potencial (“*kink site*”).

Os aditivos adsorvidos afetam ambos os mecanismos pela mudança da concentração dos sítios de crescimento e dos ad-íons na superfície, bem como o coeficiente de difusão e a energia de ativação dos ad-íons.

De modo geral, os aditivos são consumidos no processo de deposição, podem ser decompostos e o produto pode em parte ser incorporado ao depósito, ou liberados no eletrólito. Geralmente, podem influenciar a tensão interna nos filmes depositados de forma positiva ou negativa.

3.3. - O ácido aspártico como aditivo [39, 45, 46]

O ácido aspártico, também conhecido como ácido amino-succínico, é um aminoácido de fórmula molecular $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

Os aminoácidos são substâncias que apresentam um grupo amina e um grupo carboxílico ligados ao mesmo carbono α . A identidade de cada aminoácido

se dá pelas diferentes cadeias laterais ligadas ao carbono α . Os aminoácidos podem apresentar-se de forma carregada ou neutra, dependendo da acidez do meio em que se encontram. Todos os aminoácidos naturais ou obtidos por hidrólise de proteínas (exceto a glicina) sempre possuem um grupo amínico ou imínico adjacente ao grupo carboxílico e, portanto, apresentam ao menos um carbono assimétrico conferindo à molécula atividade óptica. Conseqüentemente, as duas formas opticamente ativas são denominadas D-aminoácido ou L-aminoácido.

Para cada aminoácido existe um valor de pH, chamado de ponto isoelétrico (p_i), onde a carga é nula devido à neutralização do grupo COO^- pelo grupo NH_3^+ . Ou seja, quando o pH do meio for superior a seu p_i este se apresentará na forma predominantemente negativa e, analogamente, se o pH do meio for inferior ao seu p_i então, o aminoácido apresentará carga positiva. Para o ácido aspártico o p_i é igual a 2,77.

A capacidade dos aminoácidos de atuarem como ligantes para os íons metálicos estão relacionados, principalmente, à presença dos grupos amino e carboxílico, mas também os outros grupos funcionais presentes nas cadeias laterais podem influenciar na capacidade de interação metal-ligante. No caso do ácido aspártico, os valores de p_k são 2,00, 10,00 e 3,90 para os grupos α -carboxílico, α -amino e cadeia carboxílica lateral, respectivamente.

Sendo assim, os banhos ácidos de deposição deverão possuir pH menor que o p_i do ácido aspártico e no caso dos banhos alcalinos, a interação metal-ligante (Cu, Sn e Ni) deverá ser analisada de forma a verificar o equilíbrio de complexação envolvido em cada caso.

3.4. - O tratamento de superfícies [38]

Outro fator importante para a eletrodeposição de ligas é o tratamento da superfície a ser eletrodepositada. Antes de recobrir qualquer superfície deve-se iniciar um processo a parte, ou seja, deve-se conhecer a natureza do substrato base.

O conhecimento da natureza do substrato e do tratamento sofrido pela base é de fundamental importância para o sucesso do acabamento metálico. Neste

presente trabalho, foram utilizados os eletrodos de Pt ($A=0,196 \text{ cm}^2$) para os estudos iniciais por ser inerte e de comportamento bastante conhecido e o aço 1010 ($A=0,700 \text{ cm}^2$) para os estudos de deposição galvanostática, adesão e resistência contra a corrosão.

Na preparação do metal para deposição, uma consideração muito importante é a limpeza do substrato, pois substâncias contaminantes podem ser incorporadas no filme depositado e afetar sua aderência, aparência, composição, e a resistência final dos mesmos. Dependendo da natureza da superfície metálica e do seu comportamento eletroquímico a limpeza pode ser realizada utilizando desengraxantes, lixas ou ácidos. Para os estudos aqui descritos, o substrato de Pt foi lixado a partir de diferentes granulometrias: 600, 800, 1200, alumina $1,0 \mu$ e $0,3 \mu$, nessa ordem, lavado em solução de sulfonítrica e posteriormente em água destilada e deionizada. Já os eletrodos de aço 1010, o tratamento da superfície foi realizado pelo polimento com lixas de granulometria 400 e 600, em politriz.

3.5. - O processo de corrosão [47, 48]

De modo geral o processo de corrosão pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos [gentil]. Sendo a corrosão, frequentemente, um processo que ocorre de forma espontânea, está continuamente acometendo os materiais metálicos alterando assim suas propriedades prejudicando, então, sua durabilidade e desempenho. Com isso, deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades. Com a maior exigência do mercado tecnológico mundial, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado.

Sabe-se que quando os metais reagem têm tendência a se oxidar, ou seja, perder elétrons gerando íons metálicos em solução, dissolvendo o metal (ou transformando-o em algum outro composto como óxidos) produzindo-se então, a corrosão. Diferentes metais possuem diferentes tendências à oxidação. A imersão de

um metal, sob a forma de lâmina, fio, etc. em soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre a fase sólida e a aquosa. O conjunto formado entre o metal e a solução eletrolítica ao redor do metal é chamado de eletrodo. Este conjunto, o eletrodo, adquire determinado potencial que mostra a tendência de uma reação ocorrer, isto é, mede a facilidade com que os átomos do eletrodo metálico perdem elétrons ou a facilidade com que os íons recebem elétrons. Os potenciais de eletrodos reversíveis são aqueles que correspondem ao equilíbrio entre o metal e os íons desse mesmo metal que estão em solução. Para cada valor de potencial reversível existe um estado nem definido de equilíbrio entre o metal e os íons correspondentes, os quais podem ser estimados pela equação de Nernst.

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado. Em função desse fenômeno, a polarização pode ser classificada como: polarização por concentração, polarização por ativação, e polarização devido à resistência ôhmica. A velocidade de corrosão de um material em um determinado meio é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo.

A cinética de uma reação eletroquímica é essencial para determinar a taxa da corrosão de um metal exposto a um meio corrosivo (eletrólito). Por outro lado, a termodinâmica prediz a possibilidade de corrosão, mas não fornece a informação se o processo de corrosão ocorre de forma lenta ou rápida.

A Figura 3.1 mostra a representação esquemática das curvas de polarização para um processo hipotético. Nesta, as equações para as polarizações catódicas ou anódicas indicam que o gráfico do sobrepotencial vs. $\log i$ devem variar linearmente e o coeficiente de inclinação da reta equivale a β . Além disso, observa-se que a curva anódica e catódica interceptam-se no chamado potencial de corrosão (E_{corr}), isto significa que neste potencial a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é nula.

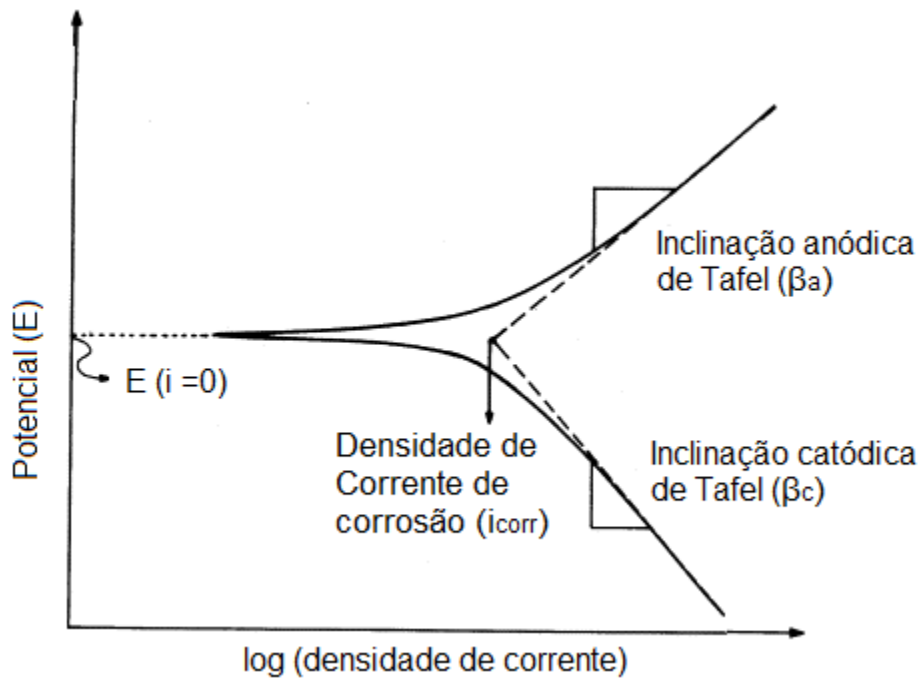


FIGURA 3.1 - Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.

A polarização linear é uma técnica que utiliza pequenos valores de sobrepotenciais anódicos e catódicos, respectivamente, usando coordenadas lineares. Com esta técnica pode-se determinar a corrente de corrosão (i_{corr}) utilizando valores de sobrepotenciais e ± 10 mV ao redor do E_{Corr} . Além do E_{Corr} , a partir das curvas de polarização obtidas, pode se obtida outra informação correlacionada com a corrosão, a resistência à polarização. Este parâmetro é inversamente proporcional a i_{corr} , como mostra a equação abaixo, com isso, está relacionado com a velocidade do processo de corrosão, sendo, assim, um importante fator a ser observado.

$$I_{corr} = \left[\frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \right] \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right)$$

Onde β_a e β_c são respectivamente os coeficientes de Tafel anódico e catódico.

3.6. – Adesão dos eletrodepósitos [1, 54]

O termo adesão refere-se à ligação (química ou física) entre dois materiais adjacentes, e está relacionado com a força necessária para efetuar a sua separação completa. Pela ASTM (American Society for Testing and Materials), a adesão é definida como a "condição em que duas superfícies são mantidas juntas por forças de valência ou por fixação mecânica ou então por ambas". A adesão é uma propriedade macroscópica que depende de três fatores: i) ligação através da região interfacial, ii) o tipo de região interfacial (incluindo quantidade e distribuição das tensões intrínsecas) e iii) o mecanismo de fratura, que resulta em falha. Geralmente estão mais relacionadas aos mecanismos de fratura do que com as forças de ligação entre os materiais ou à limpeza. Por exemplo, em filmes finos, embora a ligação química possa ser elevada a tensão intrínseca pode resultar em falha adesiva. Além disso, a morfologia da superfície pode contribuir para facilitar a ruptura.

O bom desempenho da adesão de um revestimento depende de uma variedade dos atributos da região interfacial, incluindo sua estrutura atômica de ligação, o seu módulo elástico e estado de tensão, a sua espessura, pureza e resistência à fratura.

A durabilidade dos revestimentos é de crucial importância em diversas aplicações e um dos principais fatores que determinam esta durabilidade é a adesão, principalmente se o revestimento ou substrato está sujeito à corrosão, ou seja, sob estas circunstâncias qualquer tendência para o filme para descascar do substrato pode ser agravada. Quando a aderência é baixa, a ação do atrito pode causar ruptura localizada na interface entre o revestimento e o substrato, levando a formação de bolhas ou mesmo fragmentação completa do revestimento.

Em geral, a adesão pode ser dividida nas seguintes categorias: i) Adesão interfacial: as forças adesivas são centradas em torno de uma interface estreita e bem definida, com mistura atômica mínima, tal como o ouro em sílica; ii) Adesão de interdifusão: O filme e o substrato se difundem um no outro sobre uma região interfacial mais ampla; iii) Adesão da camada intermediária: Isso ocorre quando a película do filme e o substrato estão separadas por uma ou mais camadas de material de composição química diferente, como no caso dos filmes depositados cuja superfície pode estar coberta com vários nanômetros de óxido; iv) Bloqueio mecânico: Isso ocorre, até certo ponto, sempre que a superfície do substrato não é

atômica e plana o que gera um certo grau de flutuação aleatória de forças adesivas.

4. – MATERIAL E MÉTODOS

4.1- Equipamentos

4.1.1- Potenciostato/galvanostato

As curvas potenciodinâmicas foram obtidas utilizando um potenciostato galvanostato AUTOLAB 800 mA e o controle cinético foi avaliado a partir de ensaios com eletrodo de disco rotatório a partir de um sistema rotatório EG&G modelo 636. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C). Foram obtidos eletrodepósitos de Cu/Sn e Cu/Sn/Ni (com e sem Hasp) nos modos voltamétrico, potenciostático e galvanostático.

As deposições voltamétricas foram realizadas sobre eletrodo de Pt, saindo do potencial de circuito aberto, indo até o potencial reverso em $E = -1,0$ V e retornando até que a densidade de corrente atingisse o zero. No modo potenciostático, também sobre substrato de Pt, os depósitos produzidos a partir de Cu/Sn foram produzidos em $-0,40$ V e $-0,80$ V e os produzidos a partir de Cu/Sn/Ni em $-0,40$ V, $-0,80$ V e $1,0$ V, todos com densidade de carga de $10,20$ C cm⁻². Já no modo galvanostático, os depósitos foram produzidos sobre aço 1010 em cinco diferentes correntes catódicas: 5, 10, 15, 20 e 35 mA.

A relação entre as densidades de corrente anódica e catódica foram calculadas a partir das curvas voltamétricas em triplicata.

4.1.2 - Microscópio Óptico

Utilizou-se um Microscópio Óptico Philips XL 30 para verificar as condições morfológicas dos filmes eletrodepositados.

4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos depósitos foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 (SEM-FEG) com potência de 20 keV.

4.1.4 - Difratorômetro de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidas a partir da difração de raios-X (XRD) realizadas com radiação Cu K α (1.5406 Å), utilizando goniômetro Rigaku Rotaflex RU200B X-ray, e modo de varredura de 0,02° por Segundo. Apenas nos depósitos de Pt a incidência rasante (de 2°) foi utilizada para minimizar a influência do substrato nos difratogramas.

4.1.5 - Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

Para análise da composição química dos filmes utilizou-se um equipamento EDX Oxford modelo eLX com detector de Si (Li) do tipo SEM e janela ultra fina de Be.

4.1.6 – pH-metro

Para auxiliar no estudo da química do banho utilizou-se um pH-metro micrional B 474

4.1.7 – Espectrofotômetro de absorção atômica

A análise das soluções alcalinas de deposição foi realizada por absorção atômica com chama e o aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Interlab – modelo AA 1275.

4.2 - Células Eletroquímicas e Eletrodos

4.2.1- Células Eletroquímicas

O processo de eletrodeposição bem como os ensaios de dissolução e corrosão foi realizado utilizando-se uma célula eletroquímica de vidro do tipo Methron com tampa de Teflon[®] para três eletrodos.

4.2.2- Eletrodos de Trabalho

Para investigar o processo de eletrodeposição, foi utilizado um eletrodo de disco de platina embutido em teflon[®] com 0,196 cm² de área geométrica, adaptável ao sistema de rotação, para verificação da reação de desprendimento de hidrogênio e dos processos catódicos e anódicos envolvidos no processo. De forma a avaliar o processo de corrosão, foi utilizado um eletrodo de disco de aço 1010, também embutido em teflon[®] com área geométrica de 0,700 cm². Os eletrodos foram lixados e limpos imediatamente antes de cada experimento.

4.2.3 - Eletrodo Auxiliar

Como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi utilizado uma placa de platina. Este, sempre foi posicionado pouco abaixo do eletrodo de trabalho e paralelo ao mesmo.

4.2.4 - Eletrodo de Referência

Todos os potenciais mencionados neste trabalho são referidos contra o eletrodo de Hg/Hg₂Cl₂/KCl 0,10 M, ou seja, $E = +0,334 \text{ V vs. ENH}$. Este eletrodo foi sempre utilizado dentro de uma camisa com 0,10 M de KCl, contendo em sua parte inferior um fio de Pt em vez da clássica placa de vidro sinterizada. Esta configuração de eletrodo evita a contaminação do eletrodo de referência pelas soluções de trabalho, bem como evitar a formação de um possível potencial de junção líquida.

4.3 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de padrão analítico. Água destilada e deionizada foi utilizada para o preparo de soluções e lavagem do material.

4.4 - Soluções

A concentração sais metálicos nos banhos de deposição foram fixados em 0,060 M de CuSO_4 , 0,14 M de SnCl_2 , 0,060 M de NiSO_4 , e 0,15 M de $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ (ácido aspártico). Para os banhos ácidos, houve a adição de 0,15 M de H_2SO_4 , levando a solução a um pH de 1,20. Dessa forma, a formação de complexos com o Cu e o Ni e também a hidrólise do Sn foram impedidas. Nesse valor de pH, o ácido aspártico esteve totalmente protonado, atuando, então, como um aditivo. Os banhos contendo os íons Cu^{2+} e Sn^{2+} na ausência e presença do aditivo foram nomeados, respectivamente, de Cu/Sn e Cu/Sn/Hasp. Analogamente, os banhos contendo os íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Ni^{2+} na ausência e presença do aditivo foram nomeados, respectivamente, de Cu/Sn/Ni e Cu/Sn/Ni/Hasp. O pH das soluções foram aferidas a partir de um pHmetro micronal B 474. Água deionizada e bidestilada foi utilizada na preparação das soluções bem como para lavagem dos materiais.

4.5 – Ensaio de Adesão

Os ensaios de adesão foram realizados a partir dos eletrodepósitos produzidos galvanostaticamente sobre aço 1010, pelo método da fita adesiva com corte em grade. Uma fita filamentosa poliest 880 (25mm X 50mm) foi utilizada nestes testes.

5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

5.1. - Técnicas Potenciométricas [49-51]

Os métodos potenciométricos baseiam-se na medida da diferença de potencial de uma célula eletroquímica, sem o consumo apreciável de corrente. São métodos utilizados para detectar o ponto final de titulações específicas (ácido-base, de complexação, etc.) ou para a determinação direta de um determinado constituinte em uma amostra, através da medida do potencial de um eletrodo íon-seletivo, aquele que é sensível exatamente ao íon em análise. A titulação potenciométrica é um método instrumental muito utilizado para a determinação da concentração das espécies químicas em solução e da estabilidade das mesmas frente à acidez do meio. Neste trabalho, foi utilizada a titulação ácido-base na qual as leituras do instrumento foram feitas em unidades de pH de forma a detectar o(s) ponto(s) de equivalência das soluções dos íons metálicos individualmente ou juntos em solução tanto na ausência quanto presença do ácido aspártico. A caracterização potenciométrica foi necessária de forma a se obter informações dos processos químicos envolvidos no sistema quando os íons metálicos estão juntos em solução e também sobre a estabilidade dos mesmos em função do pH.

5.2. - Técnicas eletroanalíticas [43, 44, 49-51]

Estes métodos são baseados na investigação de fenômenos que ocorrem tanto na interface eletrodo/solução quanto na solução como um todo. Os métodos de estudo da interface são divididos em estáticos, os quais envolvem medidas potenciométricas, e dinâmicos. Os métodos dinâmicos podem ocorrer com controle de potencial (potenciostático ou potenciodinâmico), onde se verifica a variação da corrente em função do tempo, e também com corrente constante (galvanostáticos).

5.2.1. - Métodos potenciostáticos

O método potenciostático ou cronoamperométrico consiste na aplicação de degraus de potencial ao eletrodo de trabalho, partindo de um potencial

inicial onde não ocorra nenhuma reação até um potencial final, de forma a abranger as reações de oxirredução de interesse. Na eletrodeposição de ligas, o potencial final está relacionado à formação de fases dos metais individuais ou da liga metálica sobre o substrato por meio de processos de nucleação e crescimento de núcleos. Essa técnica, portanto, permite reconhecer os processos de formação e crescimento das fases presentes na liga.

5.2.2. - Métodos potenciodinâmicos

Os métodos potenciodinâmicos baseiam-se na medida da corrente em função do potencial aplicado, como a voltametria cíclica, onde a variação do potencial é linear com o tempo.

A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada e útil na investigação desde processos interfaciais de eletrodo, como as reações de oxirredução ou também adsorptivas, sendo possível determinar o potencial de oxidação ou redução das espécies eletroativas, avaliar a reversibilidade do processo e também parâmetros cinéticos, verificação dos fenômenos de nucleação, sendo que para esse propósito realizam-se varreduras com diferentes potenciais de corte (onde a varredura é invertida), a chamada varredura reversa.

5.3. - Técnicas espectrométricas [51-53]

O conjunto de técnicas que levam em consideração as interações entre radiação e matéria são denominadas de técnicas espectrométricas, onde o uso de diferentes tipos de radiação eletromagnética é utilizado de forma a se analisar a composição química de determinada matéria.

5.3.1. - Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX)

A espectrometria de difração de raios-X baseia-se no fenômeno de difração, isto é, o espalhamento elástico de radiação por um arranjo periódico de

átomos, como aqueles encontrado em amostras cristalinas, resultando na interferência construtiva que depende da direção de propagação da onda. Esta técnica é de fundamental importância para os estudos de eletrodeposição, pois por meio desta é possível determinar a estrutura cristalina dos filmes eletrodepositados e verificar a ocorrência da formação de ligas e fases. Além disso, pode indicar a presença de impurezas incorporadas ao depósito, que pode se tornar amorfo.

5.3.2. - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada no estudo de superfícies e pode atingir resolução de 3nm com grande profundidade de foco, sendo mais vantajoso que o microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional. Este método baseia-se na varredura de uma superfície sólida com um feixe de elétrons de alta energia, o qual produz vários tipos de sinais, incluindo elétrons espalhados, secundários, Auger, entre outros. No MEV a imagem é obtida por meio de elétrons secundários, que possuem baixa energia (menos que 50 eV) e formados pela excitação de elétrons da banda de condução fracamente ligados ao núcleo. A produção de elétrons secundários somente ocorre em superfícies com espessura entre 50 – 500 Å.

É uma ferramenta muito útil no estudo dos eletrodepósitos metálicos, onde a morfologia dos mesmos pode ser analisada e com isso, ter idéia dos processos de nucleação e crescimento do depósito metálico, Além disso, pode-se averiguar o grau de recobrimento do substrato e se há formação de trincas ou defeitos.

5.3.3. - Microscopia Eletrônica de Dispersão de Raios-X (EDX)

Semelhantemente ao MEV, a microscopia eletrônica de dispersão de raios-X (EDX) segue os mesmos princípios, porém, utiliza-se da radiação de raios-X

para identificar os constituintes da amostra, possibilitando a análise da composição química da mesma.

O EDX é realizado pela medida da distribuição de energia e intensidade do sinal de raios-X gerado pelo feixe de elétrons incidentes. O elétron de uma camada interna de um átomo é arrancado pelo feixe de elétrons de alta energia (feixe primário). O átomo então volta ao seu estado fundamental pela movimentação de um elétron do nível mais externo para a camada interna. Nesse processo um fóton é emitido, gerando um espectro de raios-X, o qual é característico para cada elemento. Vale ressaltar que o EDS é um método tipicamente não quantitativo para elementos leves, como o oxigênio, por exemplo. No entanto, a análise qualitativa do elemento oxigênio nos eletrodepósitos pode sugerir a presença de óxidos ou hidróxidos nos filmes, possivelmente formados ao ar.

5.3.4. - Absorção atômica com Chama (FAAS) [49]

Cada elemento possui um número específico de elétrons associados com seu núcleo. A configuração mais estável de um átomo (estado fundamental) representa a forma como este é comumente encontrado no estado gasoso. Se uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável (estado excitado). Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o estado fundamental, liberando a energia absorvida sob a forma de luz. Esses dois processos (absorção e emissão de luz) são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de absorção atômica e emissão atômica, respectivamente. Átomos no estado fundamental são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos, o que torna esta técnica de grande importância, aliado ao EDX e DRX, auxiliando na

detecção de elementos metálicos, bem como impurezas, não quantificados pelas outras técnicas.

5.4. – Ensaio de corrosão em meio aquoso [43, 47, 53]

A avaliação da resistência à corrosão dos filmes de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni eletrodepositados galvanostaticamente sobre aço 1010 foi realizada em meio ácido, pH de aprox. 6,5 em meio a NaCl 0,60 M preparado a partir do sal cristalizado em água destilada e deionizada através de curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas a 25°C. A amostra era imersa na solução até que o potencial de circuito aberto (E_{ca}) se estabilizasse (aprox. 1000 segundos) e quando a corrente resultante era praticamente constante era dado início a varredura de potenciais de - 20mV à + 20mV ao redor do E_{ca} a uma velocidade de 1 mV/s. A determinação dos parâmetros de corrosão foram determinados através do programa GPES da Autolab. Foram realizadas 5 réplicas de cada amostra.

Além dos parâmetros de corrosão, varreduras de potenciais de -200 mV à + 200 mV ao redor do E_{ca} , também a uma velocidade de 1 mV/s, foi realizada de forma a investigar os ramos catódicos e anódicos pelo método da extrapolação de tafel.

5.5. - Adesão dos eletrodepósitos

Ensaio de aderência foram realizados para avaliar a adesão dos eletrodepósitos ao substrato de aço 1010. No entanto, não existe um ensaio de aderência normatizado para filmes eletrodepositados. Desta forma, optou-se por adotar um ensaio de aderência normatizado indicado para sistemas de pintura, a NBR 11003 [54], a qual avalia a aderência sobre substratos metálicos de uma ou mais camadas de tintas. Com isso, pode-se representar de forma mais correta as condições sofridas pela superfície externa dos eletrodepósitos. Como o objetivo dos ensaios foi comparar os depósitos produzidos nas diversas condições, a utilização de uma norma alternativa é útil para os propósitos deste trabalho.

De acordo com a norma, para se determinar a aderência dos recobrimentos podem-se utilizar dois métodos distintos: o método A (corte em x) e/ou método B (corte em grade). Para realização do ensaio de aderência dos corpos de prova citados neste trabalho utilizou-se o método B, corte em grade. A superfície eletrodepositada é submetida a um sistema de cortes retangulares entrecruzados com distâncias determinadas e que penetrem até o substrato. A fita adesiva é então colada de forma a se evitar bolhas e, após alguns minutos, retirada puxando-a firme e continuamente com velocidade constante. O sentido de deslocamento deve ser perpendicular ao corpo de prova. Logo após, examinam-se visualmente as bordas dos cortes soltos ou descolados, avaliando-se em comparação com a tabela de classificação dos resultados da norma NBR 11003.

6. - Resultados e Discussão

6.1. - A composição das soluções contendo ácido aspártico em função do pH

O ácido aspártico, de fórmula molecular $C_4H_7NO_4$, apresenta três hidrogênios ionizáveis como mostra o esquema a seguir com os respectivos valores de pK_a :

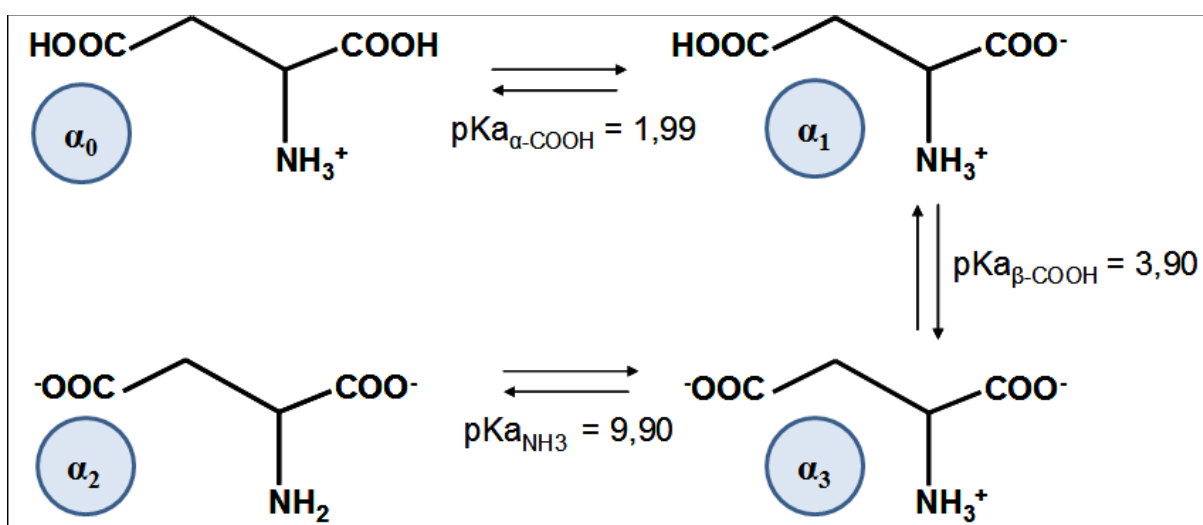


FIGURA 6.1. Distribuição de espécies do ácido aspártico frente ao pH.

De acordo com a distribuição de espécies mostrada na Fig. 6.1, em solução aquosa o ácido aspártico (Asp) pode estar dissociado em quatro diferentes formas, em função da acidez do meio. O grau de dissociação (α) é dado em função do pH. O gráfico de distribuição de espécies é útil na visualização da variação da concentração das diversas espécies que ocorrem em uma titulação de um ácido com uma base. Considerando a concentração molar total de Asp em solução, não complexado (c_T), ao longo da variação do pH o valor de α_0 para o ácido livre α_0 pode ser definido como:

$$\alpha_0 = [H_3Asp]/c_T$$

EQ. 6.1

Em que

$$[c_T] = [H_3Asp^+] + [H_2Asp^-] + [HAsp^-] + [Asp^{2-}] \quad \text{EQ. 6.2}$$

Os valores de α para as demais espécies são dados por similaridade:

$$\alpha_1 = [H_2Asp^-] / c_T \quad \text{EQ. 6.3}$$

$$\alpha_2 = [HAsp^-] / c_T \quad \text{EQ. 6.4}$$

$$\alpha_3 = [Asp^{2-}] / c_T \quad \text{EQ. 6.5}$$

E, portanto, a soma dos valores de alfa para o sistema deve ser igual à unidade:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 \quad \text{EQ. 6.6}$$

Os valores de alfa para o sistema contendo ácido aspártico são expressos em termos de $[H_3O^+]$, K_{a1} , K_{a2} , e K_{a3} , ou seja, são independentes de c_T . Para obter as expressões com os valores de alfa, as expressões das constantes de dissociação parciais K_1 , K_2 e K_3 e a constante de dissociação global K_a foram calculadas e rearranjadas:

$$K_1 = \frac{[H_2Asp^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_3Asp^+]} \quad [H_3Asp^+] = \frac{[H_2Asp^-][H_3O^+]}{[K_{a1}]} \quad \text{EQ. 6.7}$$

$$K_2 = \frac{[H_1Asp^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2Asp^-]} \quad [H_2Asp^-] = \frac{[H_1Asp^-][H_3O^+]}{[K_{a2}]}$$

EQ. 6.8

$$K_3 = \frac{[AA^{3-}] \cdot [H_3O^+]^3}{[H_1AA^{2-}]} \quad [H_1AA^{2-}] = \frac{[AA^{3-}][H_3O^+]^3}{[K_{a3}]}$$

EQ. 6.9

$$K_{\alpha} = \frac{[Asp^{2-}] \cdot [H_3O^+]^3}{[H_3Asp^+]} \quad [H_3Asp^+] = \frac{[Asp^{2-}][H_3O^+]^3}{[K_{a1}K_{a2}K_{a3}]}$$

EQ. 6.10

Substituindo as EQ. 6.7 e 6.10 rearranjadas na EQ. 6.2 temos:

$$C_T = \frac{\frac{[Asp^{2-}][H_3O^+]^3}{[K_{a1}K_{a2}K_{a3}]} + \frac{[Asp^{2-}][H_3O^+]^2}{[K_{a2}K_{a3}]} + \frac{[Asp^{2-}][H_3O^+]^1}{[K_3]} + [Asp^{2-}]}{[Asp^{2-}]}$$

EQ. 6.11

$$C_T = \frac{[H_3O^+]^3}{[K_{a1}K_{a2}K_{a3}]} + \frac{[H_3O^+]^2}{[K_{a2}K_{a3}]} + \frac{[H_3O^+]^1}{[K_{a3}]} + 1$$

EQ. 6.12

De acordo com a EQ. 6.12, pode-se confirmar que as formas dissociadas do ácido aspártico independem da concentração molar adicionada em solução, e são apenas dependentes da acidez do meio. Com base nisto, o gráfico de distribuição das espécies foi calculado, como mostra a Figura 6.2.

A acidez da solução contendo ácido aspártico foi um fator muito importante na preparação das soluções de deposição visto que, experimentalmente, ao adicionar a massa de Asp em água, o valor de pH obtido foi 2,99, exatamente o

seu ponto isoelétrico. Um aminoácido, a determinado valor de pH em que suas moléculas se apresentem sob a forma dipolar (zwitterion) na qual a carga da molécula é nula, apresenta solubilidade mínima e este é o chamado ponto isoelétrico do aminoácido [1]. No caso do ácido aspártico esta espécie é a α_1 a qual se apresentou na forma de um precipitado branco em solução.

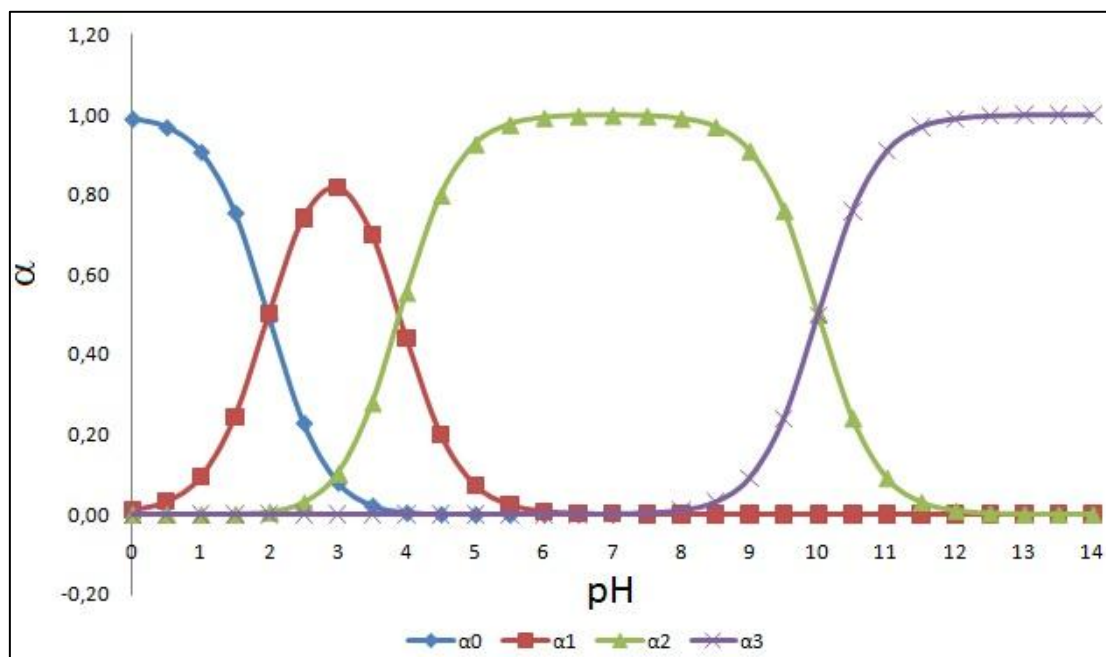


FIGURA 6.2. Gráfico de distribuição das espécies do ácido aspártico em função do pH.

Observando o gráfico de distribuição das espécies pode-se notar que a fração do Asp na forma insolúvel ocorre desde $\text{pH} = 0$. De forma a minimizar a concentração da espécie α_1 , insolúvel, a adição de H_2SO_4 foi necessária, levando a protonação do Asp (Hasp). Observou-se que a solução tornou-se límpida já em $\text{pH} \sim 1,60$, visto que neste pH a presença da espécie insolúvel foi menor que 10% (Fig. 7.1 \Rightarrow).

Sendo assim, de forma a se obter uma solução límpida contendo 0,15 M de Asp, a acidificação com 0,15 M de H_2SO_4 foi necessária, de forma que o sistema assumisse um novo estado de equilíbrio (forma α_0), e assim minimizando a concentração da espécie insolúvel α_1 . A titulação potenciométrica da solução de

ácido aspártico 0,15 M não acidificada e acidificada e com ácido sulfúrico frente à adição de NaOH pode ser vista na (ver capítulo - Titulações Potenciométricas).

Analisando as constantes de formação, verifica-se que o Asp pode formar complexos com o Cu^{2+} e o Ni^{2+} , e o grau de complexação também é dependente da acidez do meio. Além do ácido aspártico a hidroxila também atua como complexante destes metais e, neste caso, pode formar complexos também com o Sn^{2+} . Sendo assim, o estudo potenciométrico foi de grande importância para estabelecer a acidez ideal das soluções de deposição.

6.1.1. - Sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$

O íon Cu^{2+} , na presença de Asp^{2-} e dependendo da alcalinidade, pode formar as seguintes espécies em solução: $[\text{CuAsp}]^+$ ($\beta=3,71 \times 10^8$), $\text{Cu}(\text{Asp})_2$ ($\beta=2,24 \times 10^{15}$), $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ ($\beta=3,16 \times 10^5$), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\beta=1,00 \times 10^{10}$), $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ ($\beta=3,98 \times 10^{13}$) e $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\beta=3,16 \times 10^{16}$). Dentre as diversas espécies formadas em função do pH, as principais são mostradas no diagrama de distribuição de espécies, abaixo (Fig. 6.3).

A partir da Fig. 6.3 é possível observar que a espécie $[\text{CuAsp}]^+$ inicia sua formação em pH aproximadamente 2,0 e em valor de pH > 3,8 diminui a sua concentração devido a existência de outra espécie em equilíbrio, mais estável, ou seja, ocorre o início da formação de $\text{Cu}(\text{Asp})_2$. Esta espécie se mantém em equilíbrio até aproximadamente pH = 12,5 onde, por sua vez, sua concentração diminui dando origem a formação de $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, solúvel.

Além das espécies solúveis representadas no diagrama, espécies insolúveis também podem ser formadas. Neste caso, com o aumento da alcalinidade da solução haverá a formação de Cu_2O , $K_{ps} = 4 \times 10^{-30}$. Sendo assim, sendo a concentração de cobre muito alta, ao atingir o valor de sua solubilidade molar, $4,5 \times 10^{-8}$ M, o restante precipitaria. Essa situação foi atingida em pH próximo a 6,65 (Ver titulações potenciométricas). Entretanto, espécies mais estáveis são formadas com o excesso de íons OH^- , como mostra do diagrama (Fig. 6.3).

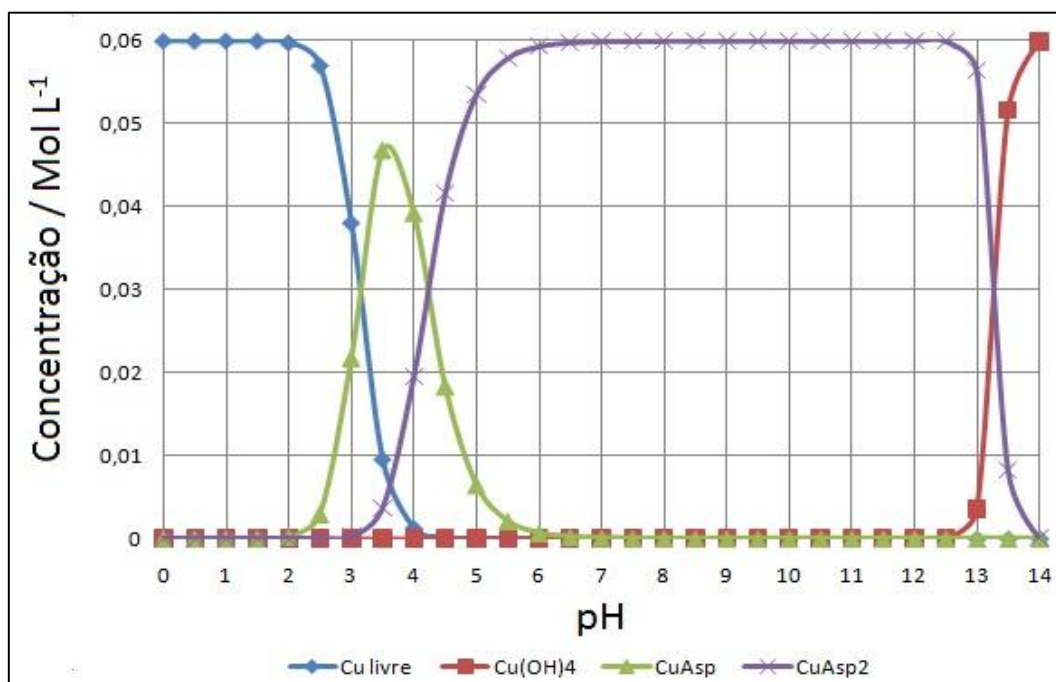


FIGURA 6.3. Gráfico de distribuição das espécies do sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$ em função do pH.

Pode-se concluir desses resultados que, para soluções ácidas de deposição, o pH ideal deve ser menor que 2,0 para que o ácido aspártico atue como aditivo na solução contendo Cu^{2+} . Para banhos alcalinos, em pH aproximadamente 10,0 a solução apresentou-se límpida devido à formação de espécies solúveis como $\text{Cu}(\text{Asp})_2$ (ver capítulo - Titulações Potenciométricas).

6.1.2. - Sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$

O íon Ni^{2+} , na presença de ácido aspártico e dependendo da alcalinidade, também pode formar diversas espécies em solução, tais como: $\text{Ni}(\text{Asp})_2$ ($\beta=2,51 \times 10^{12}$), $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ ($\beta=1,26 \times 10^4$), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($\beta=1,00 \times 10^{10}$) e $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$ ($\beta=1,00 \times 10^{13}$). O gráfico de distribuição destas espécies é mostrado na Figura 6.4.

Analisando a Fig. 6.4, é possível observar que a espécie Ni(Asp)_2 iniciou sua formação em $\text{pH} = 4,0$, aproximadamente, mantendo-se em equilíbrio até atingir valores de pH próximos a $12,5$. Neste pH , o Níquel poderia formar a espécie insolúvel Ni(OH)_2 ($K_{ps} = 5,5 \times 10^{-16}$), resultando em uma baixa solubilidade molar de Ni^{2+} de aproximadamente $8,19 \times 10^{-6}$ M. De acordo com os cálculos de solubilidade molar, esse valor seria atingido em pH maior que $12,0$, onde sua concentração diminuiu para dar origem a uma pequena quantidade de Ni(OH)_3 .

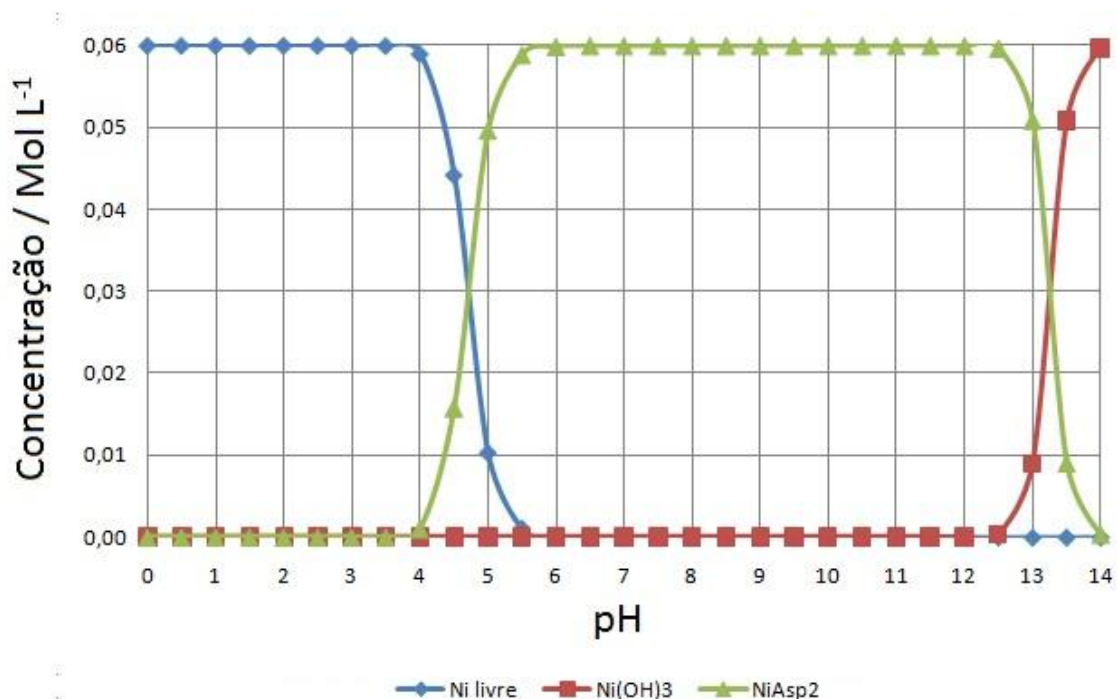


FIGURA 6.4. Gráfico de distribuição das espécies do sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$ em função do pH .

Destes resultados pode-se concluir que para o sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Asp}^{2-}$, soluções límpidas de deposição poderiam ser preparadas em um grande intervalo de pH , ou seja, $\text{pH} < 12,0$ onde, a partir desta alcalinidade, espécies insolúveis seriam formadas. Vale ressaltar que em soluções acidez até $3,5$ o ácido aspártico atuaria como aditivo visto que o mesmo estaria totalmente protonado (Hasp) e, em valores de pH entre $3,5$ e $12,5$ funcionaria como um complexante dos íons Ni^{2+} .

6.1.3. - Sistema $\text{Sn}^{2+}/\text{OH}^-$

O íon Sn^{2+} , até onde a literatura reporta, não é complexado pelo ácido aspártico. Sendo assim, as espécies que podem ser formadas em função do pH da solução são provenientes da hidrólise do íon estanho. São elas: $[\text{Sn}(\text{OH})]^+$ ($\beta=1,26 \times 10^4$), $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ($\beta=1,00 \times 10^{10}$) e $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ ($\beta=1,00 \times 10^{13}$). O diagrama de distribuição destas espécies é mostrado na Fig. 6.5.

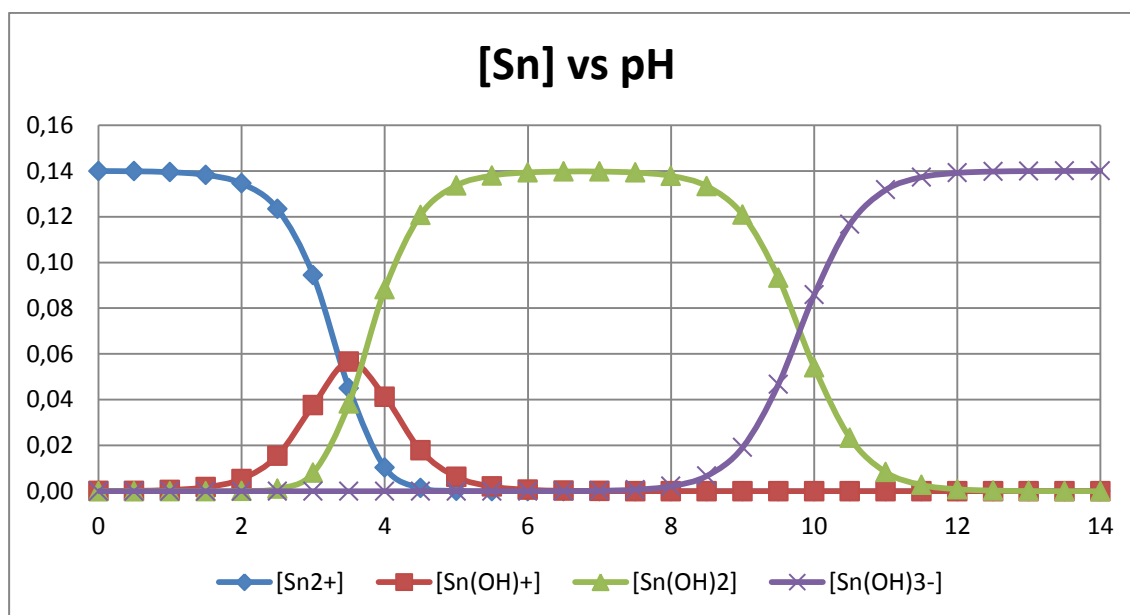


FIGURA 6.5. Diagrama de distribuição das espécies do sistema $\text{Sn}^{2+}/\text{OH}^-$ em função do pH.

Analisando o gráfico de distribuição de espécies para o sistema contendo Sn^{2+} (Fig. 6.5), é possível observar que várias espécies resultantes dos produtos de hidrólise são formadas a partir de valores de pH ~ 1,50. Dessa forma, para soluções ácidas de deposição o pH deve ser menor que 1,50 para evitar a hidrólise do Sn^{2+} e conseqüente a formação de espécies insolúveis na solução. No caso dos banhos alcalinos, o Sn^{2+} é estabilizado pela formação do estanato em excesso de íons OH^- .

6.2 - Titulações Potenciométricas das Soluções Ácidas

De forma a investigar o intervalo de pH em que as soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ se mantivessem límpidas, ou seja, sem a formação de precipitado, titulações potenciométricas foram realizadas. Primeiramente, estudou-se a solução contendo apenas ácido aspártico, seguido dos íons metálicos individualmente e finalmente, das soluções contendo $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, na presença e ausência do ácido aspártico.

6.2.1 - Solução de Ácido Aspártico na Ausência dos Íons Metálicos.

A titulação potenciométrica da solução contendo ácido aspártico (Asp), na ausência dos íons metálicos foi necessário para investigar o comportamento do aditivo frente a alcalinidade da solução. A literatura reporta que o Asp em sua forma neutra é insolúvel em água [8] e, portanto, a acidificação do meio com H_2SO_4 foi necessária de forma a obter um novo estado de equilíbrio, ou seja, levando o aditivo à sua forma totalmente protonada, a qual é solúvel. Dessa forma, duas soluções de ácido aspártico 0,150 M foram preparadas, em balão volumétrico de 50 mL. A primeira delas, apenas dissolvendo a massa de Asp em água bidestilada e deionizada. À segunda solução, foi H_2SO_4 . Ambas as soluções foram tituladas com NaOH 0,960 M.

O pH da solução contendo apenas ácido aspártico 0,150 M ($7,50 \times 10^{-3}$ mol) foi 2,92 e neste valor de acidez o Asp não se solubilizou totalmente em água. De acordo com a literatura, neste valor de acidez o ácido aspártico forma uma espécie insolúvel, α_1 , como mostra o gráfico de distribuição de espécies em função do pH na Fig. 6.2. Considerando as espécies formadas em solução, no pH original, tem-se:

Forma α_0 : $5,99 \times 10^{-4}$ mol de Asp^+

Forma α_1 : $6,13 \times 10^{-3}$ mol de Asp

Forma α_2 : $7,72 \times 10^{-4}$ mol de Asp^-

Sendo assim, na titulação potenciométrica:

Forma α_0 – Seria neutralizada pelo NaOH na proporção 1:3, já que esta molécula estaria totalmente protonada.

Forma α_1 – Seria neutralizada pelo NaOH na proporção 1:2, visto que esta forma apresenta dois hidrogênios ionizáveis.

Forma α_2 – Seria neutralizado pelo NaOH na proporção 1:1, visto que esta forma apresenta apenas um hidrogênio ionizável.

Portanto, teoricamente, seria necessário $1,46 \times 10^{-2}$ mol de NaOH para neutralizar todo o Asp em solução, ou seja, 15,20 mL. Este valor teórico foi muito próximo do valor experimental obtido (15,27 mL), como mostram as Figs. 6.6(a)-(c).

A Fig. 6.6(a) mostra a curva da titulação potenciométrica de 0,150 M de Asp. As Fig. 6.6(b) e 6.6(c) mostram a segunda derivada dos dois pontos de inflexão encontrados, 7,64 mL e 15,27 mL, respectivamente, referentes à neutralização dos grupos carboxílicos do ácido aspártico.

A literatura reporta que o Asp em sua forma neutra é insolúvel em água [8], portanto, sua acidificação com H_2SO_4 foi necessária de forma a deslocar o equilíbrio das espécies em solução levando-as à forma totalmente protonada (α_0) a qual é solúvel.

Experimentalmente, foi verificado que ao acidificar a solução todo o precipitado foi dissolvido e a solução apresentou-se límpida. Neste caso, para a titulação da solução acidificada, foi adicionado 8,00 mL de H_2SO_4 0,861 M ($6,89 \times 10^{-3}$ mol) resultando em $pH = 1,18$.

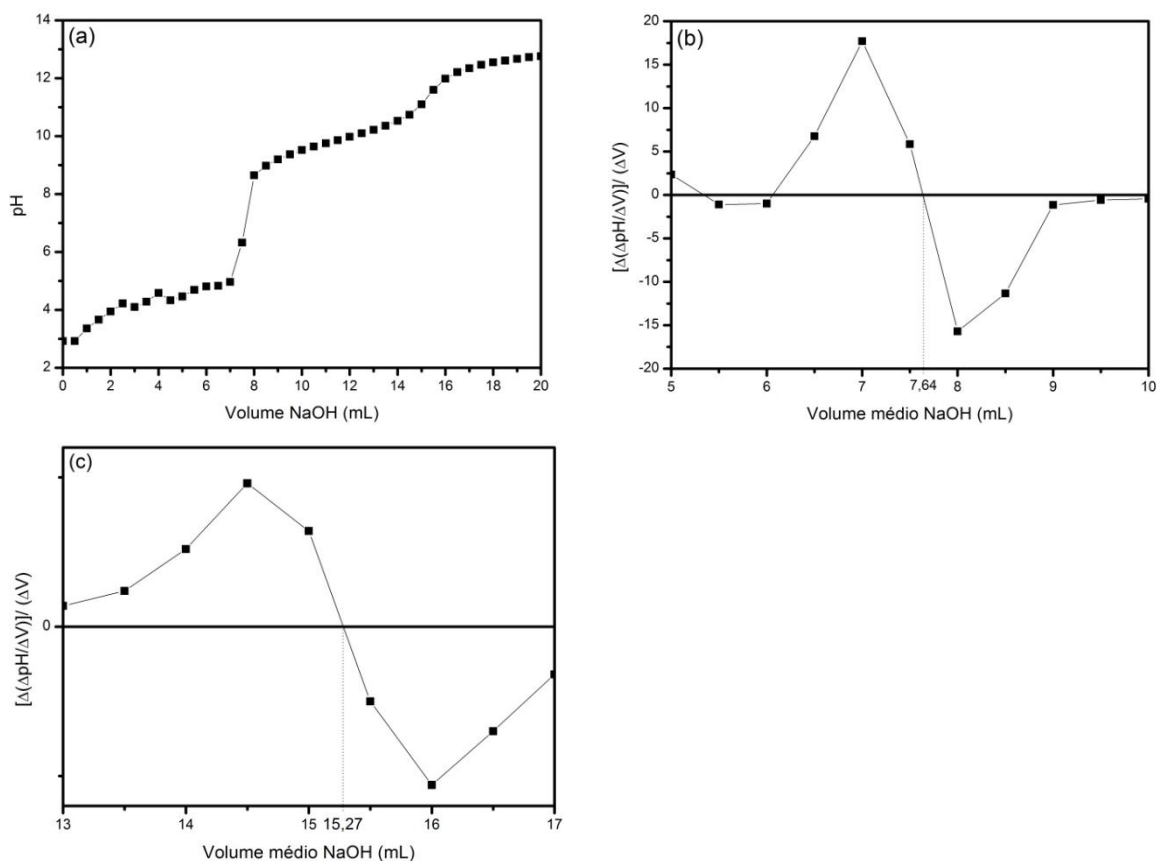


FIGURA 6.6. (a) Curva da titulação potenciométrica de 0,150 M de ácido aspártico não acidificado, com NaOH 0,960 M; Segunda derivada da curva de titulação, primeiro (b) e segundo (c) ponto de inflexão.

De acordo com o gráfico de distribuição de espécies do ácido aspártico, em pH 1,18 o número de mols de cada espécie em solução pode ser calculado:

$\alpha_0 - 6,49 \times 10^{-3}$ mol. Esta espécie reage na proporção 1:3 com o NaOH, isto significou um volume gasto de 20,28 mL da base.

$\alpha_1 - 1,00 \times 10^{-3}$ mol. Esta espécie reage na proporção 1:2 com o NaOH, isto significou um volume gasto de 2,08 mL da base.

$\alpha_2 - 1,91 \times 10^{-6}$ mol. Esta espécie reage na proporção 1:1 com o NaOH, isto significou um volume gasto de $1,99 \times 10^{-3}$ mL da base.

Então, teoricamente, em pH = 1,18, seriam gastos 22,36 mL de base para levar todas as α_0 , α_1 e α_2 , para a forma totalmente desprotonada, α_3 .

A curva da titulação potenciométrica da solução de ácido aspártico acidificado é mostrada na Fig. 6.7 e pode-se observar que o valor do primeiro ponto de inflexão obtido, em 21,93 mL (Fig. 6.7(b)), foi muito próximo ao valor teórico calculado.

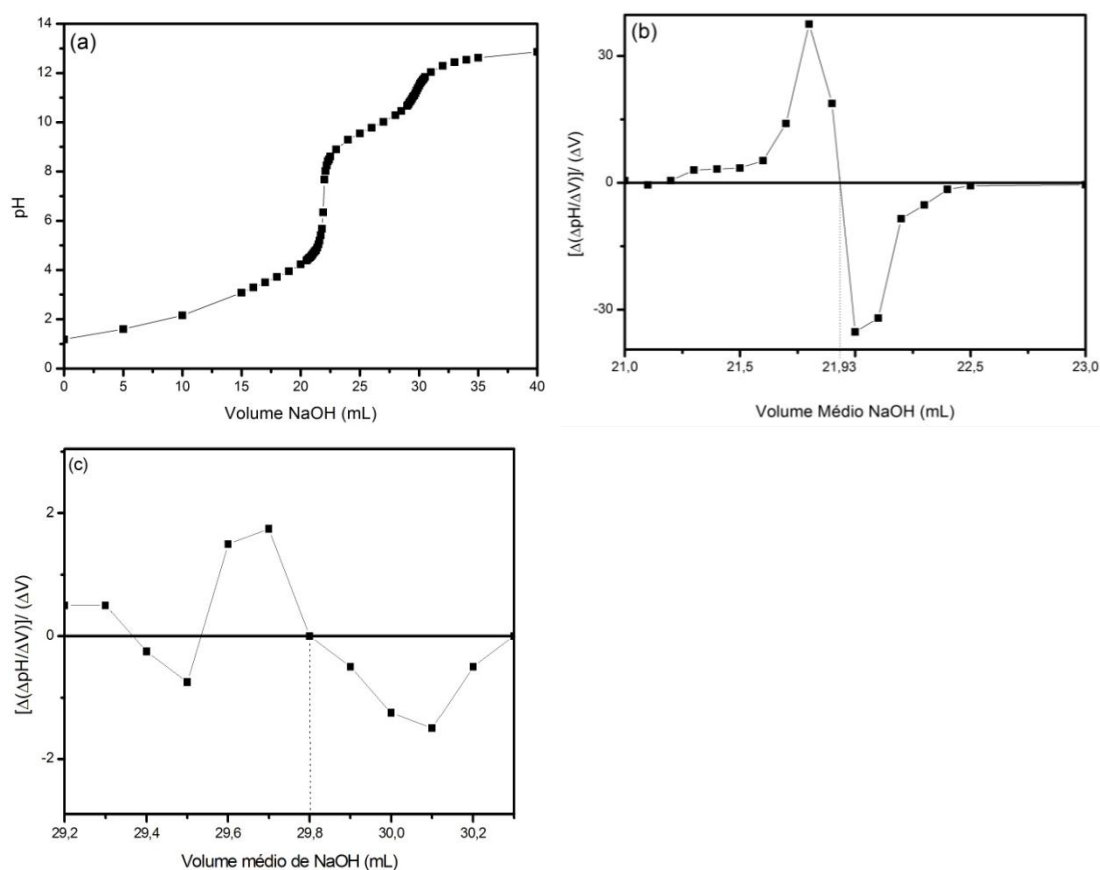


FIGURA 6.7. (a) Curva da titulação potenciométrica de 0,15 M de ácido aspártico + H_2SO_4 0,14 M, com NaOH 0,960 M; (b) e (c) Segunda derivada da curva de titulação, primeiro e segundo ponto de inflexão, respectivamente.

Além disso, foi calculada também a quantidade de base necessária para neutralizar todo o H_2SO_4 livre em solução. Para isso, primeiramente, foi necessário calcular a quantidade, em mols, de ácido sulfúrico que reagiu com o Asp. Esse cálculo foi realizado levando em consideração a quantidade em mols de cada espécie em $\text{pH} = 2,98$ (original) e $\text{pH} = 1,18$ (após acidificação), ou seja, o número de mols de ácido que foram consumidos pela protonação de cada fração do ácido aspártico.

Foi encontrado que 3,87 mL do ácido sulfúrico ($3,33 \times 10^{-3}$ mol) foram gastos para protonar as espécies do Asp (Hasp). Sendo assim, em solução,

restariam $3,55 \times 10^{-3}$ mol de ácido sulfúrico livre. Os cálculos teóricos mostraram que para neutralização do H_2SO_4 livre seriam gastos 6,94 mL de base.

Sendo assim, o primeiro ponto de equivalência foi referente à neutralização do ácido sulfúrico livre juntamente com a neutralização parcial do ácido aspártico (H_2Asp à HAsp^-) resultando em 22,86 mL e o segundo, em 29,30 mL, referente a neutralização total do ácido aspártico (HAsp^- à Asp^{2-}). Isso mostra que os pontos de equivalência foram muito próximos dos valores teóricos calculados (Figs. 6.7(b) e 6.7(c), respectivamente).

6.2.2 - Solução de Cu^{2+} Contendo Ácido Aspártico.

A solução de Cu^{2+} 0,060 M na presença de ácido aspártico 0,15 M acidificado apresentou $\text{pH} = 1,20$. Durante o processo de titulação observou-se que a solução foi inicialmente límpida e de coloração azul claro. A coloração da solução gradualmente foi se tornando mais intensa a partir de $\text{pH} = 1,48$ e com o aumento da alcalinidade tornou-se azul intenso em $\text{pH} \sim 2,72$, sugerindo que já nesta acidez a complexação do Cu pelo Asp já estaria ocorrendo. Uma grande quantidade de precipitado de coloração branca foi formado em $\text{pH} = 3,37$, o qual só foi desfeito quando pH atingiu aproximadamente 5,84, tornando a solução praticamente límpida e de coloração azul intenso. A solução permaneceu límpida até $\text{pH} \sim 12,44$ quando novamente um precipitado de coloração branca foi formado, devido a formação de hidróxidos de cobre, como sugere o gráfico de distribuição das espécies deste metal (Fig. 6.3), o que tornou a solução turva.

A Fig. 6.8 mostra a curva de titulação potenciométrica e a segunda derivada da curva de titulação (Fig. 6.8(b)) de CuSO_4 0,060 M + Asp 0,15 M + H_2SO_4 0,14 M, com NaOH 0,960 M.

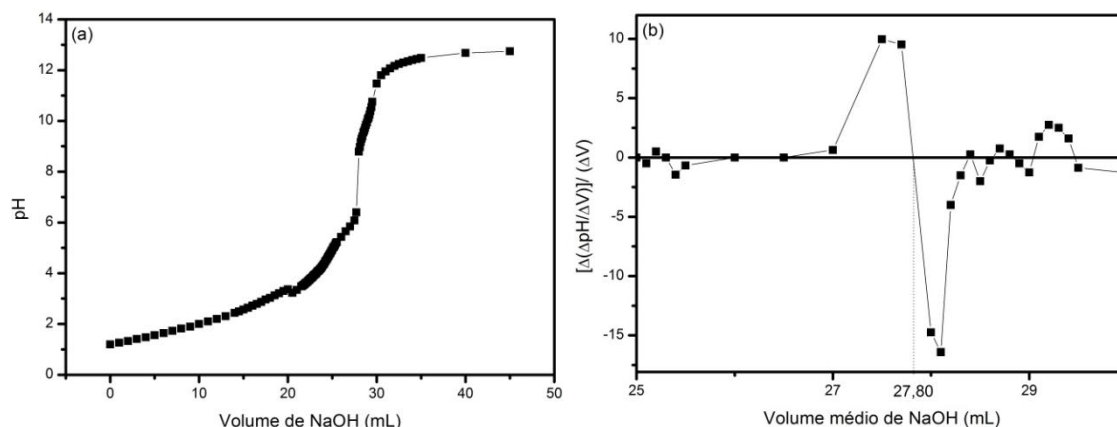


FIGURA 6.8. (a) Curva da titulação potenciométrica de CuSO_4 0,060 M + 0,15 M de ácido aspártico + H_2SO_4 0,14 M, com NaOH 0,960 M; (b) Segunda derivada da curva de titulação.

A partir do gráfico de distribuição das espécies do sistema Cu/Asp (Fig. 6.3), no pH onde verificou-se a inflexão da curva de titulação, mostrada pelo cálculo da segunda derivada (Fig. 6.8(b)), temos que a inflexão da curva em 27,80 mL foi devido a formação do complexo $\text{Cu}(\text{Asp})_2$.

Pode-se sugerir o ponto de inflexão da curva devido a formação de $\text{Cu}(\text{asp})_2$ pois, como já visto anteriormente, os cálculos teóricos mostraram que para neutralização do H_2SO_4 livre seriam gastos 6,94 mL de base. Então, o volume de base teórico no ponto de equivalência deveria satisfazer a relação $[\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{SO}_4] = 2$.

Também, o gráfico de distribuição de espécies (Fig. 6.3) sugere que o complexo já começa a ser formado a partir de pH ~ 2,00. Dessa forma, o volume, teórico, de base no ponto de equivalência deveria também satisfazer a relação $[\text{OH}^-] / [\text{Cu}(\text{asp})_2] = 6$.

Então, os cálculos mostraram que o volume teórico no ponto de equivalência seria de aproximadamente 27,00 mL de base, corroborando o valor de 27,80 mL, obtido experimentalmente. Obviamente, distorções entre o valor teórico e o experimental foram esperados, devido a formação de espécies insolúveis em algumas faixas de pH, levando a pequenos desvios entre os valores teóricos e experimentais.

6.2.3 - Solução de Ni²⁺ Contendo Ácido Aspártico.

A solução contendo 0,060 M de NiSO₄, Asp 0,15 M e H₂SO₄ 0,14 M foi preparada dissolvendo-se a massa de ácido aspártico em solução contendo H₂SO₄ 0,14 M, seguido pela dissolução da massa do sal de Níquel e logo em seguida completado o volume para 50,00 mL em balão volumétrico. O pH inicial da solução foi de 1,20 e a solução apresentou coloração esverdeada. Também, a solução manteve-se límpida ao longo de toda a titulação potenciométrica (Fig. 6.9) e quando o pH atingiu valores mais alcalinos a coloração da solução tornou-se azulada.

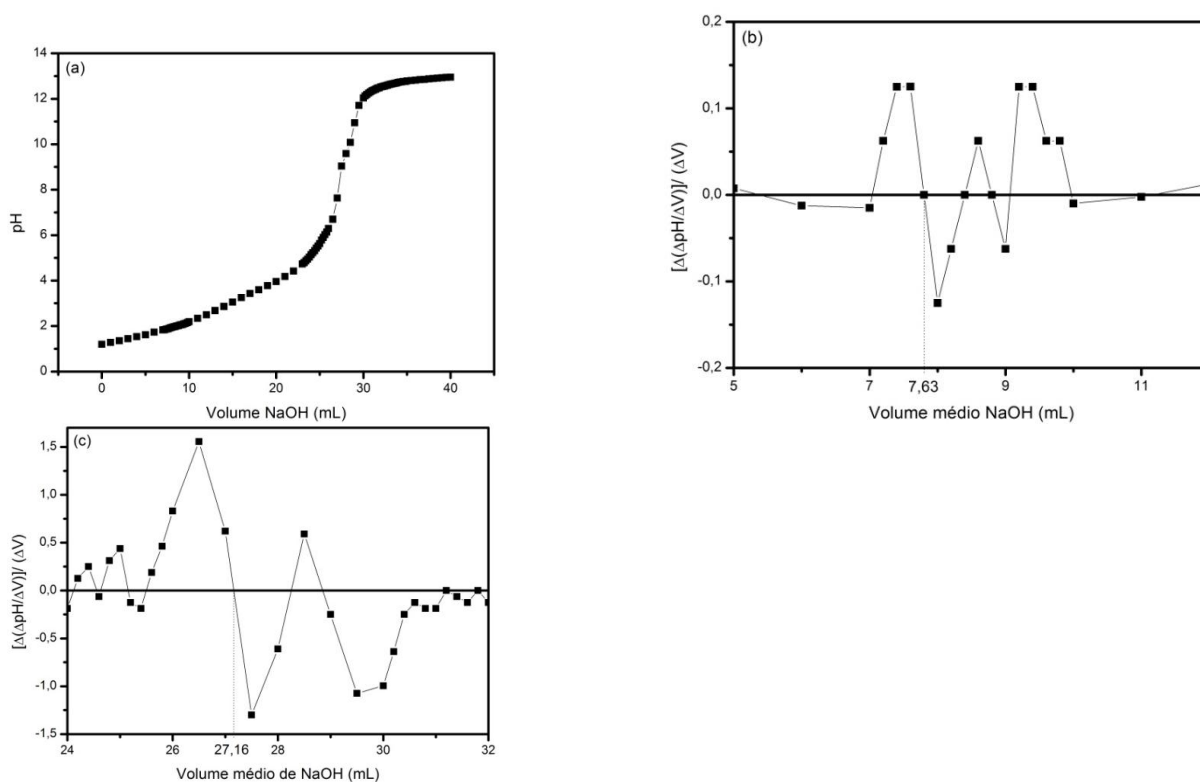


FIGURA 6.9. (a) Curva da titulação potenciométrica de NiSO₄ 0,060 M + 0,15 M de ácido aspártico + H₂SO₄ 0,14M, com NaOH 0,923 M; (b) e (c) Segunda derivada da curva de titulação, primeiro e segundo ponto de inflexão, respectivamente.

A Fig. 6.9 mostra a curva de titulação para a solução de Ni²⁺ na presença do Asp e ácido sulfúrico (Fig. 6.9(a)). Através da segunda derivada da curva de titulação pode-se notar que houve a formação de dois pontos de inflexão mais acentuados da curva, em 7,80 mL (Fig. 6.9(b)) e 27,16 mL (Fig. 6.9(c)) devido

a neutralização do ácido sulfúrico livre e formação de $\text{Ni}(\text{asp})_2$, respectivamente, o que corrobora os valores teóricos obtidos de 7,69 mL para neutralização do H_2SO_4 livre e 19,50 mL para formação do complexo.

6.2.4 - Solução de Sn^{2+} Contendo Ácido Aspártico.

A solução contendo 0,14 M de SnCl_2 , Asp 0,15 M e H_2SO_4 0,158 M foi preparada dissolvendo-se a massa de ácido aspártico em solução contendo 0,14 M de H_2SO_4 , seguido pela dissolução da massa do sal de Estanho e logo em seguida completado o volume para 25,00 mL em balão volumétrico. A diferença em relação à molaridade do ácido sulfúrico das titulações anteriores foi devido à diferente padronização da solução utilizada. O pH inicial da solução foi de 1,72, a solução foi transparente e apresentou formação de uma quantidade razoável de precipitado, de coloração branca. Também, quando o pH atingiu aproximadamente 3,00, grande quantidade de precipitado (branco) foi formado e não se solubilizou durante o restante da titulação potenciométrica.

O Estanho não é complexado pelo ácido aspártico [3], entretanto, o cálculo dos pontos de equivalência desse sistema não foi de fácil dedução. Além da neutralização do ácido aspártico protonado, o ácido sulfúrico livre provavelmente deslocou o equilíbrio de hidrólise do Estanho, dificultando a sua formação, porém, foi insuficiente para impedir por completo a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$. A curva de titulação do Sn^{2+} na presença do ácido aspártico é mostrada na Fig. 6.10.

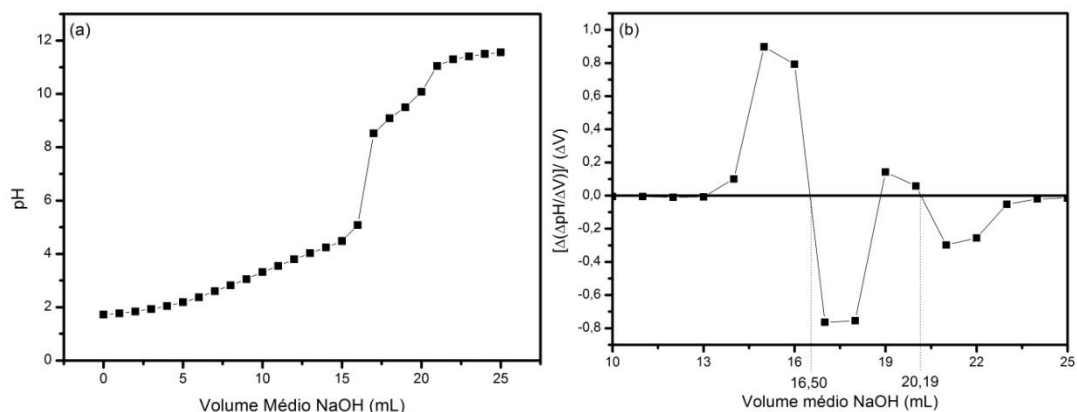


FIGURA 6.10. (a) Curva da titulação potenciométrica de SnCl_2 0,14 M + 0,15 M de ácido aspártico + H_2SO_4 0,158M, com NaOH 0,99 M; (b) Segunda derivada da curva de titulação, primeiro e segundo ponto de inflexão, respectivamente.

Para o cálculo do volume de equivalência teórico, foi desconsiderada a formação do precipitado inicial. Sendo assim, de acordo com os cálculos teóricos, o volume gasto para neutralização do aspártico livre em solução foi de 10,85 mL e para a neutralização do ácido sulfúrico livre, 4,65 mL. Também, para a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, o volume teórico de base necessário seria de 7,07 mL. Então, teoricamente, seriam esperados dois pontos de equivalência sendo o primeiro resultante da neutralização do ácido sulfúrico livre (4,65 mL) juntamente com a parcial do ácido aspártico (5,42 mL) e também a formação do $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (7,07 mL), resultando em 17,14 mL. O segundo ponto de equivalência seria resultado da neutralização total do ácido aspártico, ou seja, 5,42 mL a mais, resultando em 22,56 mL.

Experimentalmente, os valores dos pontos de equivalência foram de 16,50 mL e 20,19 mL, diferindo de 0,64 mL e 2,37 mL dos pontos de equivalência teóricos, respectivamente. Essa diferença pode ser entendida como um desvio provocado pela formação de compostos insolúveis desde o início da titulação potenciométrica.

6.2.5 - Solução Contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} e Ácido Aspártico.

A solução contendo Cu^{2+} 0,06 M + Ni^{2+} 0,06 M na presença de Asp 0,15 M e H_2SO_4 0,158 M foi preparada dissolvendo-se a massa de ácido aspártico em solução contendo H_2SO_4 0,158 M, seguido pela dissolução da massa dos sais de Cobre e Níquel, nessa ordem, e logo em seguida completado o volume para 50,00 mL em balão volumétrico. A solução apresentou $\text{pH} = 1,32$, foi límpida e de coloração azul-esverdeada.

No decorrer da titulação potenciométrica (Fig. 6.11), em $\text{pH} \cong 1,71$ a solução começou a adquirir um tom azulado até que em $\text{pH} \cong 2,41$ tornou-se azulada. Quando o pH atingiu valores de aproximadamente 3,10, a solução tornou-se azul intenso. Uma pequena quantidade de um precipitado branco foi formado a partir de $\text{pH} \cong 3,94$, o qual se solubilizou apenas valor de pH próximo a 8,25. A partir desse valor de pH a solução adquiriu coloração azul escuro, com formação de precipitado de coloração ocre em pH aprox. 12,49. A curva de titulação é mostrada na Fig. 6.11.

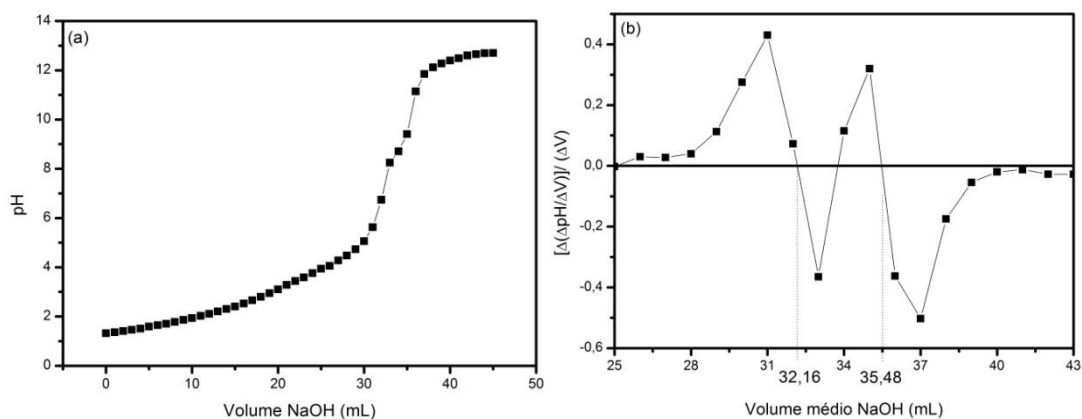


FIGURA 6.11. (a) Curva da titulação potenciométrica de CuSO_4 0,060 M + NiSO_4 0,060 M + 0,15 M de ácido aspártico + H_2SO_4 0,158 M, com NaOH 0,972 M; (b) Segunda derivada da curva de titulação.

Considerando que ambos os metais adquirem maior estabilidade na forma do complexo $M(\text{Asp})_2$ (onde $M = \text{Cu}$ ou Ni), e também que suas constantes de formação são bastante altas, verificou-se que a quantidade de ácido aspártico adicionado foi insuficiente para a completa formação dos complexos para os dois metais. Sendo assim, de acordo com as considerações acima, pode-se sugerir que aproximadamente a metade da quantidade total de Asp reagiu com cada um dos metais, ou seja, todo o Asp ($7,5 \times 10^{-3}$ mol) esteve complexado. Então, teoricamente, 23,15 mL seriam necessários para reagir estequiometricamente com os complexos formados.

Ainda, 8,41 mL de base, seriam necessários para neutralizar o ácido sulfúrico livre em solução. Portanto, o primeiro ponto de equivalência seria esperado em 31,56 mL. A diferença de 0,60 mL do ponto de equivalência experimental, 32,16 mL (Fig. 6.11(b)), pode ser devido à formação de espécies insolúveis durante a titulação. Nota-se ainda a formação de um segundo ponto de equivalência em 35,48 mL, o qual foi devido à formação de hidróxidos de Cobre, visto que este metal esteve parcialmente livre em solução e em excesso em relação a concentração do ácido aspártico. Além do mais, a titulação de Ni/Asp (Fig. 6.9) não mostrou a formação de espécies insolúveis durante a titulação.

6.2.6 - Solução Contendo Cu^{2+} , Sn^{2+} e Ácido Aspártico.

A solução contendo Cu^{2+} 0,060 M + Sn^{2+} 0,14 M na presença de Asp 0,15 M e H_2SO_4 0,15 M foi preparada dissolvendo-se a massa de ácido aspártico em solução contendo H_2SO_4 , seguido pela dissolução da massa dos sais de Cobre e Estanho, nessa ordem, e logo em seguida completado o volume para 25,00 mL em balão volumétrico. A solução apresentou $\text{pH} = 1,42$ e coloração azul claro.

Ao decorrer da titulação potenciométrica (Fig. 6.12), em $\text{pH} \cong 2,42$ observou-se a formação de precipitado branco e em aproximadamente 2,68 um precipitado de aspecto gelatinoso foi formado. Ao atingir $\text{pH} \cong 10,57$ esse precipitado começou a ser dissolvido, o que gerou algumas flutuações de pH . A coloração da

solução tornou-se esverdeada nesse estágio da titulação. Em pH maior que 11,00, iniciou-se novamente a formação de precipitado, de coloração ocre. A curva de titulação é mostrada na Fig. 6.12.

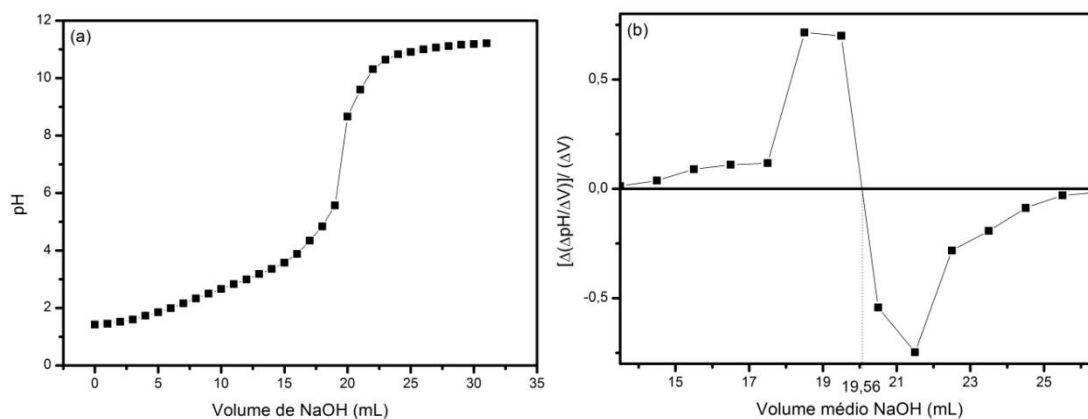


FIGURA 6.12. (a) Curva da titulação potenciométrica de CuSO_4 0,060 M + SnCl_2 0,14 M + 0,15 M de ácido aspártico + H_2SO_4 0,158 M, com NaOH 0,960 M; (b) Segunda derivada da curva de titulação.

A segunda derivada da curva de titulação mostra um ponto de equivalência em 19,56 mL. Esse volume é coerente com os cálculos teóricos e os dados experimentais obtidos quando estes metais foram titulados individualmente, isto é, resultaria em um ponto de inflexão da curva, teórico, em 20,50 mL. Novamente, a diferença de aproximadamente 1,00 mL em relação ao ponto de equivalência experimental, em 19,56 mL, pode ser devido à formação de espécies insolúveis, principalmente de estanho.

6.2.7 - Solução Contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} e Ácido Aspártico.

A solução contendo Cu^{2+} 0,060 M + Ni^{2+} 0,060 M + Sn^{2+} 0,14 M na presença de Asp 0,15 M foi preparada dissolvendo-se a massa de ácido aspártico em solução contendo H_2SO_4 0,158 M, seguido pela dissolução da massa dos sais de

Cobre, Níquel e Estanho, nessa ordem, e logo em seguida completado o volume para 20,00 mL em balão volumétrico. A solução apresentou $\text{pH} = 1,31$ e coloração esverdeada, com a formação de uma pequena quantidade de precipitado.

Ao atingir $\text{pH} \cong 2,42$ a solução tornou-se azul e manteve-se assim até $\text{pH} \cong 7,24$, onde a solução adquiriu coloração ocre devido a formação de compostos insolúveis de estanho. A curva de titulação é mostrada na Fig. 6.13.

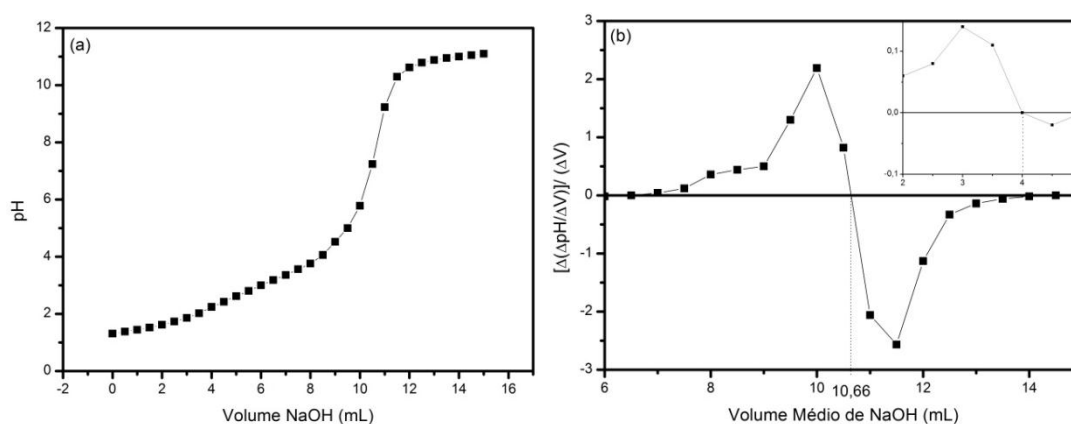


FIGURA 6.13. (a) Curva da titulação potenciométrica de CuSO_4 0,060 M + NiSO_4 0,060 M + SnCl_2 0,14 M + 0,15 M de ácido aspártico + H_2SO_4 0,158 M, com NaOH 0,990 M; (b) Segunda derivada da curva de titulação.

Pode-se notar, pela segunda derivada da curva de titulação (Fig. 6.13(b)), que o perfil da titulação foi semelhante à curva de titulação do Sn, visto que o ponto de inflexão em 10,66 mL sugere a neutralização do ácido sulfúrico livre em solução (*insert* Fig. 6.13(b)) e a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, sendo que os pontos de equivalência de formação dos complexos de Cu e Ni com o Asp não foram vistos.

6.3 - O Processo de Eletrodeposição de Cu-Sn-Ni Sobre Substrato de Pt

6.3.1 - O Efeito do Ácido Aspártico no Processo de Deposição de Cu, Sn e Ni.

De forma a avaliar a influência do ácido aspártico no processo de deposição de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Sn^{2+} , individualmente em solução, voltamogramas da Pt a partir das soluções ácidas destes metais tanto na presença quanto na ausência do Hasp foram realizados.

A Fig. 6.14 mostra as curvas voltamétricas do Cu^{2+} sobre um eletrodo estacionário de Pt a partir da solução de Cu^{2+} (---) e Cu/Hasp (—).

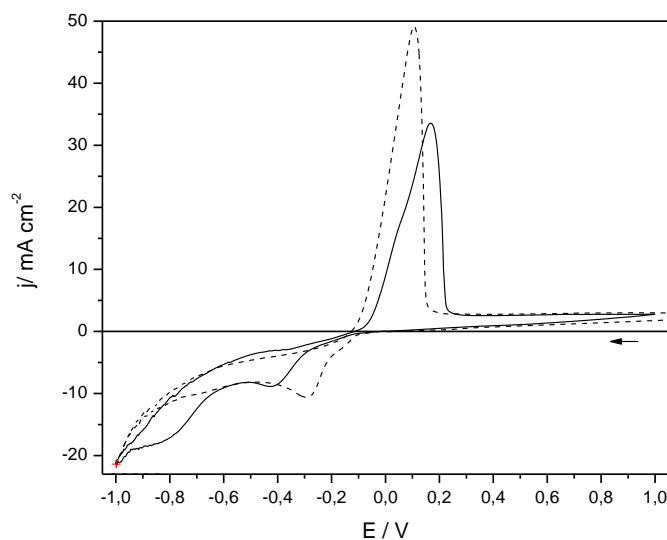


FIGURA 6.14. Curvas voltamétricas da Pt em 0,060 M de CuSO_4 na ausência (---) e presença de 0,15 M de ácido aspártico, a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

Analisando a varredura catódica do voltamograma produzido na ausência do aditivo (---), pode ser visto um pico em $E_p = -0,34 \text{ V}$ ($j_p = 10,65 \text{ mA cm}^{-2}$) e após $-0,59 \text{ V}$ a densidade de corrente catódica (j_c) aumentou devido a reação de desprendimento de Hidrogênio (RDH) em paralelo a redução do Cu^{2+} . No

entanto, na presença do Hasp (—), pode ser visto que o pico catódico foi deslocado para $E_p = - 0,42 \text{ V}$ ($j_p = 8,85 \text{ mA cm}^{-2}$), seguido por uma onda catódica em aproximadamente $- 0,60 \text{ V}$ até $- 0,95 \text{ V}$ e, após este processo, a j aumentou devido a RDH também em paralelo com a redução do Cu^{2+} . Tendo em vista o diagrama de distribuição de espécies em função do pH (Fig. 6.3) pode-se notar que em $\text{pH} = 1,20$ o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi majoritário em solução juntamente com uma pequena quantidade de $\text{Cu}(\text{asp})_2$ o qual é favorecido em valores de pH maiores que 1,20. Sendo assim, o pico catódico observado na presença ou ausência do aditivo foi devido a redução do $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a Cu^0 . Além disso, a onda catódica formada quando o aditivo esteve presente no banho (—) foi, provavelmente, devido a redução do $\text{Cu}(\text{asp})_2$ a Cu^0 em paralelo a RDH. Deve ser enfatizado que a RDH leva a alcalinização da interface metal-solução o que provavelmente favoreceu a formação do complexo $\text{Cu}(\text{asp})_2$. Também, pode ser observado que a presença do Hasp inibiu a deposição do Cu, devido a adsorção do aditivo o que levou ao deslocamento do E_p em 80 mV na direção negativa e também, a j_p diminuiu de $10,70 \text{ mA cm}^{-2}$ para $8,85 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na varredura inversa, ou seja, no sentido positivo, pode ser visto um pico anódico em $E_p = + 0,17 \text{ V}$ ($j_p = 49,28 \text{ mA cm}^{-2}$) na ausência (---) ou em $+ 0,17 \text{ V}$ ($j_p = 33,55 \text{ mA cm}^{-2}$) na presença do Hasp (—). Neste último caso, pode ser notado que o aditivo inibiu a dissolução do Cu, visto que seu potencial inicial de dissolução foi deslocado em 20 mV na direção positiva. Além do mais, um ombro pode ser visto após o pico de dissolução, indicando que o aditivo afetou o processo de dissolução do Cu.

Para analisar a deposição do Cu, nos momentos iniciais, tanto na presença quanto ausência do Hasp, foi utilizada a técnica de varredura reversa, na qual a varredura é invertida em vários potenciais limite (E_λ), como mostra a Fig. 6.15(a) e 6.15(b), respectivamente. Os voltamogramas mostram que uma onda em $E_\lambda = -0,14 \text{ V}$ (Fig. 6.15(a)) e um pico em $E_\lambda = - 0,13 \text{ V}$ (Fig. 6.15(b)) foram formados. Também, pode ser visto que a densidade de corrente para estes processos aumentaram quando o E_λ tornou-se mais negativo que $- 0,13 \text{ V}$, indicando que neste potencial a deposição do cobre já ocorreu.

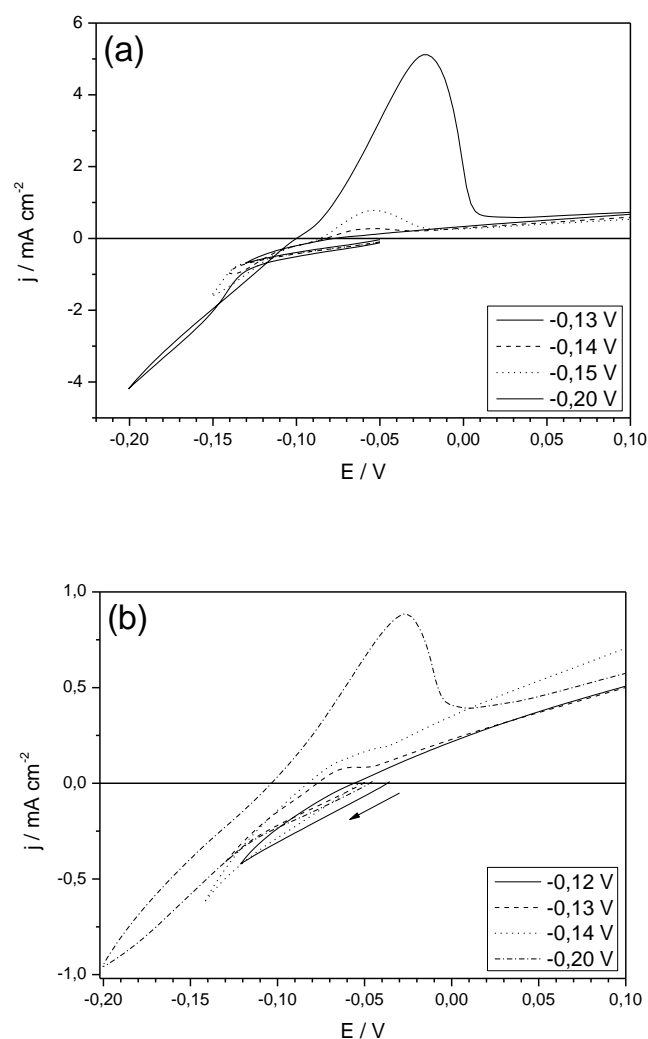


FIGURA 6.15. Varreduras Reversas da Pt em 0,060 M de CuSO_4 sem aditivos (a) ou com 0,15 M de ácido aspártico (b) em diferentes potenciais limite, a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

A Fig. 6.16 mostra a deposição e dissolução voltamétrica do Sn^{2+} , em eletrodo de Pt, a partir dos banhos contendo Sn^{2+} (---) e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (—). Pode ser visto a formação de um pico catódico em $-0,69 \text{ V}$ (com Hasp) e em $-0,65 \text{ V}$ (sem Hasp) ambos, com $j_p \sim 27 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo este pico catódico correspondente a redução do $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a Sn^0 . Também, pode ser visto que a RDH, em paralelo a deposição de Sn, ocorreu em potenciais menos negativos quando o Hasp esteve presente, aproximadamente $-0,80 \text{ V}$, enquanto que na ausência do aditivo ocorreu em aproximadamente $-0,90 \text{ V}$. Além do mais, na varredura reversa um

entrecruzamento pode ser visto em $E_{\text{cross}} = -0,59 \text{ V}$ ($j \neq 0$), sendo este um indicativo do sobrepotencial de nucleação [16, 20-22, 55]. Pode ser visto também que a j aumentou significativamente na varredura reversa indicando que a deposição maciça de Sn ocorreu, a qual foi vista a olho nú. A varredura no sentido positivo mostrou um pico anódico em $E_p = -0,36 \text{ V}$ e $j_p = 181,17 \text{ mA cm}^{-2}$ sem o Hasp (---) ou $E_p = -0,43 \text{ V}$ e $j_p = 163,13 \text{ mA cm}^{-2}$, com Hasp (—).

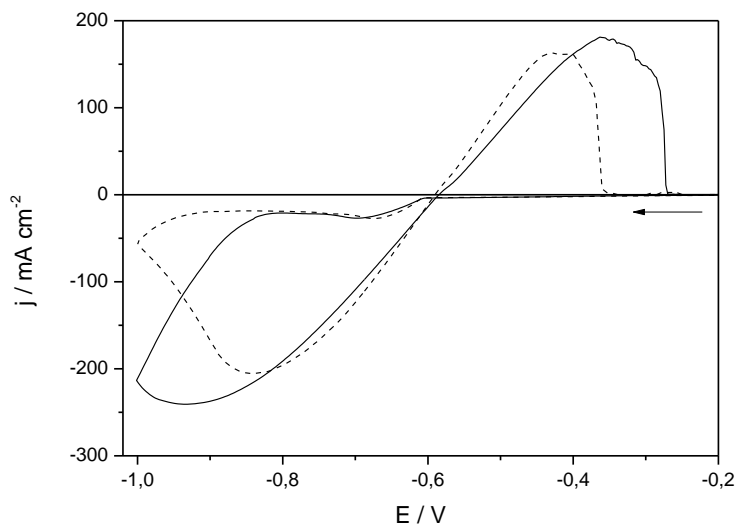


FIGURA 6.16. Curvas voltamétricas da Pt em 0,14 M de SnCl_2 sem aditivos (---) ou com 0,15 M de ácido aspártico (—), a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

A técnica de varredura reversa foi empregada na análise da deposição do Sn nos estágios iniciais ($E_\lambda = -0,59 \text{ V}$, $-0,60 \text{ V}$ e $-0,61 \text{ V}$) a partir das soluções contendo Sn^{2+} ou $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ como mostram as Figs. 6.17(a) e 6.17(b), respectivamente.

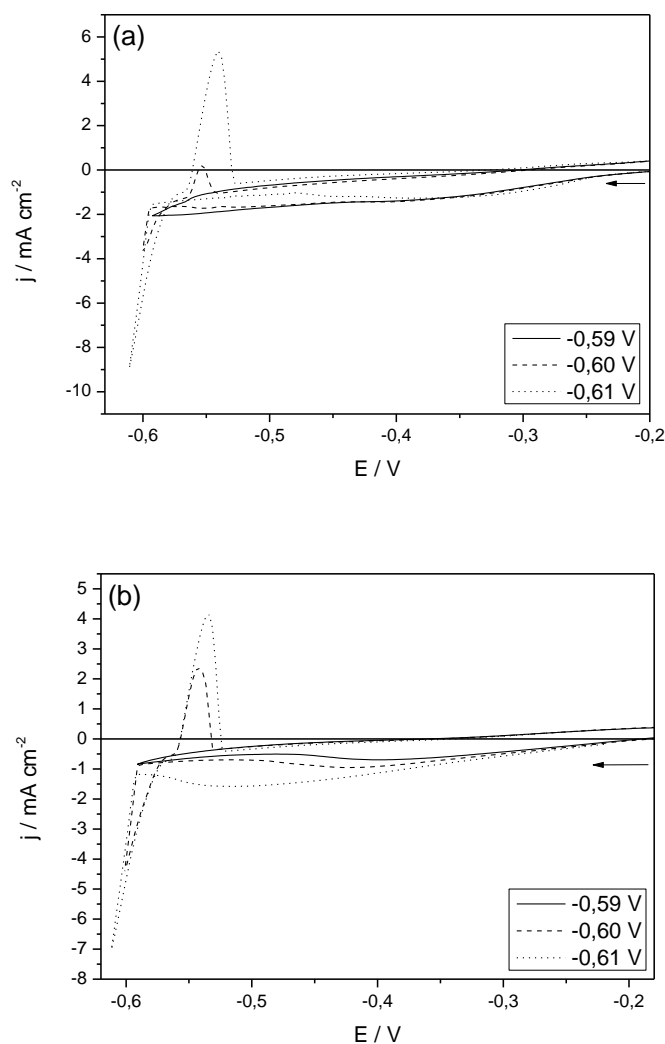


FIGURA 6.17. Varreduras reversas da Pt em 0,14 M de SnCl_2 sem (a) ou com 0,15 M de ácido aspártico (b) nos estágios iniciais de deposição: - 0,59 V (—), - 0,60 V (---) e -0,61 V(⋯), a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

Em $E_\lambda = -0,60 \text{ V}$ um pico anódico foi visto e este se tornou maior quando o potencial foi mais negativo, independente da presença ou ausência do Hasp na solução. Então, estes resultados indicaram que o aditivo não teve influência significativa nos estágios iniciais da deposição do Sn, sobre eletrodo de Pt.

Ao comparar as Figs. 6.16 e 6.17 pode-se perceber que os E_p anódicos para a dissolução do Sn foram deslocados para valores mais positivos quando o E_λ da varredura catódica foi mais negativa. Provavelmente, isso ocorreu levando-se em consideração o efeito da queda ôhmica.

A literatura reporta que o potencial de entrecruzamento (E_{cross}) pode servir como uma estimativa experimental do potencial reversível de equilíbrio (E_{eq}) para o par M^{n+}/M no processo de eletrodeposição de metais em substratos diferentes do íon metálico. O E_{eq} do par Sn^{2+}/Sn foi $-0,45 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl } 0,10 \text{ M}$ ($E = 0,335 \text{ V vs. ENH}$), calculado a partir da equação de Nernst.

A Fig. 6.18 mostra as varreduras reversas nas soluções de Sn^{2+} e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ além dos estágios iniciais de deposição. Os valores de E_{cross} para cada banho são apresentados na TABELA 6.1.

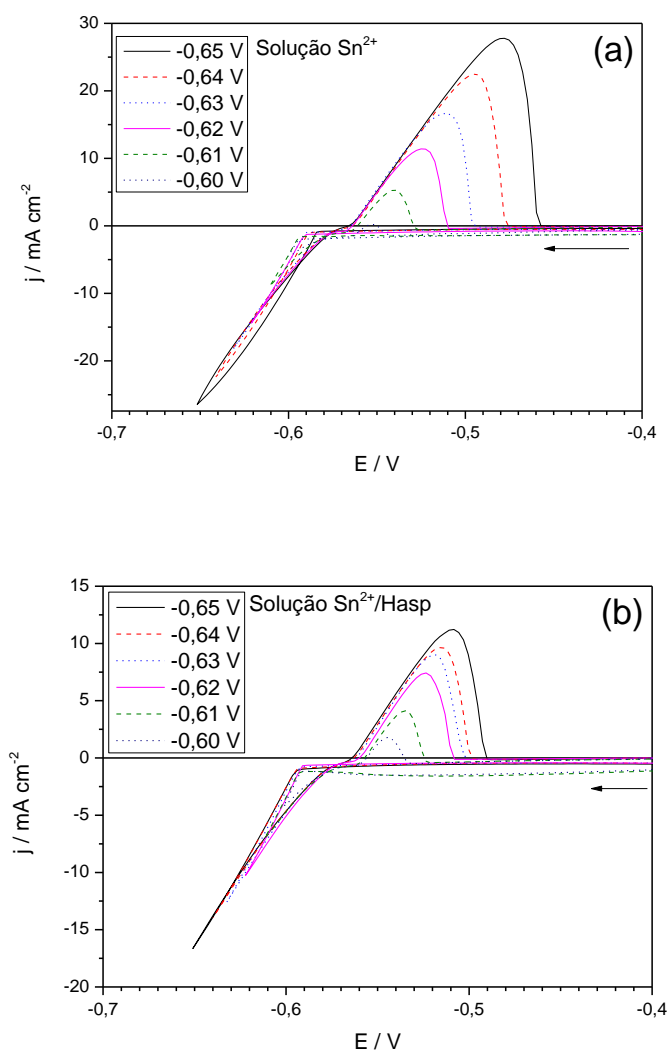


FIGURA 6.18. Análise dos potenciais de entrecruzamento nas varreduras reversas da Pt nas soluções de Sn^{2+} (a) e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b).

TABELA 6.1. Valores dos potenciais de entrecruzamento nas varreduras reversas da Pt nas soluções de Sn^{2+} e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$.

E_{λ} / V	Solução de Sn^{2+}	Solução de $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$
	$E_{\text{cruz}} (j=0) / \text{V}$	$E_{\text{cruz}} (j=0) / \text{V}$
-0,60	-0,556	-0,555
-0,61	-0,561	-0,557
-0,62	-0,563	-0,559
-0,63	-0,565	-0,562
-0,64	-0,565	-0,563
-0,65	-0,565	-0,564

Analisando a TABELA 6.1, pode-se perceber que os valores de $E_{\text{cruz}} (j = 0)$ foram $\sim -0,56 \text{ V}$, independente do E_{λ} , indicando que a eletrocristalização do Sn foi controlada por transferência de carga. Para solução em $\text{pH} = 1,20$, a diferença de 110 mV existente entre o $E_{\text{eq}} (-0,45 \text{ V})$ e o $E_{\text{cruz}} (-0,56 \text{ V})$ pode ser devido a pequena contribuição da RDH no núcleos recém formados.

A eletrodeposição voltamétrica de Ni, sobre eletrodo de Pt, é mostrada na Fig. 6.19 e foi realizada a partir de soluções de Ni^{2+} (---) e $\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (—), ambas em $\text{pH} = 1,20$. Analisando o processo de redução do Ni no sentido negativo da varredura, tanto na ausência (---) quando presença (—) do Hasp na solução de deposição, uma onda catódica foi formada e após ela a j_c aumentou devido a RDH que se tornou mais significativa comparada à redução do Ni, que ocorreu em paralelo. Pode ser verificado que a RDH ocorreu desde os momentos iniciais do processo de redução. Então, a onda catódica formada foi devida, provavelmente, a RDH e adsorção de espécies de Ni^{2+} , isto é: NiOH^+ em soluções na ausência do aditivo ou $\text{Ni}(\text{asp})_2$ e Hasp quando o mesmo esteve presente em solução.

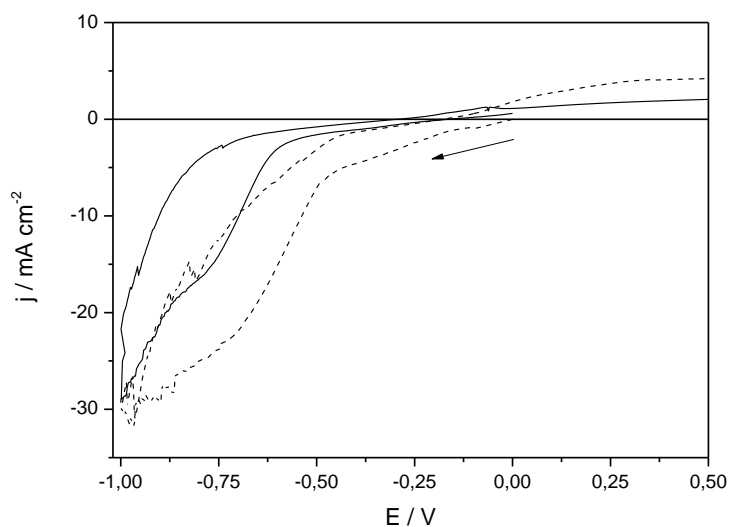


FIGURA 6.19. Curvas voltamétricas da Pt em 0,060 M de NiSO_4 sem (---) ou com 0,15 M de ácido aspártico (—), a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

Através da Fig. 6.19, pode-se verificar que na presença do Hasp (—) a RDH foi deslocada em aproximadamente 70 mV na direção negativa devido a adsorção do aditivo na superfície do eletrodo. Deve ser enfatizado que a redução do Ni foi monitorada por inspeção visual do eletrodo em vários E_λ e que um filme de Ni foi visto em aproximadamente $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$. Além do mais, é provável que a presença do aditivo na solução de deposição levou a formação de uma pequena quantidade do complexo $\text{Ni}(\text{asp})_2$ na interface metal-solução, devido a alcalinização da mesma em decorrência da RDH que ocorreu desde os momentos iniciais e se intensificou em $E \geq -1,0 \text{ V}$.

Os ramos anódicos das curvas voltamétricas do Ni (Fig. 6.19) apresentaram uma onda que possivelmente ocorreu devido à passivação do eletrodeposição formado na varredura catódica. Como dito acima, a RDH ocorreu em paralelo ao processo de deposição do Ni levando a alcalinização da interface metal-solução o que levou a formação de hidróxidos [41]. Sendo assim, os eletrodeposições poderiam estar contaminados com hidróxido de Níquel o que impediu a dissolução do depósito.

6.3.2 - Varreduras anódicas da Pt

De forma a melhor investigar os processos catódicos e anódicos referentes a cada metal, foram realizados estudos voltamétricos cíclicos e anódicos a partir das soluções de deposição na ausência dos sais metálicos (Fig. 6.20) bem como na presença de cada um dos metais de deposição, ou seja, Cu^{2+} (Fig. 6.21(a)), Sn^{2+} (Fig. 6.21(b)) e Ni^{2+} (Fig. 6.21(c)) na ausência e presença do Hasp de forma a verificar as reações paralelas ao processo de deposição dos metais.

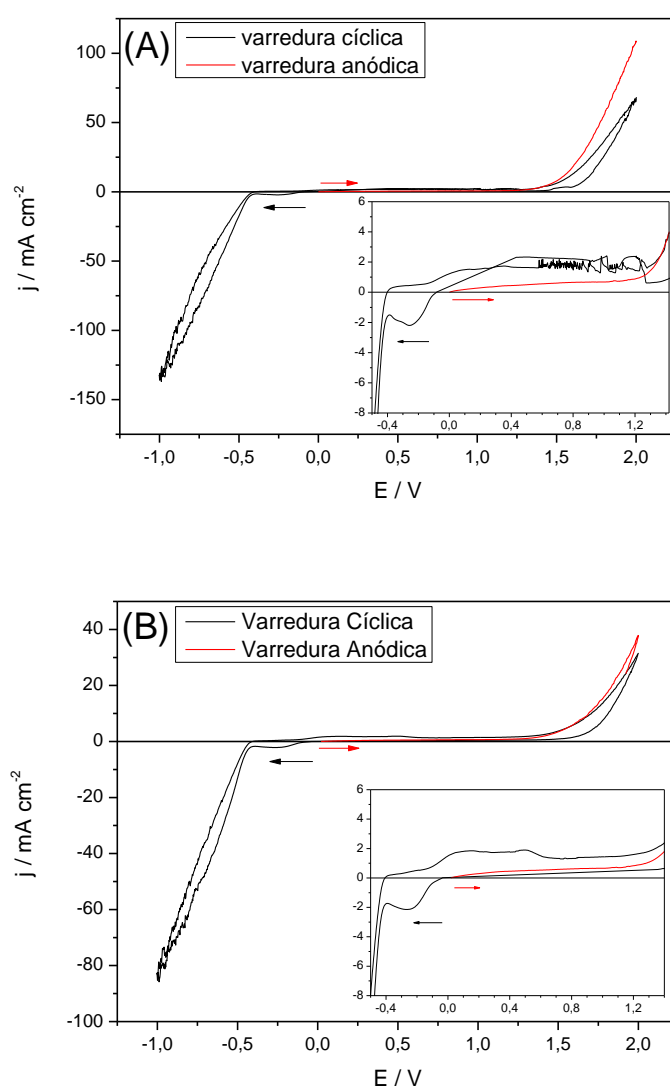


FIGURA 6.20. Varreduras cíclicas (—) e anódicas (—) da Pt em soluções de H_2SO_4 $0,15 \text{ M}$ (A) e H_2SO_4 $0,15 \text{ M} + \text{Ácido Aspártico}$ $0,15 \text{ M}$ (B).

A partir das curvas voltamétricas cíclicas nas soluções de H_2SO_4 0,15 M (Fig. 6.20(a) linha sólida) ou H_2SO_4 0,15 M + Ácido Aspártico 0,15 M (Fig. 6.20(b) linha sólida), na varredura catódica, pode-se notar a formação de um pico em aproximadamente $E = -0,25$ V, devido à redução da água a H_2 e logo após, a RDH tornou-se mais intensa. Revertendo a varredura no sentido negativo, houve a formação de duas ondas anódicas na solução onde o Hasp esteve presente, devido à dessorção do aditivo juntamente com o Hidrogênio, e em potenciais mais positivos que 1,40 V a oxidação da água a O_2 , tornou-se significativa.

Quando apenas a varredura anódica foi realizada, o único processo visto foi a oxidação da água a O_2 em potenciais mais positivos que 1,40 V (Fig. 6.20(a) e 6.20(b) linha sólida). As cargas anódicas dos processos de oxidação foram calculadas para os banhos com e sem Hasp. Os valores envolvidos foram similares para ambos os banhos nos diferentes potenciais finais: 0,210 mC cm^{-2} (até $E_\lambda = 0,60$ V), 0,387 mC cm^{-2} (até $E_\lambda = 0,90$ V), 0,419 mC cm^{-2} (até $E_\lambda = 0,94$ V) e 0,522 mC cm^{-2} (até $E_\lambda = 1,10$ V).

As varreduras anódicas da Pt na soluções contendo cada um dos metais também foram realizadas nas soluções dos metais individuais na ausência e presença do aditivo (Fig. 6.21), isto é, Cu^{2+} (a (—)), $\text{Cu}^{2+}/\text{Hasp}$ (a (---)), Ni^{2+} (b (—)), $\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (b (---)), Sn^{2+} (c(—)) e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (c (---)).

Analisando as varreduras anódicas da Pt nas soluções contendo os metais pode-se perceber que, para o caso do Cu e do Ni, desde o início da varredura as densidades de corrente são maiores que zero, entretanto, muito baixas. Tais densidades de corrente foram decorrentes de processos da oxidação da água, bem como de impurezas presentes na solução. Os diagramas de pourbaix [41] não indicam a formação de óxidos ao longo da janela de potencial das varreduras e neste valor de acidez (i.e. $\text{pH} = 1,20$). As cargas envolvidas nos processos anódicos (q_a) da varredura do Cu^{2+} , até $E_\lambda = 0,60$ V (antes que a reação de desprendimento de oxigênio tornasse significativa), foi 0,155 mC cm^{-2} e de $\text{Cu}^{2+}/\text{Hasp}$ foi 0,101 mC cm^{-2} . Os valores de q_a do Ni^{2+} e $\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (até $E_\lambda = 0,90$ V) foram 0,438 mC cm^{-2} e 0,333 mC cm^{-2} , respectivamente.

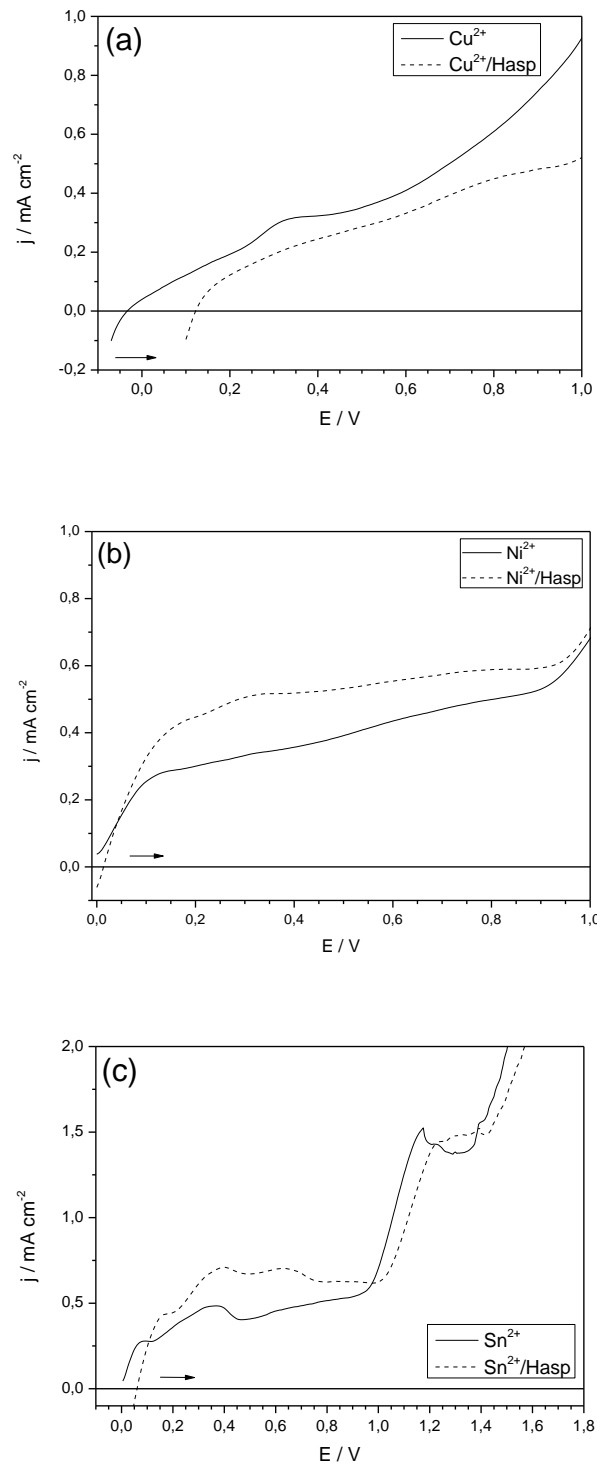


FIGURA 6.21. Varreduras anódicas da Pt em soluções de (a) 0,060 M Cu^{2+} (b) 0,060 M de Ni^{2+} e (c) 0,14 M de Sn^{2+} todos na ausência (—) ou presença de (---) com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $\text{pH} = 1,20$.

No caso da varredura anódica na solução de Sn^{2+} e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$, pode-se perceber a formação de alguns picos. A q_a das curvas do Sn^{2+} e $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ foram calculadas em dois diferentes E_λ de forma a analisar se os picos foram referentes à formação de óxidos ou de processos paralelos. Os valores de q_a para a curvas do Sn^{2+} foram $0,395 \text{ mC cm}^{-2}$ (até $E_\lambda = 0,94 \text{ V}$) e $0,895 \text{ mC cm}^{-2}$ (até $E_\lambda = 1,36 \text{ V}$) e para as curvas do Sn^{2+} na presença do Hasp foram $0,558 \text{ mC cm}^{-2}$ (até $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$) e $1,04 \text{ mC cm}^{-2}$ (até $E_\lambda = 1,40 \text{ V}$). Analisando os valores de q_a envolvidos nos processos de oxidação e comparando com as cargas resultantes de cada curva obtida a partir das soluções branco, pode-se inferir que apenas o pico em aproximadamente $1,20$ foi referente a formação óxido, isto é, de SnO_2 .

6.3.3 - Influência do Ácido Aspártico no Processo de Deposição de Cu-Sn.

O efeito do Hasp nas características do processo voltamétrico de deposição/dissolução de Cu-Sn foi investigado, como mostra a Fig. 6.22, a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (—) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (---).

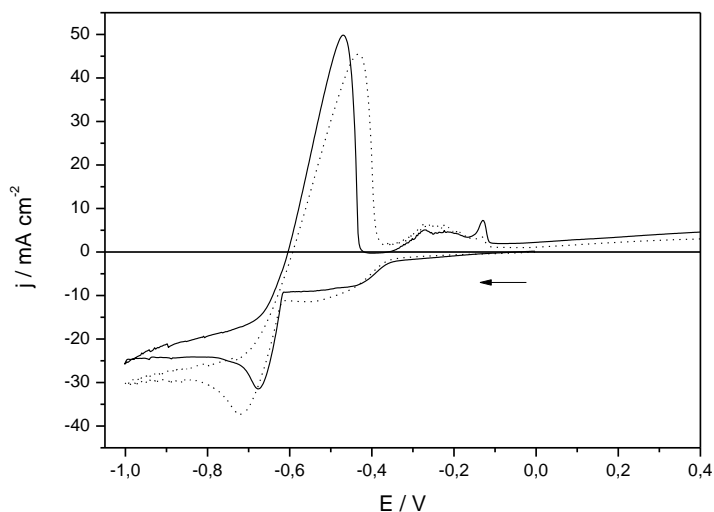


FIGURA 6.22. Curvas voltamétricas da Pt em $0,060 \text{ M}$ de CuSO_4 + $0,14 \text{ M}$ de SnCl_2 sem aditivos (—) ou com $0,15 \text{ M}$ (---) de ácido aspártico, a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

Analisando o processo de deposição a partir de ambas as soluções de deposição, pode ser visto que elas foram similares, isto é, na varredura catódica foram caracterizadas por uma onda e um pico seguido pela RDH, a qual se tornou significativa em $E \geq -1,0$ V. Além disso, a j_d foi menor quando o aditivo esteve presente em solução, como pode ser visto, por exemplo, em $-0,80$ V onde a j foi $30,36 \text{ mA cm}^{-2}$ na ausência do aditivo e $17,44 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença do Hasp. Estes resultados indicam que o aditivo adsorveu no substrato e no próprio depósito formado ao longo da varredura, inibindo a deposição.

De acordo com as curvas voltamétricas obtidas a partir das soluções de Cu^{2+} e do Sn^{2+} , o Cobre teve seu processo de redução iniciado em $E = -0,13$ V ou $-0,14$ V, na ausência e presença do Hasp, respectivamente (Fig. 6.15). Por sua vez, o Estanho iniciou seu processo de deposição em $E = -0,60$ V, independente da presença do aditivo (Fig. 6.17). Contudo, a codeposição do Cu e do Sn foi vista já em $-0,40$ V, como poderá ser visto na caracterização dos depósitos por EDX. Este comportamento indicou que o sobrepotencial de deposição do Sn sobre o Cu foi menor que sobre Pt. Estes estudos corroboram outros encontrados na literatura onde também foi verificado que a redução do Sn^{2+} ocorreu em potenciais menos negativos quando o Cu^{2+} esteve presente em solução comparado quando o mesmo esteve sozinho [20, 22]. Este comportamento também foi visto para a deposição de Cu/Zn na presença de EDTA [21].

Comparando os ramos anódicos destes voltamogramas pode verificar que os perfis voltamétricos para ambas as soluções, ou seja, $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (—) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (---) foram similares. O processo de deposição, independente da presença do aditivo, foi caracterizado por um primeiro pico de dissolução bem definido, o qual se iniciou em $E = -0,60$ V, seguido por uma onda (com um pico sobressalente em $E = -0,35$ V) e um terceiro pico em $E = -0,15$ V. Como será visto subsequentemente na seção de caracterização dos depósitos estes foram compostos por diferentes fases (ver seção DRX) as quais possuíam diferentes energias de dissolução, justificando os vários processos anódicos vistos nas curvas voltamétricas da Fig. 6.22.

As densidades de corrente catódica (q_c) e anódica (q_a) das curvas voltamétricas para a deposição de Cu-Sn foram obtidas e relação q_a/q_c para cada banho foi calculada. Os resultados são mostrados na TABELA 6.2, abaixo:

TABELA 6.2. Relação q_a/q_c para os banhos $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$

Banhos	q_a	q_c	$q_a/q_c \times 100$
	C cm ⁻²		
$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$	0,72	1,85	38,91
$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$	0,45	1,45	31,03

Analisando a TABELA 6.2, pode-se verificar que a relação q_a/q_c foi maior na solução $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, indicando que o Hasp dificultou a deposição de Cu e Sn e que a composição dos depósitos foi diferente. Além do mais, os valores de q_a/q_c foram menores que 100% devido a RDH que ocorreu em paralelo ao processo de deposição.

A técnica de varredura reversa foi empregada em diferentes E_λ nos momentos iniciais do primeiro e segundo pico catódico, formados a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (Figs. 6.23(a) e (b)) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (Figs. 6.23(c) e (d)). Analisando o primeiro pico de deposição, foi observado que em potenciais mais negativos que -0,33 V, na ausência do Hasp (Figs. 6.23(a)), ou - 0,32 V, na presença do Hasp (Fig. 6.23(c)), as densidades de corrente de dissolução aumentaram ao passo que o E_λ foi mais negativo, indicando que nestes potenciais o processo de deposição ocorreu. Também, as curvas voltamétricas apresentaram um entrecruzamento, em geral, em $E_{\text{cross}} = - 0,21$ V ou - 0,25 V (com $j \neq 0$), a partir das soluções sem e com o aditivo, respectivamente, corroborando que o processo de deposição ocorreu [55]. Em seguida, analisando o segundo pico de deposição, foi visto que para $E_\lambda \geq - 0,62$ V, independente da presença do Hasp, um pico de dissolução foi visto na varredura reversa, o qual foi maior enquanto o E_λ foi mais negativo, indicando que neste potencial o segundo processo de deposição foi iniciado. Além do mais, um E_{cross} em - 0,61 V foi visto, independente da presença do Hasp. Isso reflete o aumento da área eletroativa na superfície do eletrodo, sendo indicativo de um processo de nucleação e crescimento.

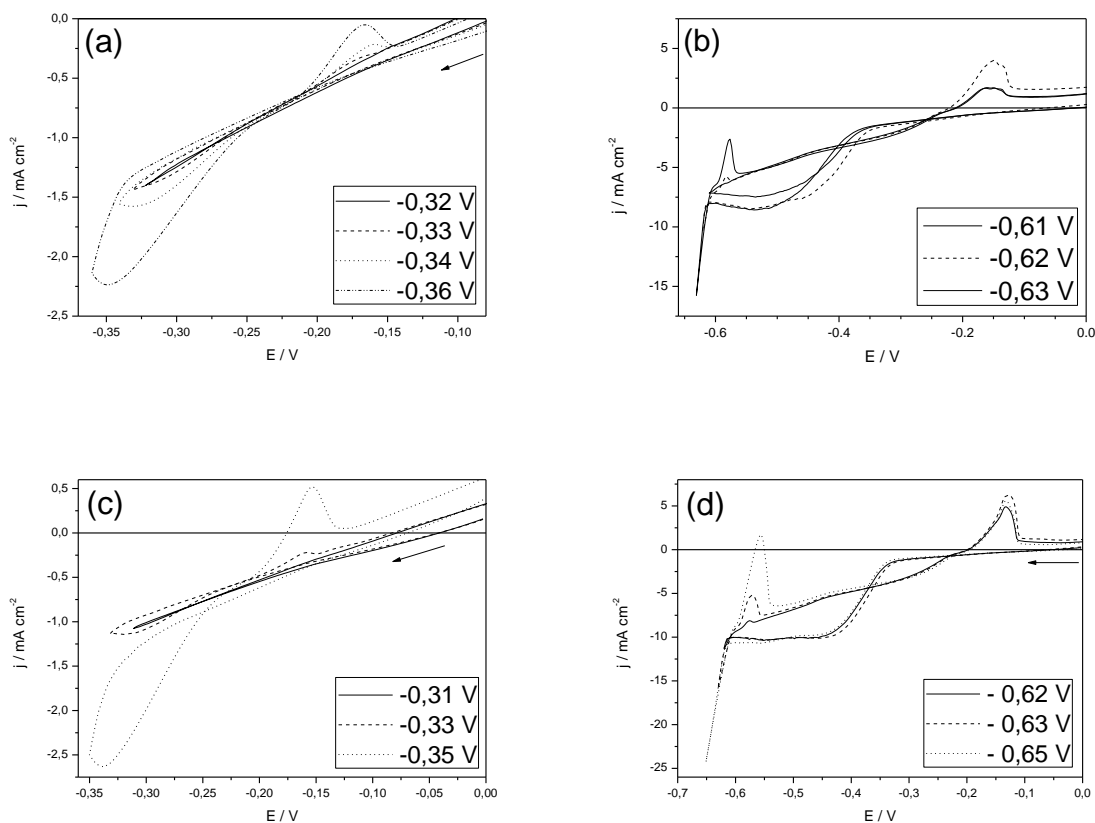


FIGURA 6.23. Varreduras reversas da Pt em soluções contendo 0,060 M de CuSO_4 + 0,14 M de SnCl_2 com 0,15 M de ácido aspartico (a e b) ou sem aditivos (c e d), a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

6.3.4 - Influência da Velocidade de Varredura no Processo de Deposição de Cu-Sn

Com o objetivo de verificar o tipo de controle cinético da deposição de Cu-Sn na presença ou ausência do Hasp, voltamogramas da Pt a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ a diferentes velocidades de varredura foram realizadas (Fig. 6.24). A j_p para redução das espécies de Cu^{2+} e Sn^{2+} pode ser representada pela Equação 6.13 a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis [43]

$$j_p = 367 n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{EQ. 6.13})$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos

A = área do eletrodo (cm^2)

C_0 = Concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo (mol cm^{-3})

D = Coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

v = velocidade de varredura (mV s^{-1})

A Fig. 6.24 mostra que em ambos os banhos a densidade de corrente de pico aumentou com $v^{1/2}$, linearmente (Fig. 6.25), sugerindo que o processo de deposição foi controlado por transporte de massa nas regiões dos picos voltamétricos. Além do mais, a partir de $E = -0,90 \text{ V}$ e $-1,0 \text{ V}$, os sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ apresentaram um patamar de corrente limite, respectivamente.

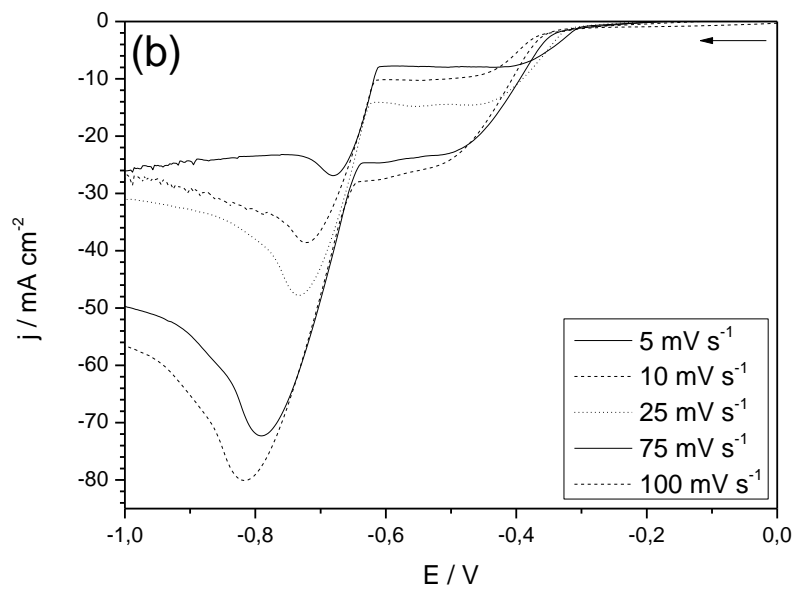
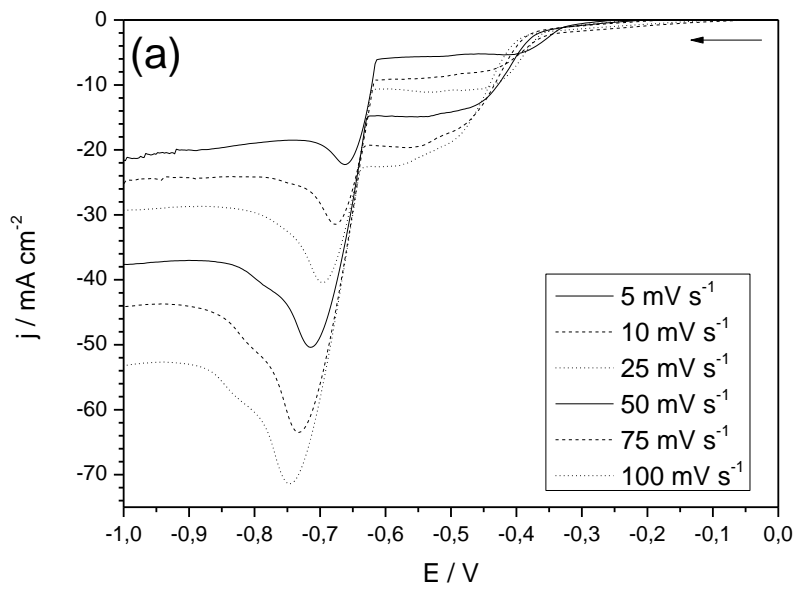


FIGURA 6.24. Voltametria de varredura linear da Pt em soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de varredura, pH 1,20.

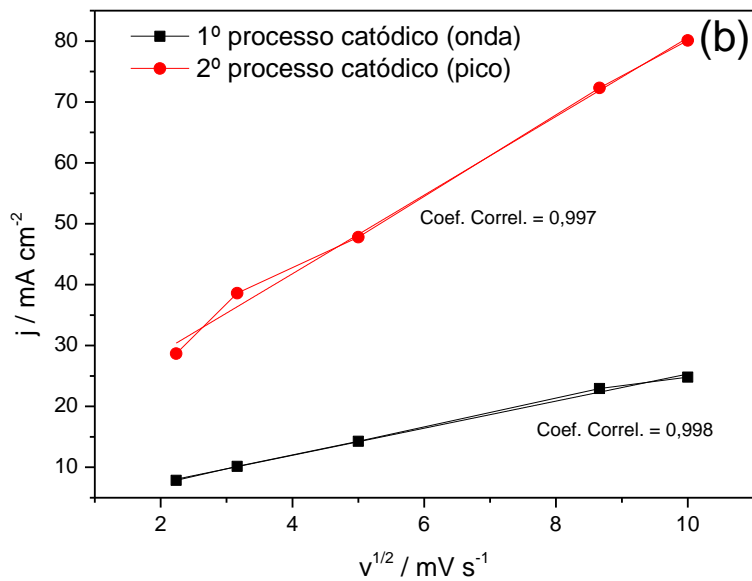
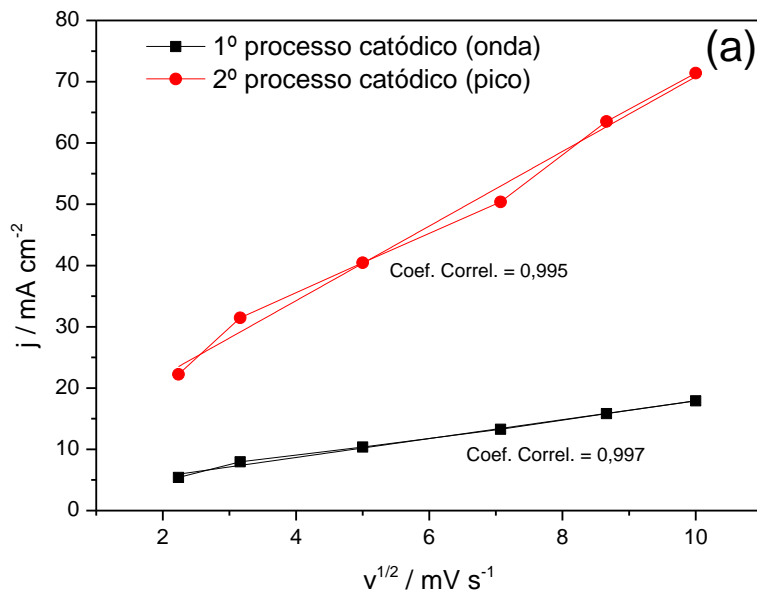


FIGURA 6.25. Densidade de corrente de pico em função de $v^{1/2}$ a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de varredura. pH 1,20.

Para confirmar o controle cinético realizado por transporte de massa, como indicaram os resultados obtidos com o eletrodo estacionário, estudos com

eletrodo de disco rotatório também foram realizados nos banhos de deposição contendo Cu^{2+} e Sn^{2+} .

6.3.5 - Influência da Velocidade de Rotação do Eletrodo no Processo de Deposição de Cu-Sn.

Curvas voltamétricas da Pt a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ na presença e ausência do Hasp a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω) foram realizadas, como mostram as Fig. 6.26(a) e 6.26(b), respectivamente.

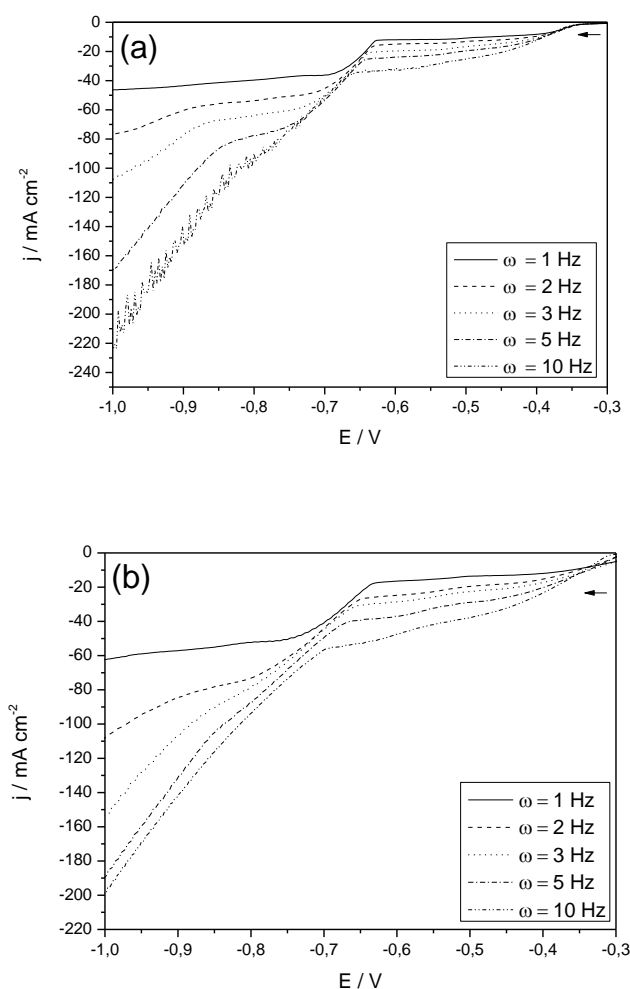


FIGURA 6.26. Voltametria de varredura linear da Pt em soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω), a 5 mV s^{-1} e pH 1,20.

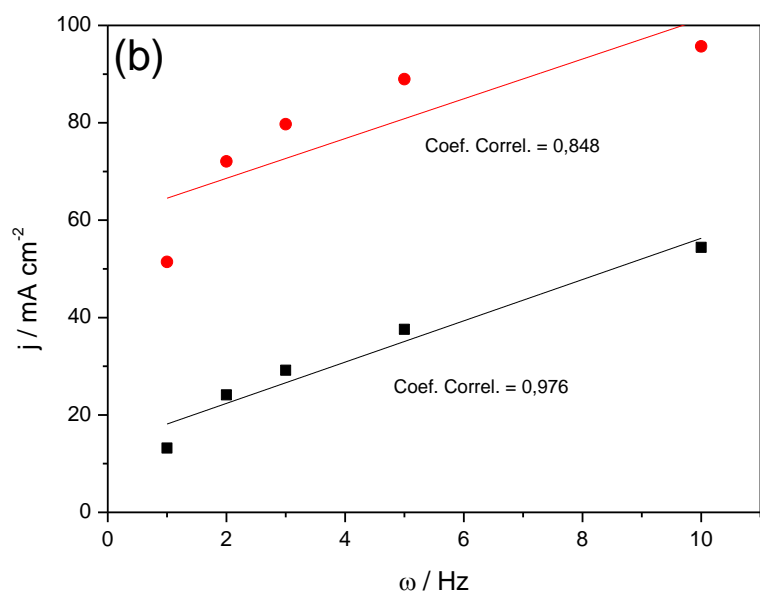
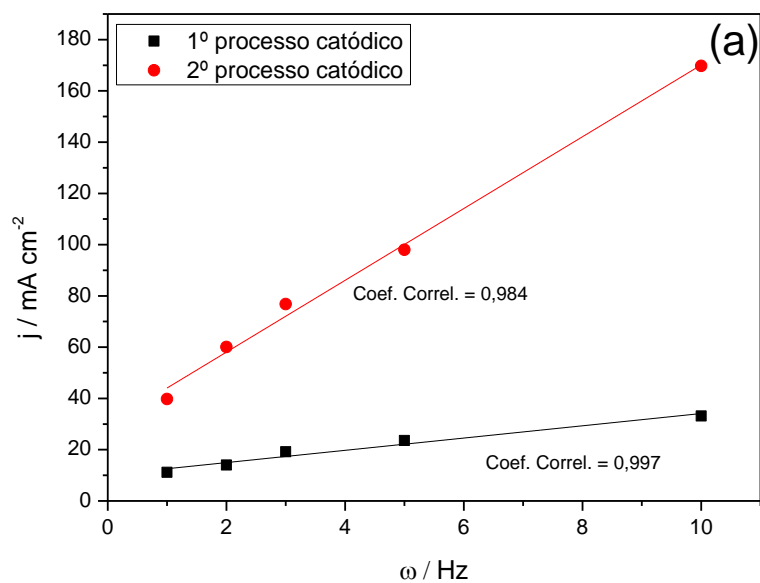


FIGURA 6.27. Densidade de corrente de pico em função de ω a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo, a 5 mV s^{-1} e pH 1,20.

Analisando as figuras acima pode ser observado que a densidade de corrente para ambos os processos catódicos e tanto na ausência quanto presença

do aditivo aumentou em função do aumento da rotação do eletrodo (Figs. 6.27(a) e 6.27(b)) o que nos leva a inferir que o processo de deposição foi controlado por transporte de massa [43], na região de ambos os processos.

6.3.6 - Influência da adição do Ni^{2+} no processo de deposição de Cu-Sn.

O efeito da adição do Ni^{2+} nos banhos $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ foi investigado por voltametria cíclica. A Fig. 6.28 apresenta a comparação entre as curvas voltamétricas obtidas a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (—) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (---), na ausência (a) ou presença (b) do Hasp.

Pode ser observado que o perfil catódico de ambas as curvas foi caracterizado por dois processos. O potencial inicial do primeiro processo (onda e pico) foi $E = -0,35$ V e o segundo pico se deu em $E = -0,61$ V, independente da presença do Ni^{2+} na solução. No entanto, a curva voltamétrica obtida a partir do banho contendo Ni^{2+} , teve densidade de correntes bem menores após o segundo pico catódico, por exemplo, em $-0,80$ V onde a j foi $30,36 \text{ mA cm}^{-2}$ (na ausência do Ni^{2+}) e $j = 18,81 \text{ mA cm}^{-2}$ (quando o Ni^{2+} esteve presente). Isso sugere que a presença do Ni^{2+} em solução afetou o processo de deposição dos metais. Estes resultados nos levam a sugerir que a área do depósito foi menor que a produzida a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$. Com isso, pode-se inferir que a codeposição de Cu-Sn-Ni ocorreu.

Comparando a varredura reversa, ou seja, no sentido positivo, pode-se perceber que os perfis das curvas foram distintos, indicando que os depósitos formados a partir das soluções $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (—) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (---), na varredura catódica, possuíam composições diferentes.

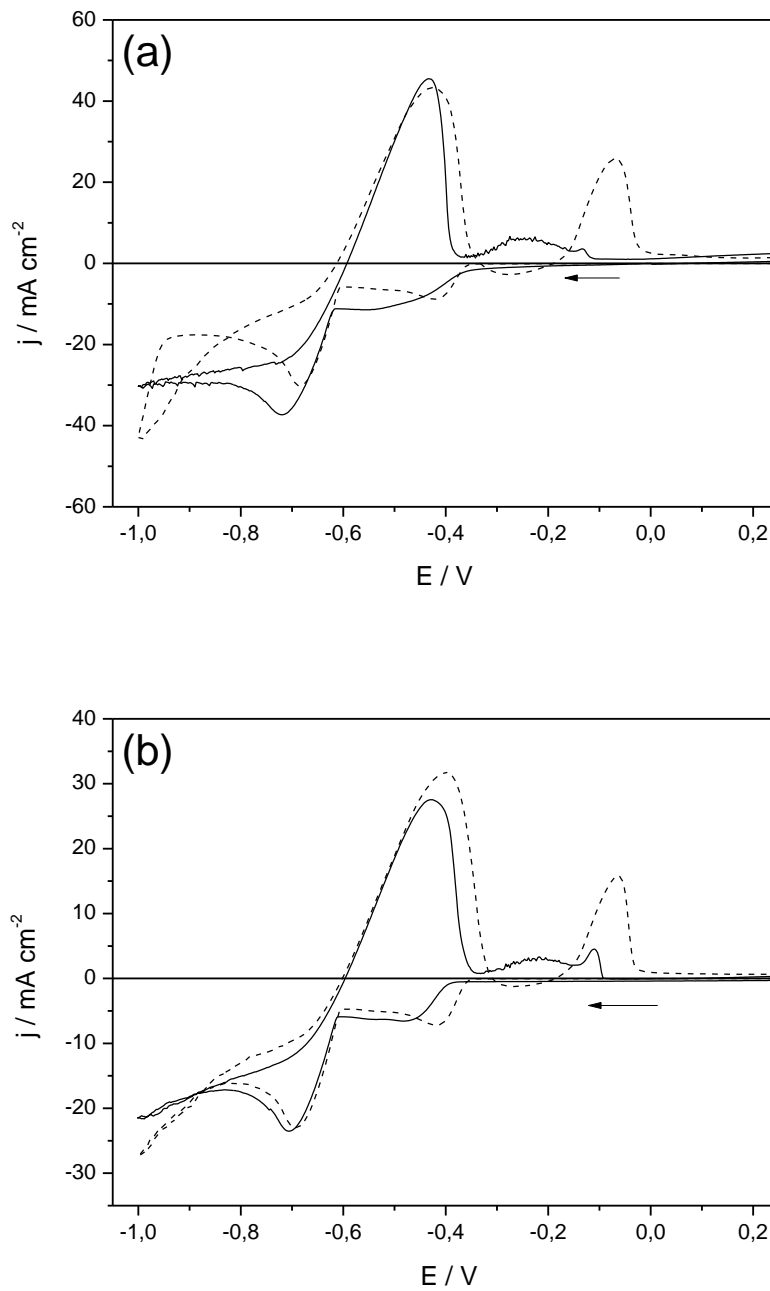


FIGURA 6.28. Curvas voltamétricas da Pt em 0,060 M de CuSO_4 + 0,14 M de SnCl_2 (—) ou 0,060 M de CuSO_4 + 0,14 M de SnCl_2 + 0,060 M de NiSO_4 (---), sem aditivos (a) ou com 0,15 M ácido aspártico (b), a 10 mV s^{-1} e pH 1,20.

A TABELA 6.3 mostra os valores de q_c e q_a das curvas voltamétricas para a deposição de Cu-Sn-Ni na presença e ausência do aditivo bem como a relação q_a/q_c para cada banho.

TABELA 6.3. Relação q_a/q_c para os banhos $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$

Banhos	q_a	q_c	$q_a/q_c \times 100$
	C cm ⁻²		
$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	0,96	1,84	52,17
$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$	0,65	1,43	45,45

Analisando a TABELA 6.3, pode ser visto que as relações q_a/q_c dos banhos de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (38,91 %) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (52,17 %) não foram preservadas, indicando que a RDH não teve a mesma magnitude nos dois casos e que os depósitos não tiveram a mesma composição, visto que a codeposição de Cu, Sn e Ni ocorreu.

A Fig. 6.28(b) compara os perfis voltamétricos obtidos a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (—) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (---). Pode ser visto que as principais características da parte catódica do voltamograma foram similares àquelas obtidas das soluções na ausência do aditivo. Mas, a presença do Ni^{2+} em solução levou a um deslocamento no potencial do primeiro processo catódico para valores menos negativos, isto é, de $E = -0,38$ V para $-0,35$ V. Isto possivelmente ocorreu devido ao meio menos resistivo quando o Ni^{2+} esteve presente em solução. A Fig. 6.28(a) mostra que independente da presença do Ni^{2+} o processo de deposição ocorreu em $E = -0,35$ V, porém, imediatamente após este potencial o processo de deposição foi despolarização quando íons Ni estiveram presentes.

Ainda sobre as curvas das Fig. 6.28(b), analisado os ramos anódicos dos voltamogramas, pode ser visto que estes também foram similares aos perfis anódicos das soluções na ausência do Hasp (Fig. 6.21(a)), sugerindo que as composições dos depósitos produzidos a partir de soluções com ou sem Hasp foram similares.

A relação q_a/q_c para a deposição voltamétrica a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (31,03%) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (45,45 %) não foram preservadas também (TABELA 6.3), indicando que estes depósitos possuíam composições diferentes.

6.3.7 - Influência do Hasp no processo de deposição de Cu-Sn-Ni.

A Fig. 6.29 mostra as curvas voltamétricas das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (—) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (---).

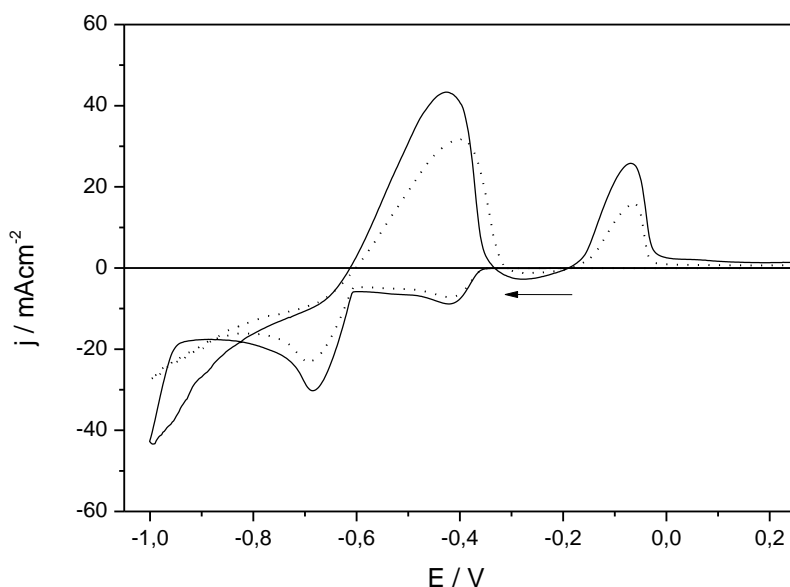


FIGURA 6.29. Curvas voltamétricas da Pt em 0,060 M de CuSO_4 + 0,060 M de NiSO_4 + 0,14 M de SnCl_2 sem aditivos (—) ou com 0,15 M de ácido aspártico (...), a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

Como dito anteriormente, na varredura catódica dois picos foram formados. Também, pode ser visto que na presença do aditivo, a j foi menor, principalmente na região do segundo pico catódico, por exemplo, em $-0,80 \text{ V}$ onde a j foi $18,80 \text{ mA cm}^{-2}$ na ausência do aditivo e $16,17 \text{ mA cm}^{-2}$ quando o aditivo esteve presente. Estes resultados nos levam a sugerir que o aditivo adsorveu no substrato e conseqüentemente no depósito formado ao longo da varredura, inibindo a deposição. Além do mais, a RDH em paralelo a deposição dos metais foi

despolarizada quando o aditivo esteve presente em aproximadamente 70 mV na direção positiva, isto é, foi deslocada de $E = -0,94$ V para $-0,87$ V.

Analisando a TABELA 6.3, pode-se verificar que os valores de q_a/q_c para $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ foram 52,17% e 45,45%, respectivamente, indicando que o Hasp inibiu a deposição dos metais e que diferentes composições dos depósitos foram formadas. Além do mais, a relação q_a/q_c foi maior na solução $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, indicando que o Hasp dificultou a deposição de Cu e Sn e que a composição dos depósitos foi diferente. Ademais, os valores de q_a/q_c foram menores que 100% devido a RDH que ocorreu em paralelo ao processo de deposição.

6.3.8 - Influência da Velocidade de Varredura no Processo de Deposição de Cu-Sn-Ni.

Com o objetivo de verificar o tipo de controle cinético da deposição de Cu-Sn-Ni na presença ou ausência do Hasp, voltamogramas da Pt a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ a diferentes velocidades de varredura foram realizadas (Fig. 6.30). A j_p para redução das espécies de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Ni^{2+} pode ser representada pela Equação 13 a qual inclui a redução de espécies solúveis para formar espécies insolúveis.

A Fig. 6.31 mostra que em ambos os banhos a densidade de corrente de pico aumentou com $v^{1/2}$, linearmente, sugerindo que o processo de deposição foi controlado por transporte de massa nas regiões da onda e do pico voltamétrico.

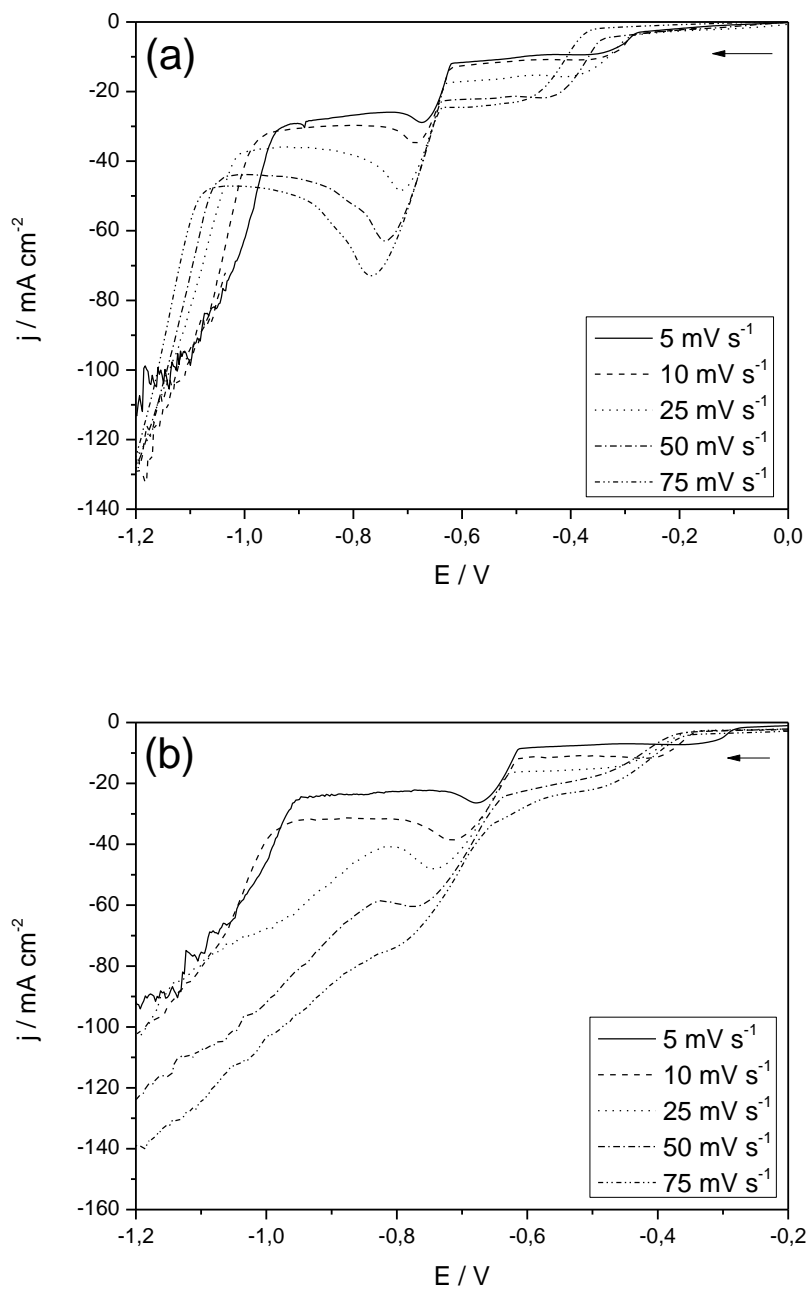


FIGURA 6.30. Voltametria de varredura linear da Pt em soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de varredura; pH 1,20.

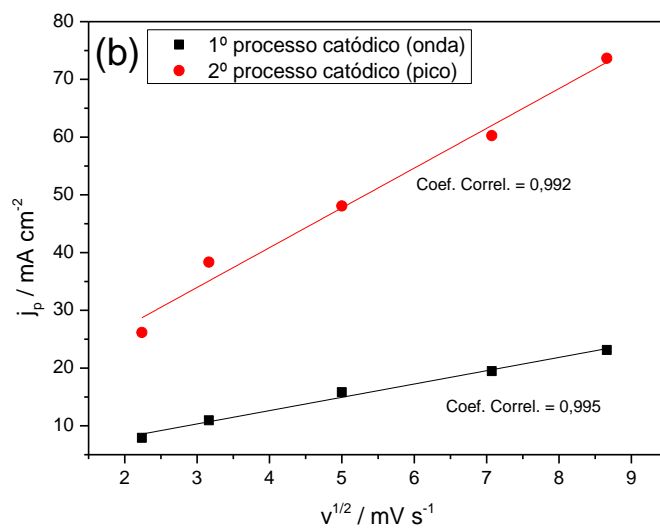
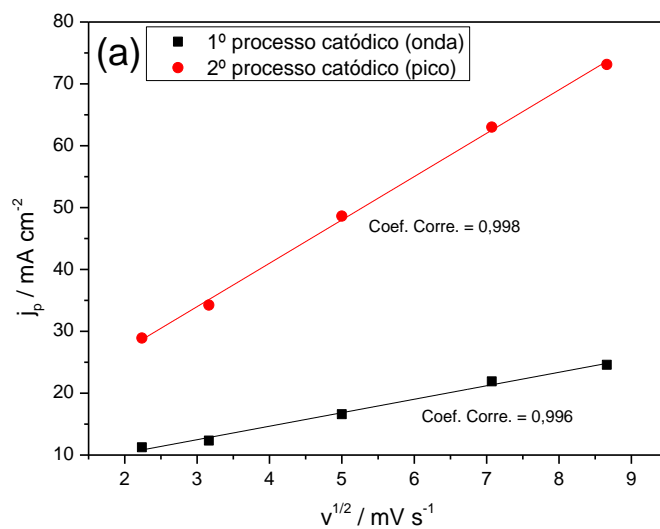


FIGURA 6.31. Densidade de corrente de pico em função de $v^{1/2}$ a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de varredura, pH 1,20.

6.3.9 - Influência da Velocidade de Rotação do Eletrodo no Processo de Deposição de Cu-Sn-Ni.

Curvas voltamétricas da Pt a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ na presença e ausência do Hasp a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω) foram realizadas, como mostram as Figs. 6.32(a) e 6.32(b), respectivamente.

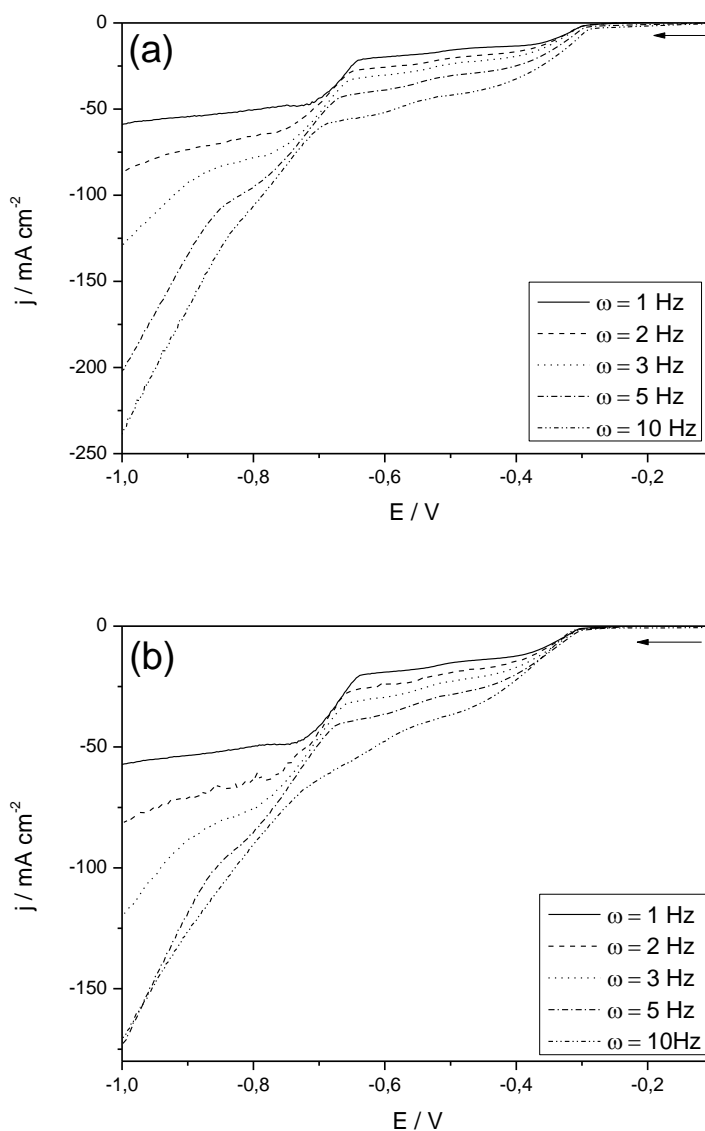


FIGURA 6.32. Voltametria de varredura linear da Pt em soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo (ω), a 5 mV s^{-1} e pH 1,20.

Pode ser observado que as densidades de corrente para os dois processos catódicos tanto na ausência quanto presença do aditivo aumentou em função do aumento da rotação do eletrodo (Figs. 6.33(a) e 6.33(b)), no entanto, de forma não linear o que nos leva a inferir que os processos de deposição foram controlados por transporte misto.

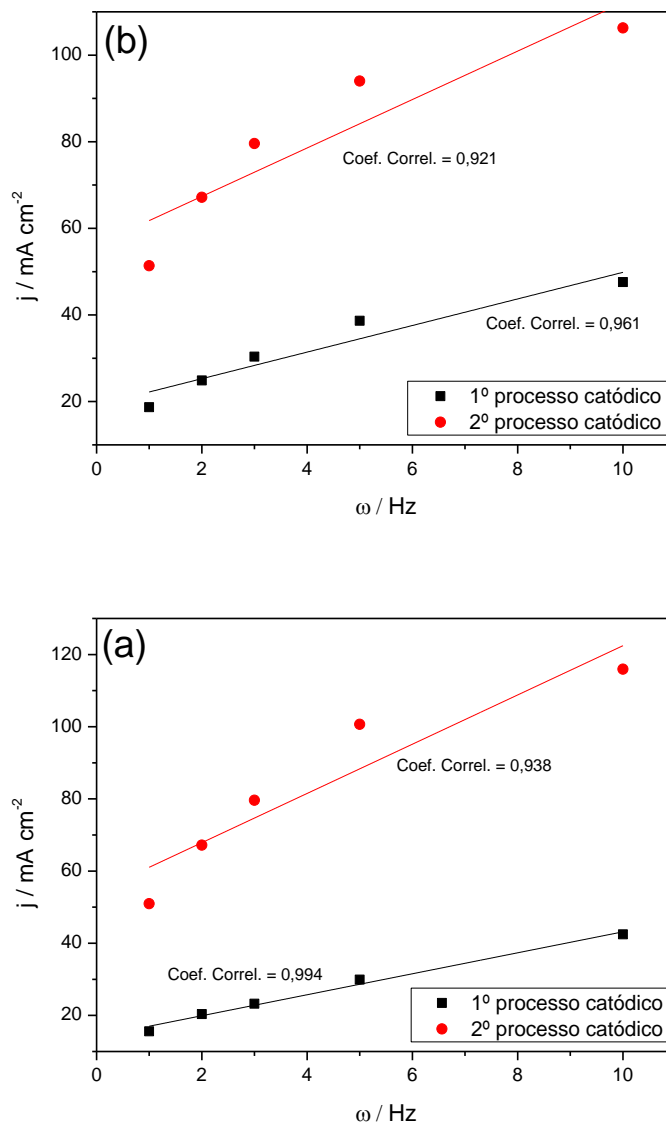


FIGURA 6.33. Densidade de corrente de pico em função de ω a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em diferentes velocidades de rotação do eletrodo, a 5 mV s^{-1} e pH 1,20.

6.3.10 - Caracterização da Morfologia e Composição dos Eletrodepósitos

6.3.10.1 - Análise dos Depósitos Produzidos Voltametricamente por MEV

De modo a verificar as proposições feitas a partir das curvas voltamétricas para a codeposição de Cu e Sn ou Cu, Sn e Ni, a eletrodeposição voltamétrica a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, foram realizadas e analisadas por MEV (Fig. 6.34), EDX (TABELA 6.4) e DRX (capítulo 6.3.11.1).

Na deposição voltamétrica, a varredura no sentido negativo foi iniciada a partir do potencial de circuito aberto de cada solução no substrato de Pt, foi invertida em $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V}$ e continuou, no sentido positivo até atingir $j = 0$. Este processo resultou em eletrodepósitos com cargas de deposição diversas, as quais foram, em média, cinco vezes menores que a carga de deposição dos depósitos obtidos potenciostaticamente, isto é, $10,20 \text{ C cm}^{-2}$.

As Figs. 6.34(a) e 6.34(b) mostram as micrografias dos depósitos de Cu-Sn produzidos a partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$, respectivamente. O depósito formado a partir na ausência do Hasp (Fig. 6.34(a)) foi formado por duas diferentes morfologias, ou seja, uma estrutura compacta sobre outra formada por cristalitos pequenos e não coalescidos. Quando o depósito foi formado na presença do aditivo (Fig. 6.34(b)) o mesmo apresentou morfologia dendrítica, composta por cristalitos coalescidos. Os depósitos formados a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ são mostrados nas Figs. 6.34(c) e 6.34(d), respectivamente. A morfologia de ambos foi bastante similar, composta por cristalitos irregulares e alguns cluster de dendritos dispersos. Ainda, o depósito obtido na presença do Hasp teve seus cristalitos mais coalescidos (Fig. 6.34(d)).

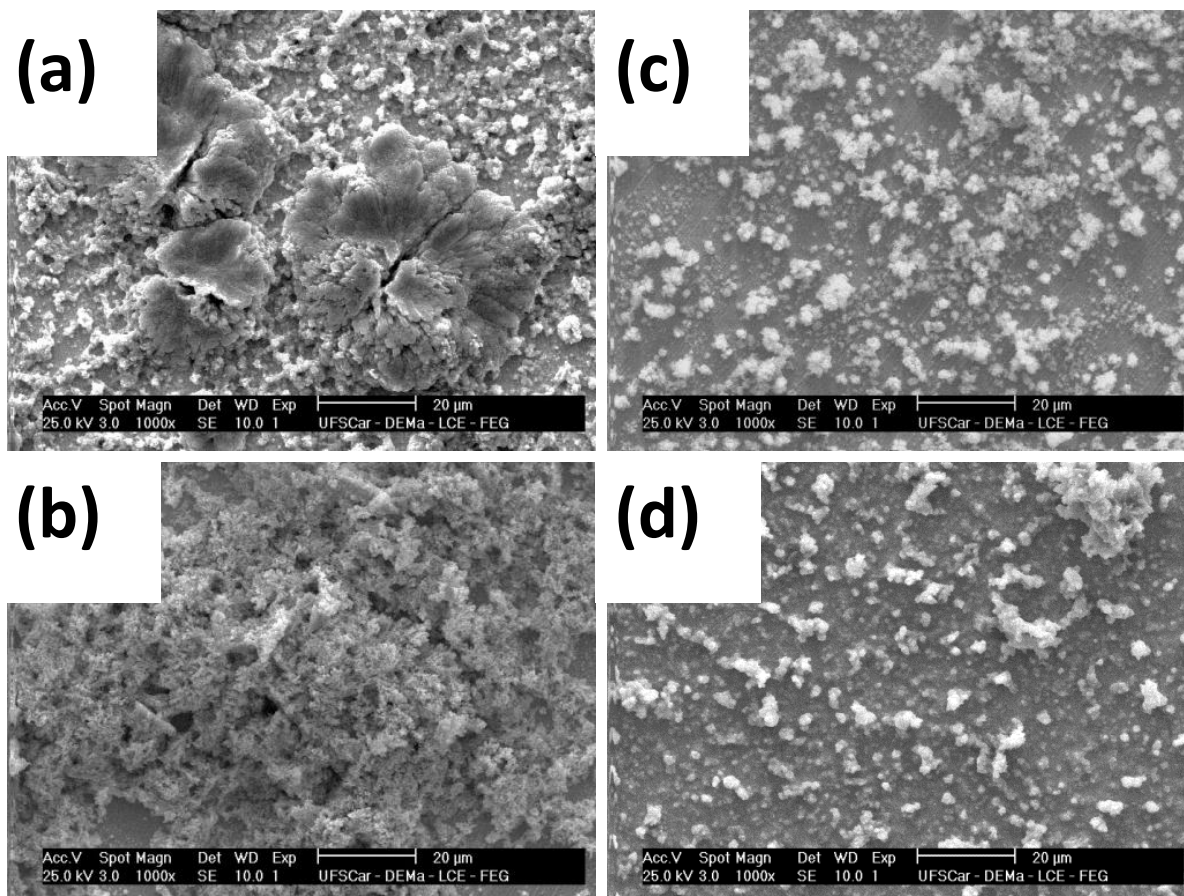


FIGURA 6.34. Micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni produzidos voltametricamente a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (c) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (d).

Comparando-se as morfologias dos depósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni pode-se perceber que foram diferentes, mostrando a influência do Ni devido a sua codeposição junto ao Cu e o Sn (TABELA 6.4).

6.3.10.2 Análise dos Depósitos Produzidos Voltametricamente por EDX

A TABELA 6.4 mostra a análise de EDX dos eletrodepósitos obtidos voltametricamente a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e o efeito do Hasp na composição dos mesmos. Observando a tabela, nota-se que a codeposição

dos metais ocorreu, tanto a partir da solução contendo Cu e Sn, quanto Cu, Sn e Ni, corroborando as sugestões feitas a partir das curvas voltamétricas.

Analisando-se o conteúdo em massa dos eletrodepósitos produzidos a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, na TABELA 6.4, pode-se perceber que o Hasp levou ao aumento nos conteúdos de Cu e Sn dos mesmos. Se estabelecermos a relação Sn/Cu, em % massa, destes depósitos pode-se inferir que o aditivo provocou um aumento mais significativo no conteúdo de Sn. Já no caso dos eletrodepósitos produzidos a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, houve a codeposição dos três metais e a presença do Hasp na solução levou ao aumento do conteúdo de Cu com consequente diminuição do conteúdo de Sn e não interferiu no conteúdo de Ni depositado. A partir das relações entre os conteúdos em massa dos metais em cada depósito não foi possível inferir qual dos metais interferiu de forma mais significativa na codeposição do Ni.

TABELA 6.4. Análise por EDX dos depósitos produzidos voltametricamente a partir de soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ na ausência e presença do Hasp.

Elemento	Eletrodepósitos de Cu-Sn (% massa)		Eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni (% massa)	
	$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$
O	39,56	23,79	46,98	40,06
Cl*	4,89	2,00	11,34	16,20
S*	-	-	-	4,47
Cu	23,69	26,33	23,86	28,01
Sn	31,86	47,97	16,52	9,93
Ni	-----	-----	1,30	1,33

*incorporação proveniente dos sais dos metais das soluções de deposição.

Além disso, a incorporação de Oxigênio ocorreu em todos os depósitos e foi maior nos depósitos de Cu-Sn-Ni comparado aos de Cu-Sn. A incorporação de Oxigênio ocorreu devido à alcalinização da interface metal/solução, que ocorre durante o processo de deposição, o que levou a precipitação de hidróxidos. Além do

mais, uma pequena quantidade de óxidos podem ter sido formados ao ar, imediatamente após a remoção dos eletrodos das soluções de deposição e colocá-los no vácuo, em um dessecador.

6.3.10.3 - Análise dos Depósitos Produzidos Potencialmente por MEV

O efeito do Hasp na morfologia e composição de eletrodepósitos produzidos potencialmente, com carga de deposição de $10,20 \text{ C cm}^{-2}$, foi investigado. As micrografias dos eletrodepósitos produzidos a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ em $E_d = -0,40 \text{ V}$ e $-0,80 \text{ V}$, são mostradas na Fig. 6.35.

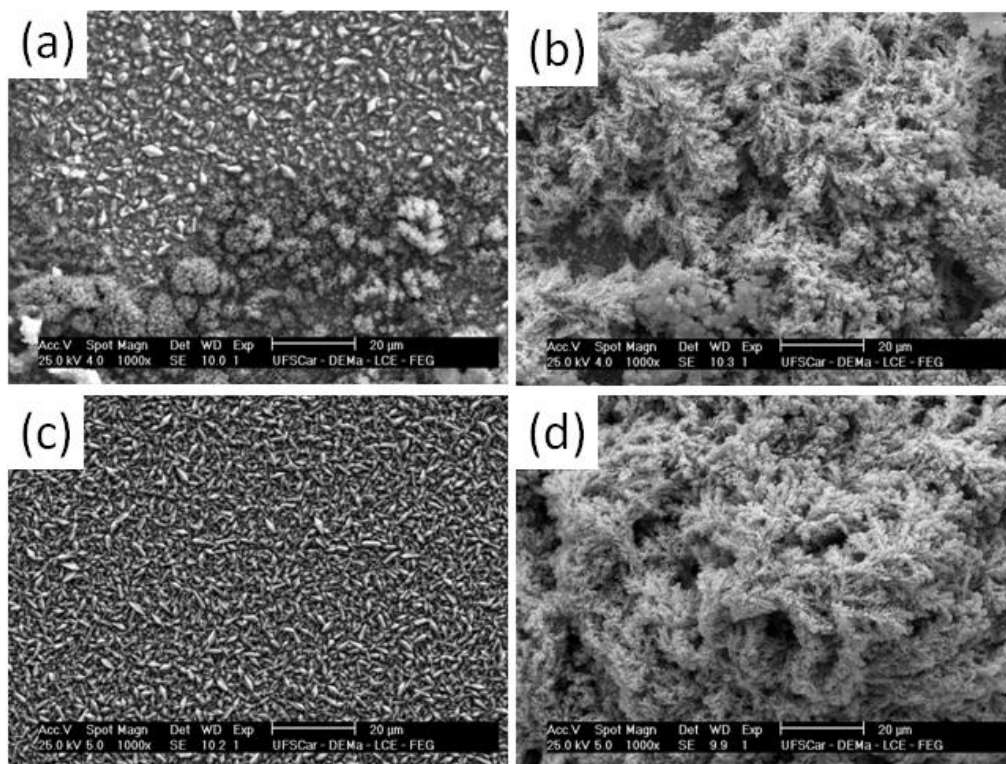


FIGURA 6.35. Micrografias dos depósitos de Cu-Sn produzidos potencialmente em $E_d = -0,40 \text{ V}$ (a) e (c) ou $-0,80 \text{ V}$ (b) e (d), todos com carga de deposição de $10,20 \text{ C cm}^{-2}$, a partir das soluções de deposição $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a) e (b) ou $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (c) e (d).

A Fig. 6.36 mostra as micrografias dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos na ausência (Figs. 6.36(a)-(c)) e presença do Hasp (Fig. 6.36(d)-(f)) em $E_d = -0,40$ V, $-0,80$ V e $-1,0$ V.

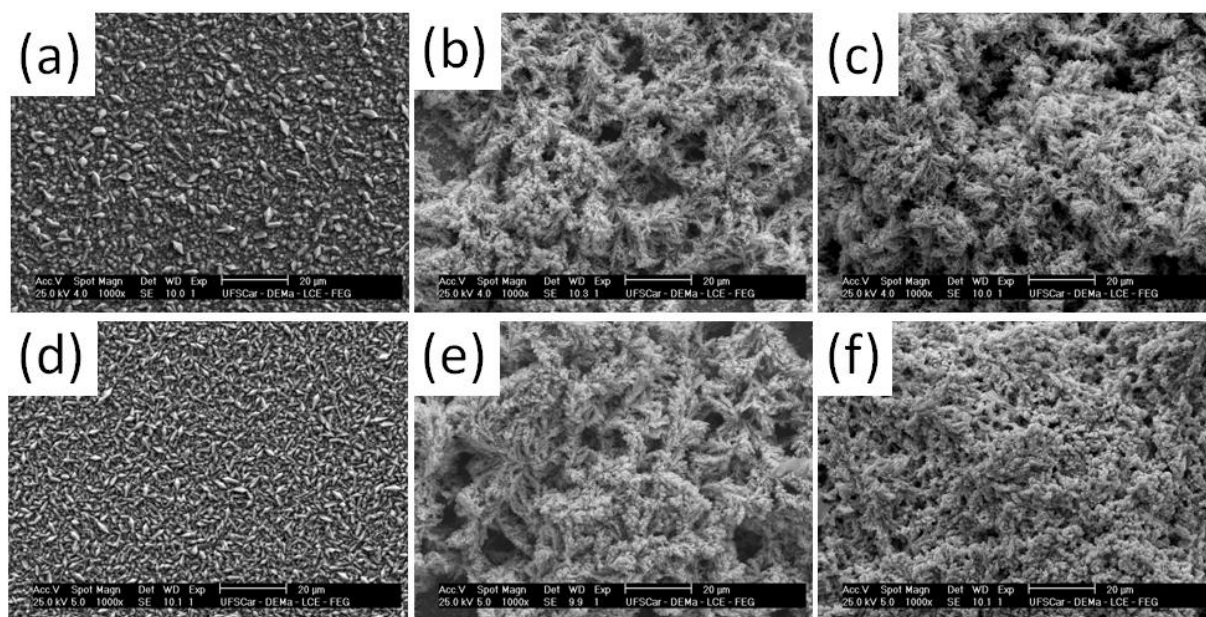


FIGURA 6.36. Micrografias dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos potenciostaticamente em $E_d = -0,40$ V (a) e (d), $-0,80$ V (b) e (e) ou $-1,0$ V (c) e (f), todos com $10,20$ C cm^{-2} , a partir das soluções de deposição de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (a-c) ou $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (d-f).

O depósito produzido a partir da solução $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ em $E_d = -0,40$ V (Fig. 6.36(a)) foi uniforme e formado por cristalitos irregulares coalescidos. O depósito produzido neste mesmo potencial, mas a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ apresentou morfologia similar a aquele produzido na ausência do aditivo, porém, apresentou cristalitos mais refinados (Fig. 6.36(d)). No entanto, quando foram produzidos em E_d mais negativo, ou seja, $E_d = -0,80$ V (Fig. 6.36(b)) e $-1,0$ V (Fig. 6.36(c)) os depósitos foram dendríticos, independente da presença ou não do Hasp. Como pode ser visto na Fig. 6.22, $E_d = -0,80$ V e $-1,0$ V estão em regiões controladas por transporte de massa, independente da presença do ácido aspártico, o que levou ao crescimento dendrítico dos eletrodepósitos obtidos nestes potenciais.

Por fim, destes resultados pode-se observar que os cristalitos dos depósitos produzidos na presença do aditivo foram mais coalescidos. Estes resultados mostraram que o Hasp agiu como aditivo nivelador/abrillantador, refinando os grãos dos cristalitos. Além do mais, a RDH foi mais significativa quando o Hasp esteve presente em solução, por exemplo, em $E_d = -1,0$ V (Fig. 6.22). Ademais, é reportado na literatura que a RDH pode agir também como abrillantador dos grãos [12,18].

6.3.10.4 - Análise dos Depósitos Produzidos Potencialmente por EDX

A composição química dos depósitos de Cu-Sn (Fig. 6.35) e Cu-Sn-Ni (Fig. 6.36) foram analisados também por EDX e suas composições químicas (em % massa) são mostradas nas TABELAS 6.5 e 6.6, respectivamente.

TABELA 6.5. Análise por EDX dos depósitos de Cu-Sn produzidos potencialmente em $E_d = -0,4$ ou $-0,8$ V a partir dos banhos de deposição contendo Cu^{2+}/Sn^{2+} na presença e ausência do ácido aspártico.

Elemento	Eletródipósitos de Cu-Sn (% massa)			
	Com Hasp		Sem Hasp	
	- 0,4 V	- 0,8 V	- 0,4 V	- 0,8 V
Cu	93,8	33,6	74,1	26,1
Sn	3,1	59,2	6,2	68,7
O	3,2	6,7	13,1	4,4
Cl*	-	0,5	1,9	0,8
S*	-	-	4,7	-

*incorporação proveniente dos sais metálicos das soluções de deposição.

A análise dos depósitos de Cu-Sn mostrou que a codeposição dos metais ocorreu tanto em $E_d = -0,40$ V quanto em $E_d = -0,80$ V, independente da

presença do Hasp. De acordo com a TABELA 6.5, o conteúdo de Sn no depósito aumentou ao deslocar o E_d de -0,40 V para -0,80 V, de 3,10% para 59,20%, quando obtido a partir da solução com aditivo, e de 6,20% para 68,70%, quando o aditivo esteve ausente da solução.

Pode-se notar que os depósitos formados foram distintos, ou seja, um rico em Cu, quando obtido em $E_d = -0,40$ V, e o outro rico em Sn no caso dos depósitos produzidos em $E_d = -0,80$ V. A presença do Hasp, favoreceu a deposição do Cu, independente do E_d . Isso significa que os depósitos produzidos na presença do aditivo possuíram uma relação menor entre Sn/Cu que os produzidos em sua ausência. Analisando a TABELA 6.5 observa-se que em $E_d -0,40$ V, a presença do Hasp levou ao aumento do conteúdo de Cu no depósito de 74,1% para 93,8% e conseqüentemente uma diminuição dos conteúdos de Sn (de 6,2% para 3,1%) e O (de 13,1% para 3,2%). Já nos depósitos produzidos em $E_d = -0,80$ V, o Hasp levou ao aumento da % de Cu (de 26,1% para 33,6%) com diminuição do conteúdo de Sn (de 68,70% para 59,2%).

Além do mais, pode ser visto que a incorporação de Oxigênio ocorreu em todos os depósitos e que foram detectadas incorporações de Enxofre e Cloro a partir dos cloretos e sulfatos dos sais metálicos das soluções de deposição, exceto no depósito obtido da solução Cu^{2+}/Sn^{2+} em $E_d = -0,40$ V, provavelmente, devido à morfologia não dendrítica deste depósito (Fig. 6.35(c)).

A TABELA 6.6 mostra a composição química dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos a partir das soluções de deposição tanto na presença quanto ausência do aditivo, mostrados nas Fig. 6.28.

Pode ser visto que a codeposição do Ni junto ao Cu-Sn ocorreu apenas quando o E_d foi -0,80 V ou -1,0 V e que o conteúdo de Ni nos depósitos esteve entre 1,0% e 3,5%. Também, nestes potenciais de deposição o conteúdo de Sn prevaleceu e seu conteúdo foi maior quando obtido na presença do Hasp (68,1%). Também houve a incorporação de Oxigênio nos eletrodepósitos devido à alcalinização da interface metal-solução e, provavelmente, a formação de óxidos superficiais ao ar. Além do mais, a incorporação de Cloro foi detectada nos depósitos produzidos na presença do aditivo devido à incorporação dos sais do banho.

TABELA 6.6. Análise por EDX dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos potenciostaticamente em $E_d = -0,4, -0,8$ V ou $-1,0$ V a partir dos banhos de deposição contendo $Cu^{2+}/Sn^{2+}/Ni^{2+}$ na presença e ausência do ácido aspártico.

Elemento	Eletródipósitos de Cu-Sn-Ni (% massa)					
	Com Hasp			Sem Hasp		
	- 0,4 V	- 0,8 V	-1,0 V	- 0,4 V	- 0,8 V	-1,0 V
O	3,9	8,3	14,4	3,0	8,0	4,1
Cl	0,4	1,3	3,1	-	-	-
Ni	-	1,1	1,6	-	1,0	3,5
Cu	92,6	27,0	26,0	94,0	28,8	24,3
Sn	3,0	62,3	54,9	3,0	62,1	68,1

A presença do aditivo influenciou mais significativamente a composição dos depósitos produzidos em $E_d = -1,0$ V, visto que a relação entre Sn/Cu não foi mantida. Além do mais, analisando a relação Sn/Ni nos depósitos, pode-se inferir que o aumento do conteúdo de Sn favoreceu a deposição do Ni, o que corrobora as análises por DRX.

A análise por EDS dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos nos diferentes potenciais de deposição foi traduzida no gráfico abaixo (Fig. 6.37) que mostra a relação entre a composição da solução de deposição e do depósito formado, em cada potencial.

A Fig. 6.37 mostra a variação do conteúdo de Cu, Sn e Ni nos filmes de Cu-Sn-Ni com a % em massa de cada metal na solução de deposição. A linha de referencia (LR) representa a composição de um depósito produzido com composição igual à da solução de deposição, ou seja, possui a mesma composição da solução de deposição [31, 56]. Para os banhos de $Cu^{2+}/Sn^{2+}/Ni^{2+}$ a concentração total dos metais equivale a 0,26 M, então, a massa de Cu e Ni equivalem a 23 % cada (---) e o Sn, 54 % (---).

Analisando o gráfico, o conteúdo de Cu esteve sempre abaixo da LR (---) em todos os depósitos, ou seja, produzidos a partir dos banhos de $Cu^{2+}/Sn^{2+}/Ni^{2+}$ com ou sem Hasp em $E_d = - 0,40$ V, $- 0,80$ V ou $- 1,0$ V. Também, pode ser visto que o conteúdo de Cu decresceu quando o E_d foi mais negativo, por exemplo, de 94,0%

para 24,3% nos depósitos produzidos em $E_d = -0,40$ V e $-1,0$ V, respectivamente, sem o Hasp.

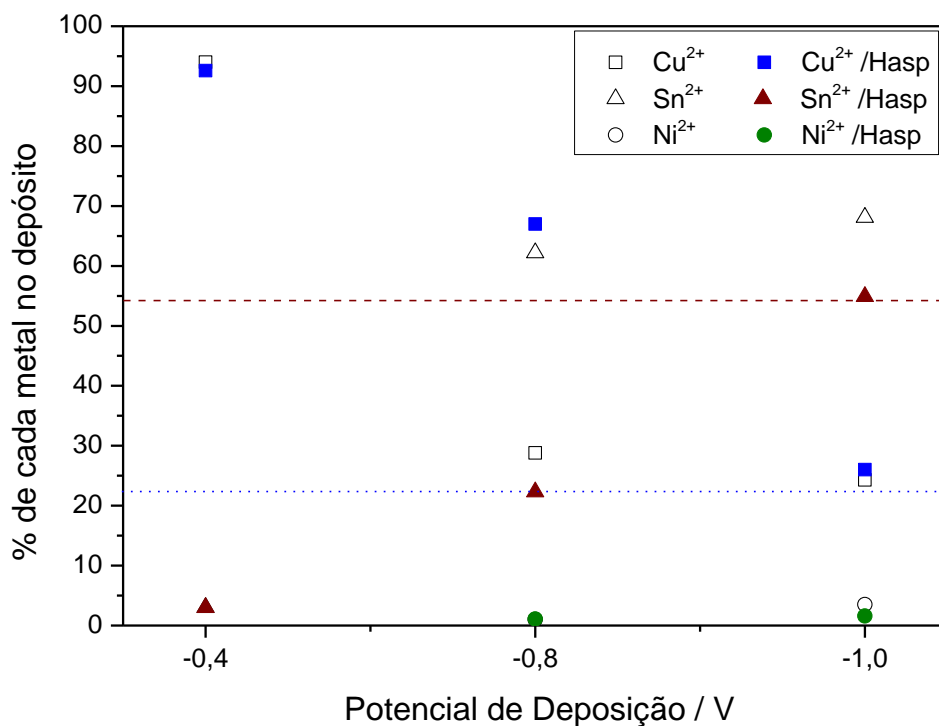


FIGURA 6.37. Variação do conteúdo de Cu, Sn e Ni nos filmes de Cu-Sn-Ni com a % em massa de cada metal na solução de deposição. Linhas de referência para o Cu e Ni (...) e para o Sn (---).

A codeposição do Sn foi irregular em função da presença do Hasp ou do E_d . Em $E_d = -0,40$ V, o conteúdo de Sn esteve abaixo da LR (---), indicando que a codeposição de Cu-Sn ocorreu, mas a deposição do Cu foi preferencial. Em $E_d = -0,80$ V, na presença do Hasp, o conteúdo de Sn foi abaixo da LR, mas quando o aditivo esteve ausente o conteúdo de Sn no banho superou a composição do banho, ultrapassando a LR. Estes resultados nos levam a inferir que o Hasp dificultou a deposição de Sn, facilitando a deposição do Cu. Já em $E_d = -1,0$ V, o conteúdo de Sn nos depósitos foi acima da LR (---) independente da presença do aditivo, indicando que neste potencial a deposição do Sn foi favorecida.

O Ni não se depositou nos filmes produzidos em $E_d = -0,40$ V, independente do aditivo. Em $E_d = -0,80$ V e $-1,0$ V a codeposição do Ni ocorreu tanto a partir de soluções com o aditivo ou sem, e seu conteúdo esteve entre 1,0 e 3,5%, ou seja, esteve sempre abaixo da LR (··).

Pode ser concluído destes resultados que a composição da liga foi alterada em função do potencial de deposição e também da presença do Hasp. Além disso, o tipo de codeposição também foi alterado visto que o Sn esteve próximo a condição de equilíbrio em $E_d = -1,0$ V.

6.3.11 - Caracterização Estrutural dos Eletrodepósitos por DRX

Os eletrodepósitos obtidos tanto voltametricamente quanto potenciostaticamente foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) através de um difratômetro de raios-X: Rigaku equipado com tubo de alvo de cobre. A radiação Cu K- α foi utilizada (1,54056 Å) e a varredura variou de 2° a 120° (2θ), no entanto, os difratogramas aqui apresentados apresentam apenas o intervalo onde as principais difrações ocorreram. Os ângulos dos picos de difração dos difratogramas foram analisados manualmente utilizando o software Origin com o auxílio dos softwares EVA® e X'pert Highscore e comparados aos padrões disponíveis no banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmores, USA [57]) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database [58]).

6.3.11.1 - Depósitos Produzidos Voltametricamente

Os depósitos obtidos voltametricamente foram analisados por DRX e os difratogramas dos depósitos produzidos a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ são mostrados nas Figs. 6.38(a)-(d), respectivamente. Vale ressaltar que a deposição voltamétrica ocorreu do

potencial de circuito aberto até $E_{\lambda} = -1,0$ V, invertida e continuou, no sentido positivo até atingir $j = 0$.

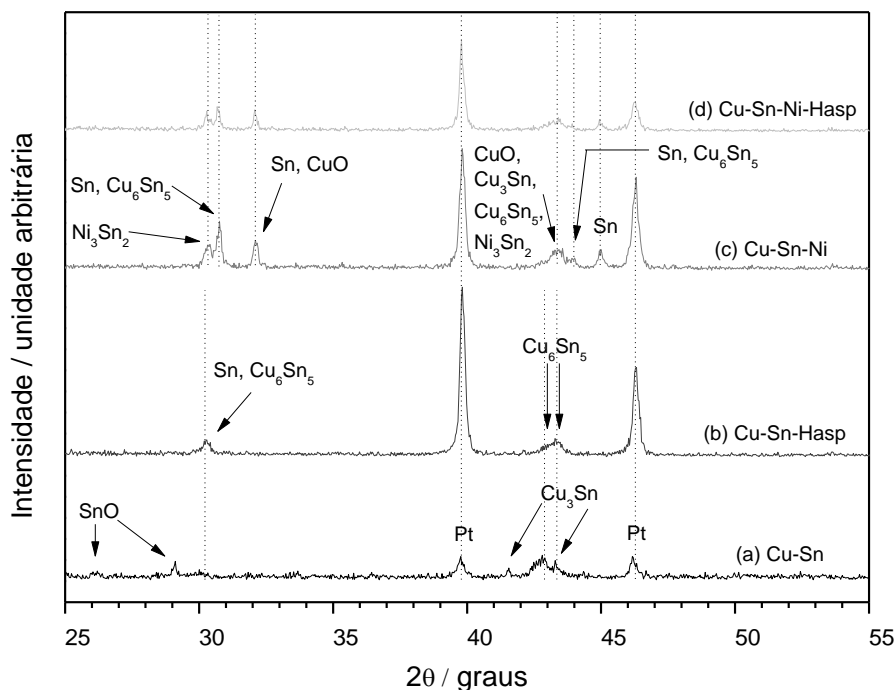


FIGURA 6.38. Difratoogramas dos eletrodepósitos produzidos voltmetricamente a partir de soluções de deposição contendo $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (b), $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (c) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (d).

A análise dos difratogramas dos depósitos produzidos a partir da solução $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (Fig. 6.38(a)) mostrou que o depósito foi composto pelos intermetálicos Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn , além de SnO (formado ao ar) e que o depósito produzido a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (Fig. 6.38(b)) foi composto de Sn e Cu_6Sn_5 . A composição em massa dos eletrodepósitos também foi diferente em função da presença do aditivo e estiveram de acordo com a composição de fases de cada depósito.

O depósito produzido na ausência do Hasp levou a formação de dois intermetálicos e a análise por EDX do mesmo mostrou a presença de 23,69% de Cu e 31,86% de Sn. Esta composição, em massa, esteve coerente de acordo com cálculos teóricos para a formação das fases Cu_3Sn e Cu_6Sn_5 . Tais intermetálicos

são compostos cristalinos formados por dois metais em proporções bem definidas, as quais são mostradas no diagrama de equilíbrio de fases [59] da liga Cu-Sn na Fig. 6.39. Vale lembrar que as ligas obtidas por eletrodeposição fogem da situação de equilíbrio na qual os diagramas são calculados. Além do mais, tais diagramas não apresentam fases contendo oxigênio, o qual foi detectado por EDX. Sendo assim, os diagramas de fases nos serviram como uma diretriz para indexar os difratogramas com as possíveis fases em cada eletrodepósito.

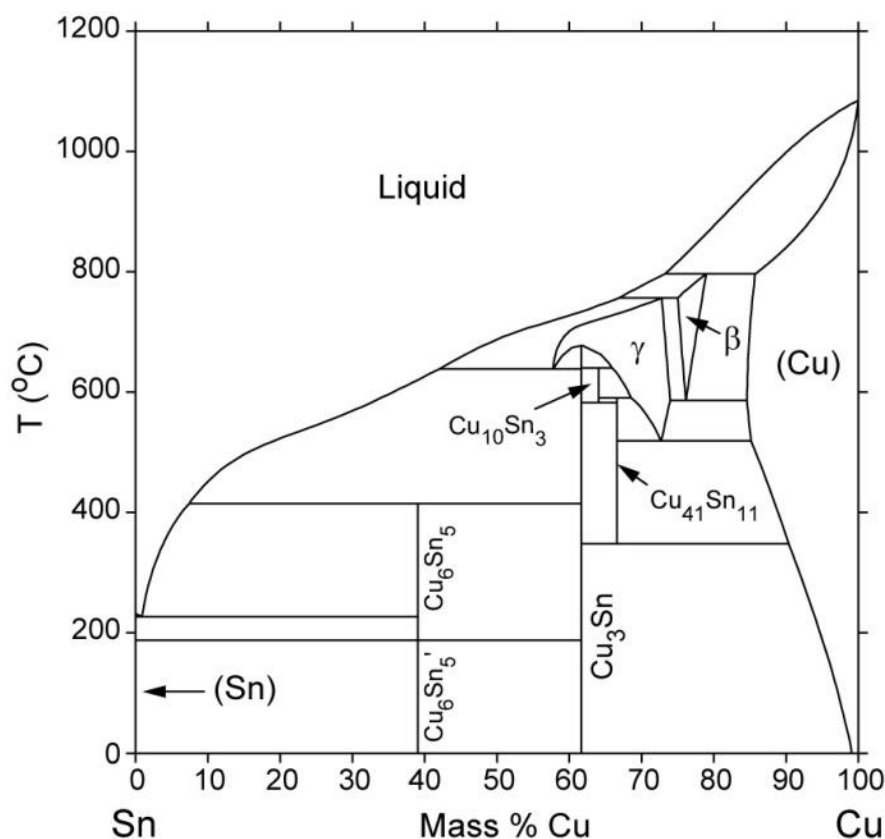


FIGURA 6.39. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Sn

Em termos de porcentagem em massa, os intermetálicos observados nos difratogramas, i.e., Cu_3Sn e Cu_6Sn_5 , podem ser escritos como $\text{Cu}_{0,616}\text{Sn}_{0,384}$ e $\text{Cu}_{0,39}\text{Sn}_{0,61}$, respectivamente. A análise por EDX deste depósito mostrou a presença de 31,86% de Sn. Considerando que ambos intermetálicos foram formados concomitantemente, a massa de Cu (23,69%) esteve distribuída entre os dois intermetálicos formados. Então, pode-se inferir que no primeiro caso

aproximadamente 14,59% do Cu esteve junto a 9,09% de Sn para a formação do Cu_3Sn e, no segundo caso, os 9,10% restantes do Cu estiveram junto a 14,22% de Sn para a formação do Cu_6Sn_5 . Sendo assim restariam 8,55% de Sn no depósito o qual não foi detectado pela análise de DRX, nestas condições. Além do mais, parte do Sn, ao ar, pode ter dado origem ao SnO , observado nos difratogramas.

No depósito formado na presença do Hasp, as fases encontradas foram Cu_6Sn_5 e Sn. Isso significa que toda a massa de Cu (26,33%) esteve presente junto a 41,2% de Sn, no intermetálico, restando então aprox. 6,8% de Sn na forma pura. Além disso, todos os difratogramas apresentaram picos referentes ao substrato de Pt. A partir destes resultados pode-se perceber que o aditivo influenciou o processo de nucleação no caso dos depósitos de Cu-Sn visto que diferentes fases foram formadas quando em sua presença.

Com o objetivo de obter a liga ternária de Cu-Sn-Ni, depósitos foram produzidos a partir das soluções $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (Fig. 6.38(c)) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (Fig. 6.38(d)). De acordo com a análise dos difratogramas foi possível inferir que os depósitos foram formados por Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Ni_3Sn_2 , Sn e possivelmente CuO e SnO , independentemente da presença do Hasp. As fases encontradas a partir da análise por DRX foram coerentes com o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Cu-Sn-Ni [60,61], Fig. 6.40, e os cálculos teóricos em função da composição, em massa dos depósitos também estiveram de acordo com a composição de cada um.

As ligas binárias Cu_3Sn e Ni_3Sn_2 em termos de % em massa podem ser escritas como $\text{Cu}_{0,39}\text{Sn}_{0,61}$ e , respectivamente $\text{Ni}_{0,43}\text{Sn}_{0,57}$. Sendo assim, analisando as fases detectadas por DRX e os conteúdos em massa obtidos por EDX em cada caso, no depósito produzido na ausência do Hasp todo o Ni se uniu a parte do Sn para a formação da liga Ni_3Sn_2 . O restante do Sn esteve distribuído em outras fases como a Cu_3Sn , SnO e Sn. Da mesma forma, a massa de Cu esteve distribuída entre duas fases, a Cu_3Sn e possivelmente CuO . Além do mais, estes resultados indicam que a presença do aditivo não alterou a formação de fases, em nenhum dos casos.

Ademais, a análise por EDX mostrou que houve a incorporação de Oxigênio em todos os depósitos, mas as análise por DRX dos mesmos, produzidos

nestas condições, mostrou que a única fase contendo Oxigênio foi SnO, no casos dos depósitos de Cu-Sn e CuO, no caso dos depósitos de Cu-Sn-Ni.

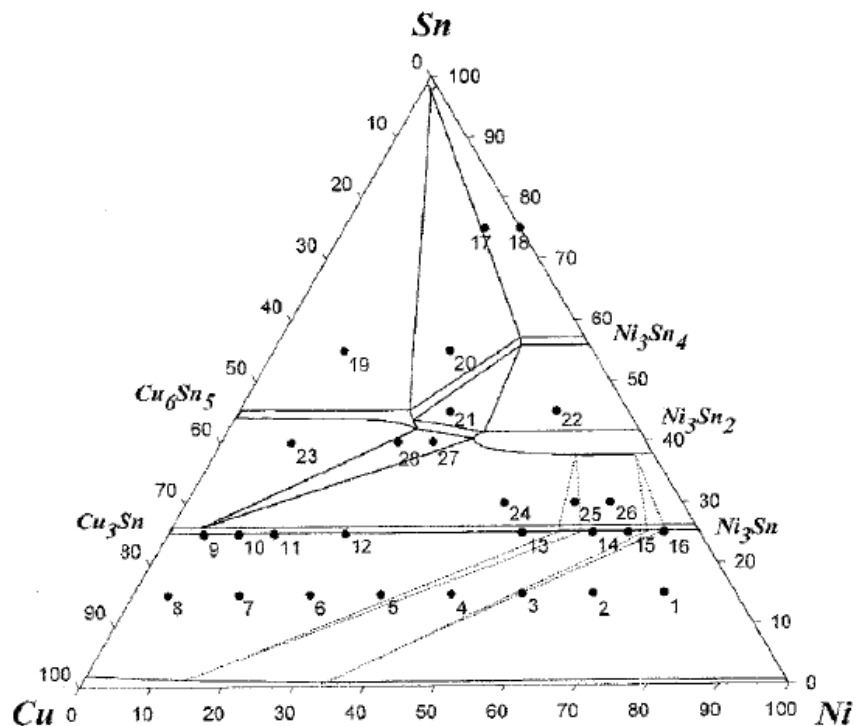


FIGURA 6.40. Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Sn-Ni

Tais óxidos podem ter sido formados sobre o depósito devido a alcalinização da interface metal-solução ou até mesmo ao ar e podem não ter sido detectados por DRX possivelmente por serem amorfos ou por sua quantidade formada estar abaixo do limite de detecção da técnica.

6.3.11.2 - Depósitos produzidos potenciostaticamente

As Figs. 6.41(a)-(d) mostram os difratogramas obtidos dos eletrodepósitos de Cu-Sn produzidos na presença e ausência do Hasp, potenciostaticamente em $E_d = -0,40$ V e $-0,80$ V, com carga de deposição $10,20$ C cm^{-2} .

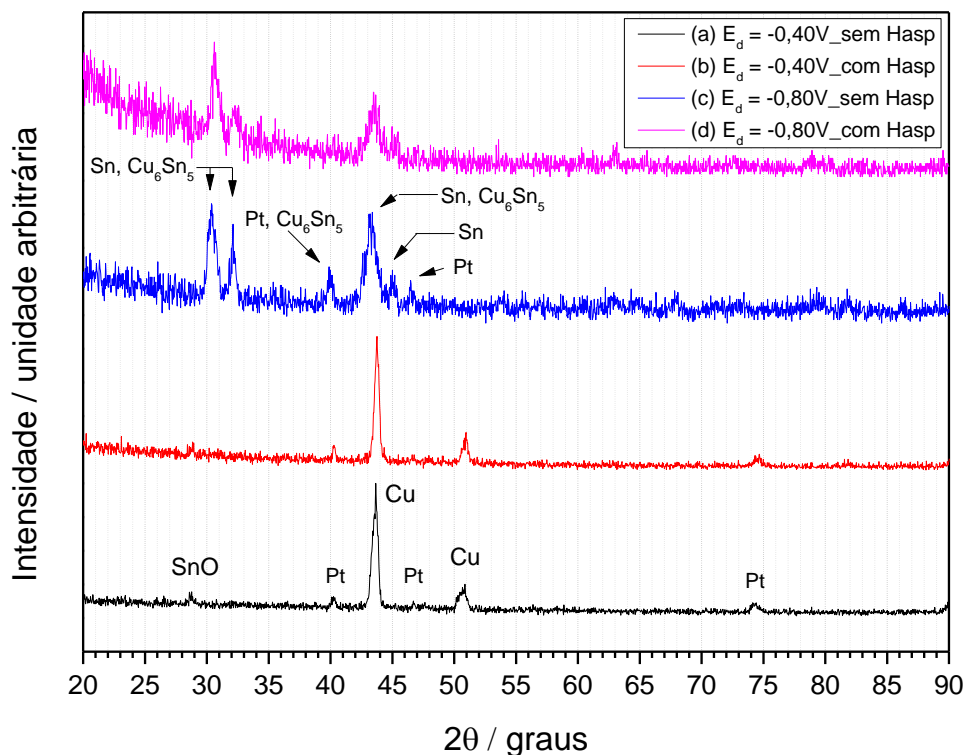


FIGURA 6.41. Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente a partir de soluções de deposição contendo $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ ($E_d = -0,4$ V (a) e $-0,8$ V (b)) ou $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ ($E_d = -0,4$ V (c) e $-0,8$ V (d)).

Os difratogramas obtidos dos depósitos obtidos em $E_d = -0,40$ V a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (Fig. 6.41(a)) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (Fig. 6.41(b)) mostraram apenas a fase de Cu policristalino. Na análise destes depósitos por EDX, foi detectada uma pequena quantidade de Sn (TABELA 6.5) a qual foi detectado pela análise na forma de SnO (possivelmente formado ao ar). Em $E_d = -0,80$ V, independente do Hasp, os depósitos foram formados por uma mistura de Sn e Cu_6Sn_5 (Fig. 6.41(c)-(d)). Também, nenhuma fase contendo O foi detectada, embora a análise por EDX desses depósitos tenham acusado a presença de Oxigênio, devido provavelmente à baixa cristalinidade dos óxidos ou hidróxidos formados. Além do mais, todos os difratogramas apresentaram picos referentes ao substrato de Pt.

Até aqui, pode-se concluir que as orientações cristalográficas dos filmes foram independentes da presença do aditivo, mas, dependentes do potencial de deposição.

O efeito do ácido aspártico pode ser visto quando comparamos a análise por EDX dos depósitos produzidos na presença e ausência dele. A liga binária Cu_6Sn_5 em termos de % em massa pode ser escrita como $\text{Cu}_{0,39}\text{Sn}_{0,61}$. Sendo assim, analisando as fases detectadas por DRX e os conteúdos em massa obtidos por DRX, no depósito produzido em - 0,80 V e na ausência do Hasp, todo o Cu eletrodepositado se uniu ao Sn para a formação da liga binária, ou seja, 26,10% de Cu. Isto significa que 40,82% do Sn foi necessário para formação da liga. Então, 27,87% do Sn restante estiveram na forma de Sn puro.

Da mesma maneira, no depósito produzido na presença do aditivo, os 33,60% de Cu estiverem na liga binária junto com 52,55% do Sn, restando apenas 6,65% de Sn na forma pura. Em outras palavras, o Hasp levou ao aumento na quantidade da fase binária Cu_6Sn_5 .

As Figs. 6.42(a) e 6.42(b) mostram os difratogramas obtidos dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em $E_d = - 0,40 \text{ V}$, $- 0,80 \text{ V}$ e $- 1,0 \text{ V}$ para os depósitos de Cu-Sn-Ni, produzidos na ausência e presença do Hasp, respectivamente, todos com carga de deposição $10,20 \text{ C cm}^{-2}$.

Os difratogramas dos depósitos produzidos em $-0,40 \text{ V}$ a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}\text{Sn}^{2+}\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (Figs. 6.42(a) e 6.42(b)) foram similares aos depósitos produzidos a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ na presença ou ausência do Hasp, ou seja, o Cu foi a única fase detectada por DRX. A análise por EDX destes depósitos também mostrou a presença de uma pequena quantidade de Sn e Oxigênio, o que nos leva a pensar que estas fases estiveram abaixo do limite de detecção da técnica ou foram de baixa cristalinidade. Os depósitos produzidos em $- 0,80 \text{ V}$ (Figs. 6.42(—)) ou $-1,0 \text{ V}$ (Fig. 6.42(—)) foram compostos por Sn, SnO, Cu_6Sn_5 e Ni_3Sn_2 , independente da presença do aditivo. Além do mais, o substrato de Pt foi detectado.

Destes resultados pode-se inferir que a estrutura dos depósitos dependeu apenas do potencial de deposição e foi independente da presença do ácido aspártico no banho.

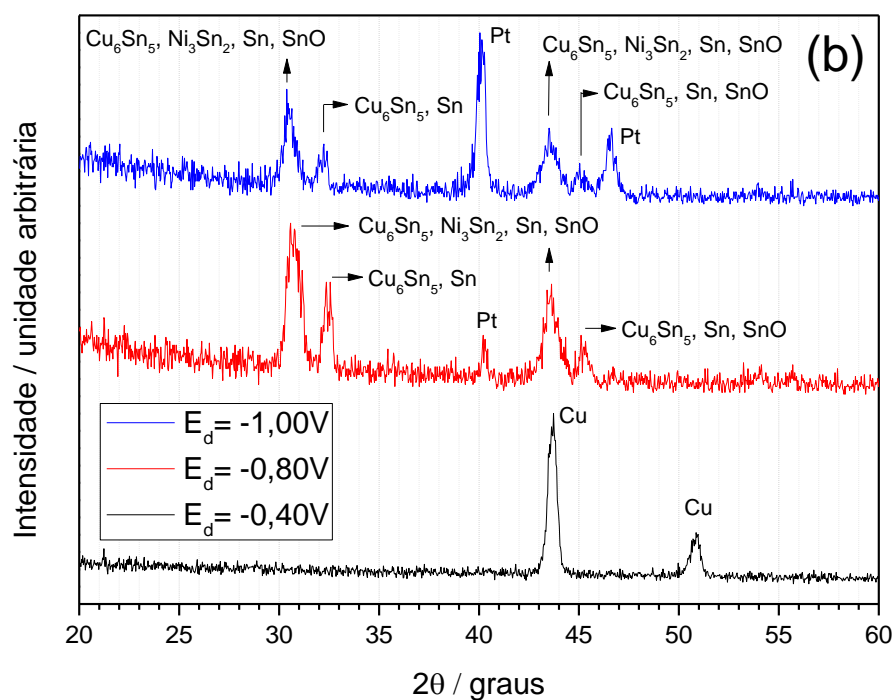
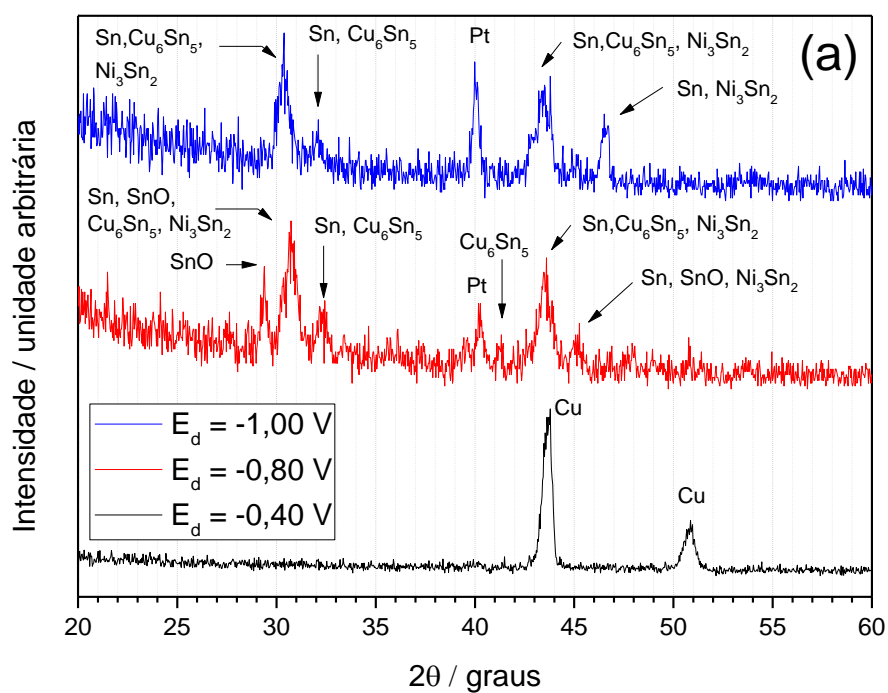


FIGURA 6.42. Difratogramas dos eletrodépósitos produzidos potenciostaticamente a partir de soluções de deposição contendo $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (a) ou $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (b) em $E_d = -0,4 \text{ V}$ (—), $-0,8 \text{ V}$ (—) ou $-1,0 \text{ V}$ (—).

Considerando as duas fases binárias formadas (em $E_d = -0,80$ V ou $-1,0$ V), pode-se assumir que todo o Cu eletrodepositado esteve no intermetálico Cu_6Sn_5 e todo o Ni depositado esteve no intermetálico Ni_3Sn_2 . Então, a quantidade destas duas fases foi dependente do conteúdo de Cu e Ni nos eletrodepósitos

De acordo com a análise de EDX dos depósitos obtidos em $E_d = -0,80$ V, a presença do Hasp não modificou significativamente a quantidade em massa dos metais. O Cu decresceu de 28,8% para 27,0%, a quantidade de Ni e Sn aumentaram de 1,0% para 1,1% e de 62,1% para 62,3%, respectivamente, levando-nos a concluir que os depósitos possuíam praticamente a mesma composição.

Nos depósitos obtidos em $E_d = -1,0$ V, a estrutura dos depósitos foi idêntica aos depósitos produzidos em $-0,80$ V, isto é, Sn, Cu_6Sn_5 e Ni_3Sn_2 , mas, neste caso, o Hasp interferiu na quantidade de cada fase formada. O depósito produzido sem aditivo foi composto por 3,5%, 24,3%, 68,1% e 4,1% de Ni, Cu, Sn e O, respectivamente, enquanto que o depósito produzido com o Hasp foi composto por 1,6%, 26,0%, 54,9% e 14,4% de Ni, Cu, Sn e O respectivamente (além da incorporação de 3,1% de Cl). Então, pode-se inferir que os depósitos produzidos na presença do aditivo possuíam maior quantidade da fase Cu_6Sn_5 e menor quantidade de Ni_3Sn_2 comparando-se com o produzido na ausência dele. Além disso, no filme produzido em $E_d = -0,80$ V a presença do Hasp levou a um aumento da quantidade de Sn puro formado, de 15,70% para 18,59% e no depósito produzido em $E_d = -1,0$ V, a quantidade de Sn puro diminuiu de 25,38% para 12,08%. Vale lembrar que o SnO foi formado ao ar, a partir das quantidades de Sn na fase pura.

6.4 - Análise do processo de dissolução dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni produzidos sobre Pt

A determinação da composição química de filmes metálicos é de grande importância para diversas aplicações e muitos estudos já foram publicados a respeito da dissolução de ligas maciças. Pickering *et al* [62] investigaram os processos de dissolução de ligas maciças e propuseram mecanismos para o

entendimento dos mesmos. Um dos modelos de dissolução foi o da difusão volumétrica, que requer a presença de um excesso de divacâncias, as quais são criadas por um sobrepotencial. As densidades de corrente de dissolução (j_{diss}) de divacâncias são da ordem de aproximadamente $40 \mu\text{A cm}^{-2}$, sendo que dissolução simultânea dos componentes da liga ocorre quando as j_{dis} observadas são bem maiores que aproximadamente $100 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Como dito anteriormente, a eletrodeposição de ligas metálicas pode dar origem a diferentes estruturas em um mesmo eletrodepósito, nem sempre correspondente aos diagramas de equilíbrio de fases. A literatura mostra que a voltametria de dissolução anódica (VDA) é muito sensível ao tipo de liga eletrodepositada. A VDA pode ser realizada, tanto a partir da mesma solução de deposição da liga [63] quanto em um eletrólito diferente ao da deposição [64]. No voltamograma resultante aparecem picos que são associados com a composição e estrutura das fases dos depósitos. Os constituintes de uma liga, podem se dissolver via diversos mecanismos, entre eles, a dissolução simultânea, na qual os constituintes de uma liga dissolvem-se de acordo com a composição estequiométrica da liga, ou seja, como se fosse um metal puro. Brainina propôs modelos para dissolução voltamétrica de metais puros [65]. Nesse sentido, a VDA conjuntamente com a espectroscopia de difração de raios-X, foi utilizada para análise do processo de dissolução dos filmes de Cu-Sn-Ni, obtidos por eletrodeposição. Para este estudo, os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em $E_d = -1,0 \text{ V}$ e carga de deposição (Q) $10,20 \text{ C cm}^{-2}$.

Foi verificado na literatura que o HCl seria um bom eletrólito para a dissolução de cada um dos metais [30], individualmente, portanto, este foi o eletrólito escolhido também para o estudo da dissolução da liga formada, ou seja, pela mistura de fases: Sn, Cu_6Sn_5 , Ni_3Sn_2 . Definido o eletrólito, a concentração do mesmo e a velocidade de varredura de dissolução foram investigadas, pois, escolhidas inadequadamente prejudicariam a eficiência do processo (ϕ). A partir das curvas voltamétricas de dissolução dos eletrodepósitos foram calculadas as densidades de cargas de dissolução (q_{diss}) para cada concentração de HCl. Sendo assim, a ϕ foi dada pela relação: $\phi = (q_{\text{diss}} / q_d) \times 100$.

Com o objetivo de encontrar a concentração ideal do HCl a ser utilizada nos estudos da dissolução voltamétrica dos eletrodepósitos, curvas voltamétricas de

dissolução dos depósitos Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp em diferentes concentrações de HCl e a 10 mV s^{-1} , foram realizadas (Fig. 6.43).

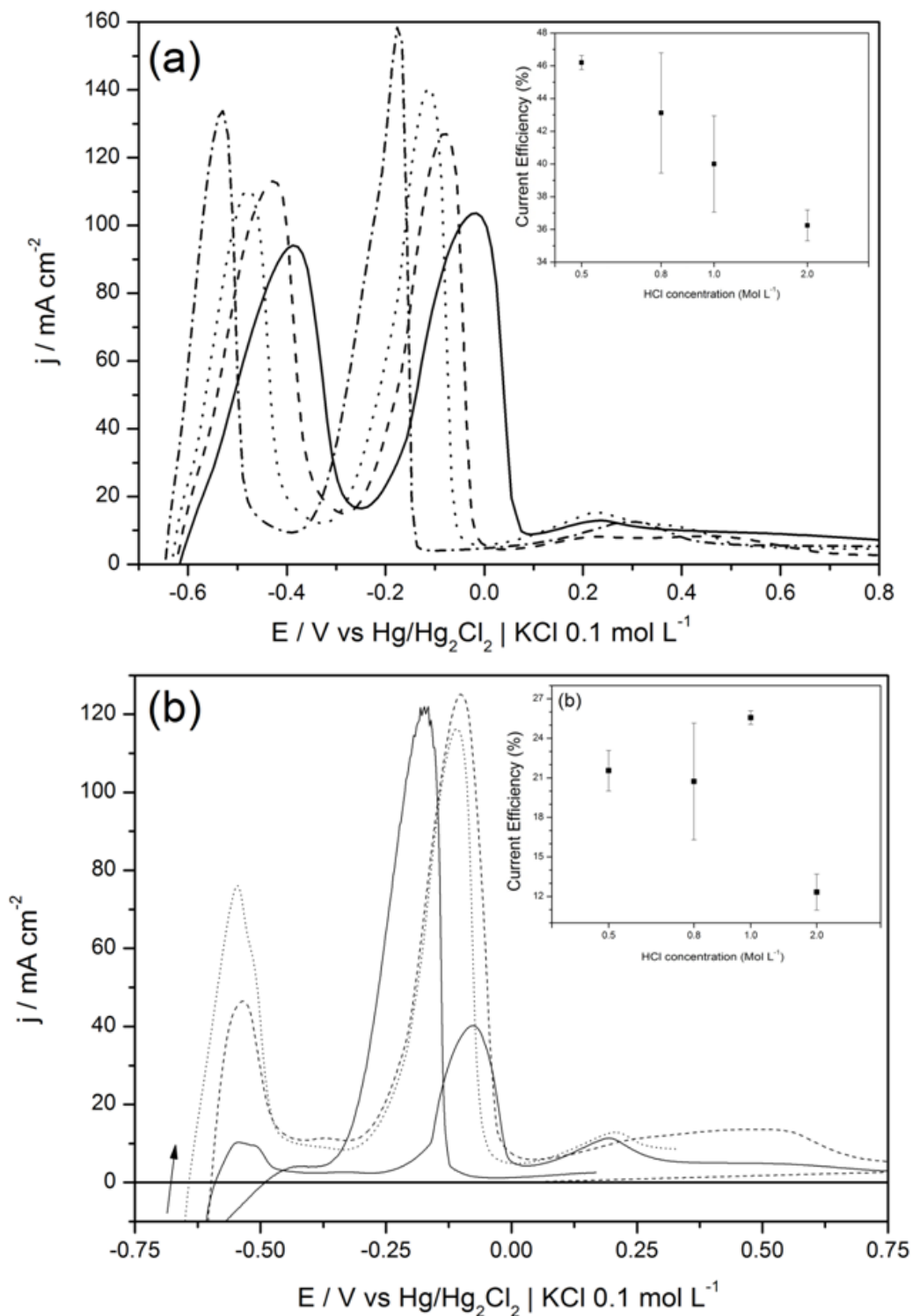


FIGURA 6.43. VDA dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni (a) e Cu-Sn-Ni-Hasp (b) em diferentes concentrações de HCl: 0,5 M (—), 0,8 M (---), 1,0 M (···) e 2,0 M (-.-); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Os *inserts* mostram a eficiência de corrente para cada concentração de HCl.

Analisando as figuras obtidas, pode-se verificar que as curvas voltamétricas da dissolução dos depósitos produzidos a partir das soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (Fig. 6.43(a)) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (Fig. 6.43(b)) foram semelhantes e apresentaram três picos de dissolução, entretanto, os perfis e a área dos picos foram diferentes para cada depósito. Comparando as eficiências dos processos de dissolução nota-se que foram similares, considerando o erro experimental (*inserts*), quando a dissolução foi realizada em HCl foi 0,8 M e 1,0 M, para ambos eletrodepósitos, isto é, Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp. Vale ressaltar que as eficiências foram maiores no caso da dissolução do depósito produzido na ausência do aditivo. Por outro lado, quando a concentração de HCl foi 2,0 M, menores áreas dos picos anódicos foram observadas e, portanto, menores eficiências, como é mostrado nos inserts das Figs. 6.43(a) e 6.43(b). Também, em 0,5 M de HCl os eletrodepósitos não se dissolveram por completo, mesmo diminuindo a velocidade de varredura para $5,0 \text{ mV s}^{-1}$. Nota-se também que uma maior concentração de HCl levou ao deslocamento do potencial de início da dissolução para valores menos negativos, ou seja, facilitando o processo de dissolução. Por fim, comparando-se as eficiências de corrente das dissoluções voltamétricas, pode ser observado que para ambos os depósitos as eficiências foram similares quando a concentração de HCl foi 0,8 M e 1,0 M, considerando o erro experimental envolvido, para ambos os depósitos. Também, no caso da dissolução em 2,0 M de HCl, a baixa eficiência do processo foi causada pelo fato da solução ser muito corrosiva, havendo então uma dissolução química (lixiviação) do eletrodepósitos. Além do mais, pode ser visto que todas as eficiências foram menores que 100% devido à RDH envolvida no processo de deposição. Estes resultados mostram que o processo de dissolução foi significativamente dependente da concentração de HCl.

Tendo em conta os resultados destes estudos de dissolução dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos com e sem Hasp, as soluções de HCl 0,8 M e 1,0 M foram selecionadas pra se investigar o processo de dissolução dos mesmos por meio da técnica de VDA em diversas velocidades de varredura. Além disso, o depósito restante após cada pico de dissolução foi analisado por MEV, EDX e DRX .

6.4.1 - Comparação entre as voltametrias de dissolução anódica dos depósitos de Cu, Sn, Ni e Cu-Sn-Ni produzidos na presença do Hasp.

Estudos da dissolução dos eletrodepósitos de Cu, Sn e Ni em HCl 0,8 M foram realizados para se verificar em quais potenciais estes metais se dissolveriam. Os eletrodepósitos de Cu e Sn foram obtidos potenciostaticamente, em $E_d = -0,8$ V com $q_d = 1,02$ C cm⁻² e $2,55$ C cm⁻², respectivamente, enquanto o Ni, foi depositado voltametricamente, até atingir $E_\lambda = -1,70$ V ($q_d \sim 21,0$ C cm⁻²), isto para ativar um maior número de sítios da Pt para que a deposição maciça de Ni ocorresse. Todos os depósitos foram produzidos sobre substrato de Pt e na presença do aditivo. A Fig. 6.44 mostra as curvas voltamétricas de dissolução dos depósitos de Cu, Sn e Ni produzidos na presença do Hasp. Para comparação, a curva de dissolução do eletrodepósito de Cu-Sn-Ni, também produzido com o aditivo, em solução de HCl 0,8 M é apresentada.

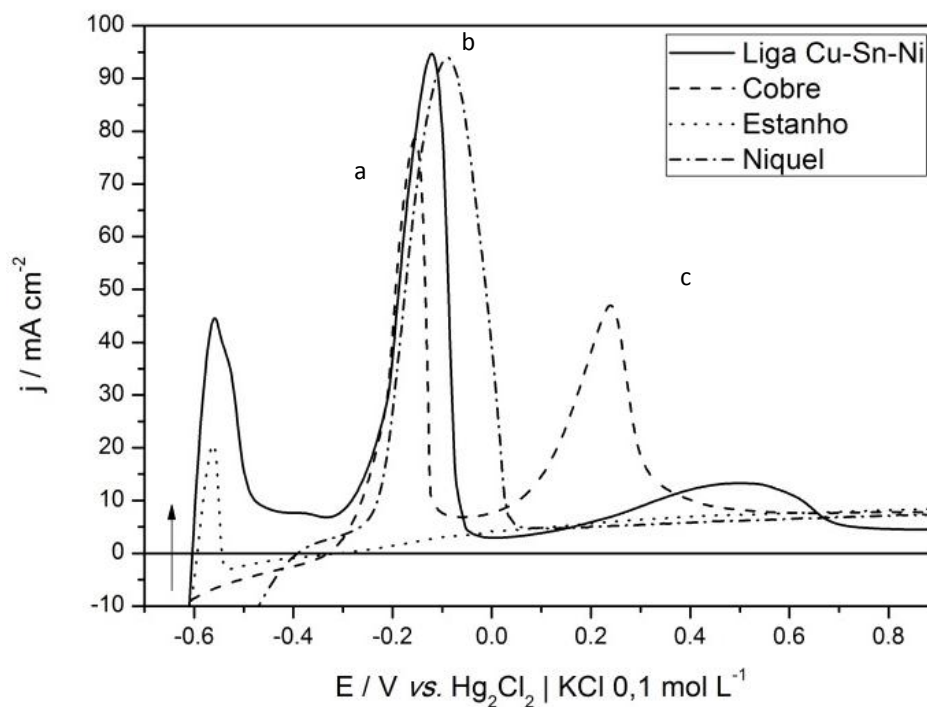


FIGURA 6.44. Curvas voltamétricas anódicas da dissolução dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni (—), Cu (---), Sn (...) e Ni (-.-) em HCl 0,8 M a $v = 10$ mV s⁻¹, em substrato de Pt. Todos os depósitos produzidos na presença do Hasp.

A partir das curvas voltamétricas de dissolução de Sn e do Ni, pode ser observado que estas apresentaram apenas um pico de dissolução em - 0,56 V e - 0,09 V, respectivamente, enquanto a dissolução do depósito de Cu mostrou a formação de dois picos anódicos, um em - 0,15 V e outro em + 0,24 V, devido a oxidação do Cu^0 a Cu^+ , formando um filme de CuCl e após isto, a oxidação do Cu^+ (CuCl) e do Cu^0 restante a Cu^{2+} .

Comparando os voltamogramas de dissolução dos depósitos dos metais individuais com a dissolução da liga Cu-Sn-Ni (—) era de se esperar que compostos contendo Sn iniciassem seu processo de dissolução na região do primeiro pico *a* e os compostos contendo Cu e/ou Ni, na região do segundo pico *b*. Entretanto, nesta condição, compostos contendo Cu e Ni já começam a se dissolver na região do primeiro pico, juntamente com o Sn, assim como poderá ser visto adiante pelas análises de DRX.

6.4.2 - VDA dos depósitos de Cu-Sn-Ni em HCl 0,8 M à diversas velocidades de varredura.

Primeiramente, de modo a determinar a melhor velocidade de varredura para os estudos de dissolução, os eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni, produzidos na presença e ausência do Hasp, foram dissolvidos voltametricamente em HCl 0,8 M, como mostra a Fig. 6.45(a) e 6.45(b), respectivamente. Comparando as curvas voltamétricas com a eficiência do processo de deposição (*inserts*) pode-se verificar que as melhores eficiências foram obtidas quando a VDA foi realizada a 10,0 e a 25 mV s^{-1} , portanto, essas velocidades foram escolhidas para os estudos do processo de dissolução dos eletrodepósitos de forma a simular um processo de corrosão lento e outro rápido.

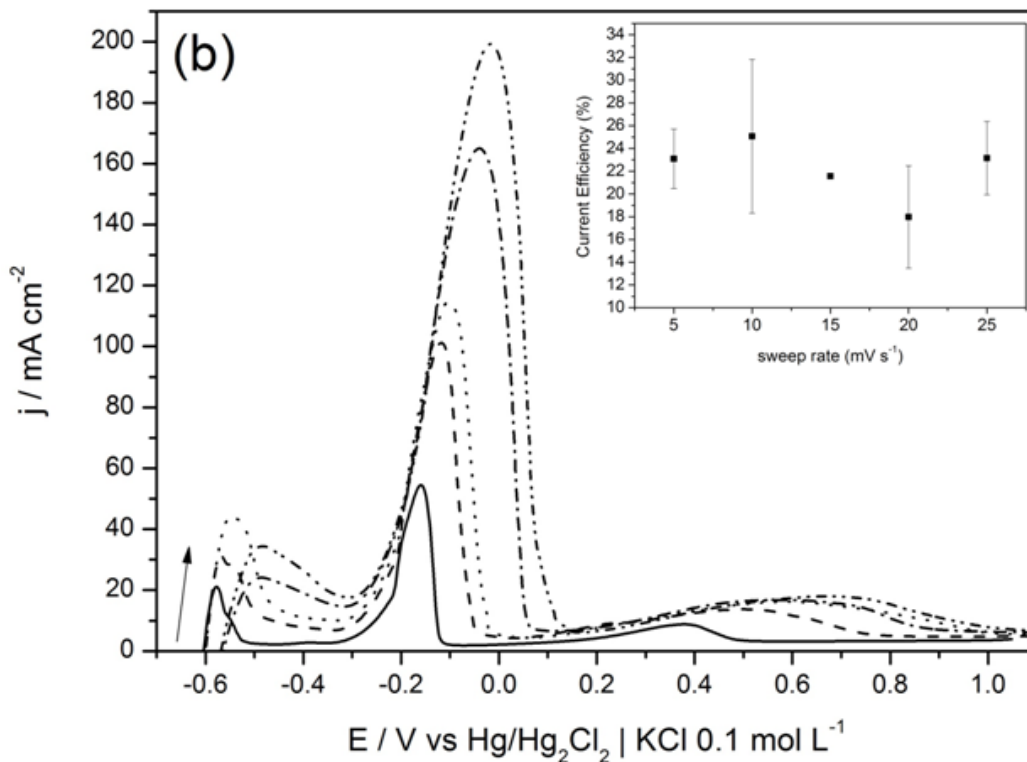
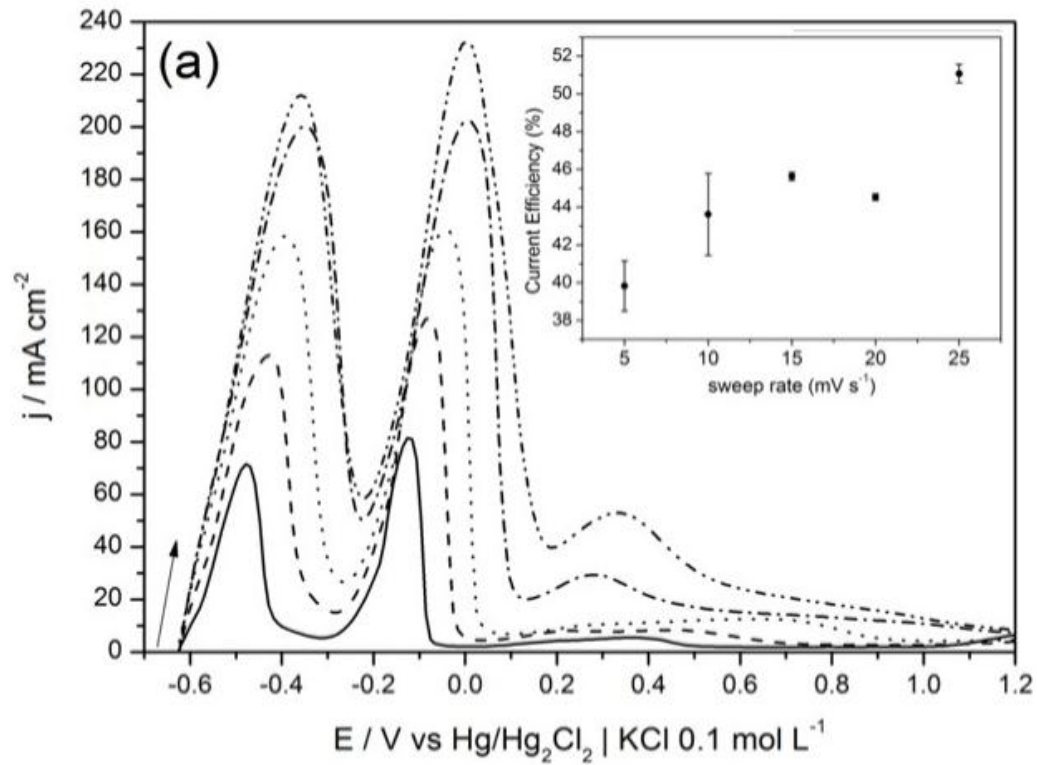


FIGURA 6.45. VDA dos eletrodeposítos de Cu-Sn-Ni (a) e Cu-Sn-Ni-Hasp (b) em diferentes velocidades e varredura: 5,0 (—), 10,0 (---), 15,0 (···), 20,0 (-.-) e 25,0 mV s^{-1} (-.-) em HCl 0,8 M e substrato de Pt.

A Fig. 6.46 mostra as micrografias dos depósitos restantes após os picos de dissolução *a* e *b* com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. As Figs. 6.46(a) e 6.46(c) se referem aos depósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp após a dissolução do pico *a*, respectivamente. De forma similar, as Figs. 6.46(b) e 6.46(d) se referem aos depósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp após a dissolução do pico *b*, respectivamente.

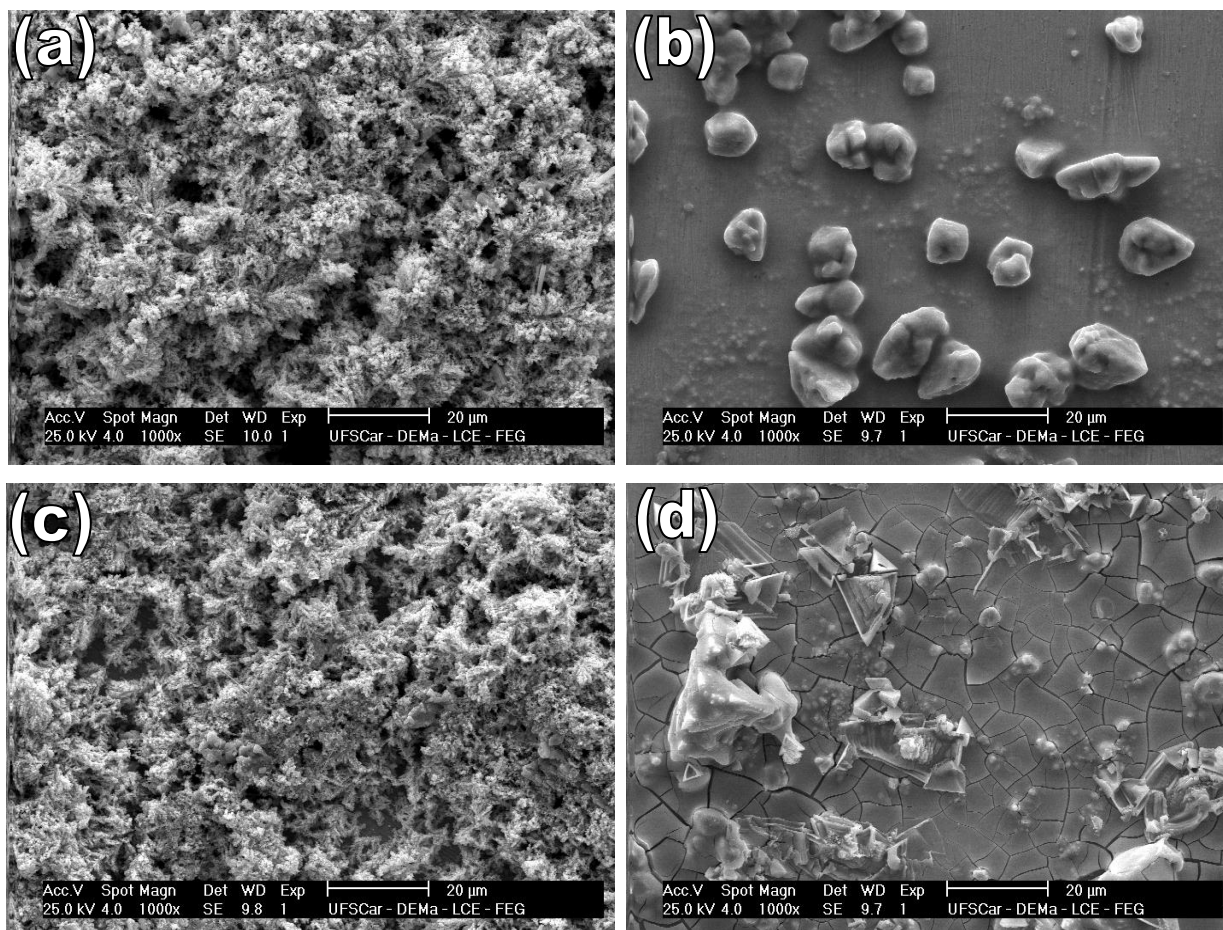


FIGURA 6.46. Micrografias dos depósitos de Cu-Sn-Ni restantes após a dissolução do pico *a* (a) e (c) e após o do pico *b* (b) e (d) em HCl 0,8 M. Os depósitos foram produzidos sem aditivos (a e b) ou com o ácido aspártico (c e d); $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Comparando-se os depósitos após a dissolução do pico *a* (Figs. 6.46(a) e 6.46(c)), pode ser observado que estes foram porosos e dendríticos e também que já houve o início da exposição do substrato de Pt. Por sua vez, comparando os depósitos resultantes após a dissolução do pico *b* (Figs. 6.46(b) e 6.46(d)) pode ser visto que as morfologias dos depósitos foram diferentes entre si, isto é, o depósito de Cu-Sn-Ni produzido na ausência do Hasp, quando dissolvido

mostrou apenas alguns cristalitos isolados sobre a superfície da Pt enquanto o produzido com o Hasp se mostrou mais compacto, ou seja, ainda restou uma camada (com algumas trincas) recobrindo o substrato. Além disso, sobre esta camada, cristalitos irregulares com diferentes tamanhos foram observados. A partir destes resultados pode-se inferir que o ácido aspártico influenciou positivamente o processo de deposição visto que o depósito produzido em sua presença ofereceu melhor proteção ao substrato contra a corrosão, pois após o pico *b* ainda restou uma camada de depósito recobrindo o substrato o qual constituiu uma barreira física entre o eletrólito corrosivo e o substrato.

A análise por EDX dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp foi realizada antes e depois de cada pico de dissolução. A TABELA 6.7 mostra que mesmo após os processos de dissolução que ocorreram na região dos picos *a* e *b*, ainda restou Cu, Sn e Ni no eletrodepósito. Isso pode ser explicado pelo fato de diferentes fases terem sido formadas, as quais possuíam diferentes energias de ligação e, portanto, diferentes potenciais de dissolução.

TABELA 6.7. Conteúdo, em porcentagem em massa, dos elementos nos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp como obtidos e após cada pico de dissolução.

Elemento	Conteúdo nos eletrodepósitos (% em massa)					
	Cu-Sn-Ni			Cu-Sn-Ni-Hasp		
	Eletrodepósito como obtido	Após o pico <i>a</i>	Após o pico <i>b</i>	Eletrodepósito como obtido	Após o pico <i>a</i>	Após o pico <i>b</i>
O	14,39	4,41	11,84	3,55	7,53	10,29
Cl	3,13	7,87	2,95	0,83	8,07	9,23
Ni	1,57	0,93	0,36*	3,04	2,44	0,49
Cu	25,98	34,06	1,63	21,29	26,41	14,94
Sn	54,94	43,11	3,67	62,89	40,26	26,88
Pt	-	9,62	79,54	8,40	15,29	38,17

De forma a investigar a composição dos eletrodépósitos após cada pico de dissolução, a análise por DRX foi realizada nos depósitos, produzidos na ausência ou presença de Hasp (Fig. 6.47(a) e 6.47(b)), respectivamente.

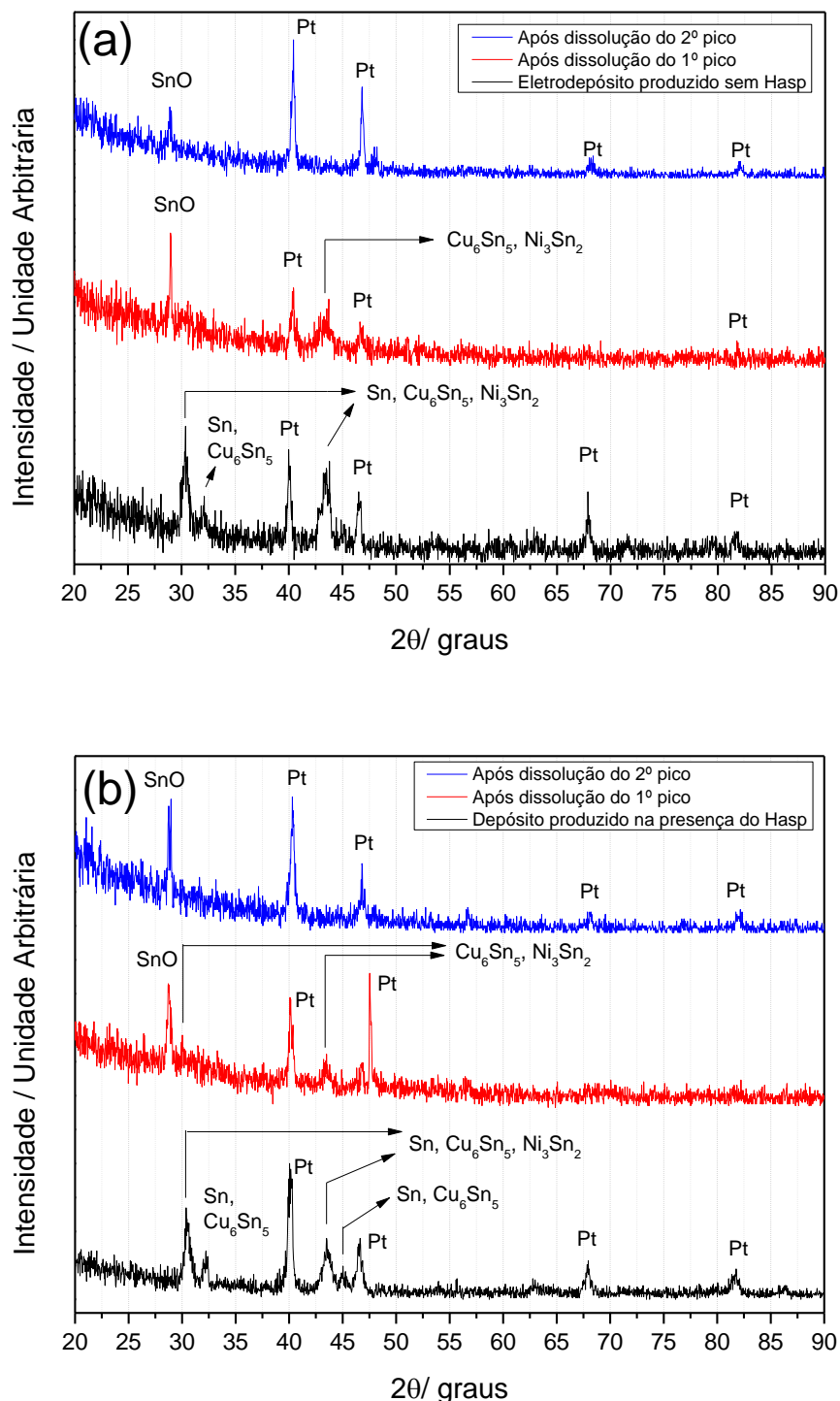


FIGURA 6.47. Difratomogramas dos eletrodépósitos de Cu-Sn-Ni (a) e Cu-Sn-Ni-Hasp (b) e dos depósitos resultantes após cada processo de dissolução em HCl 0,8 M; $V_{dissolução} = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A análise de DRX mostrou que as fases Sn e Cu_6Sn_5 poderiam estar se dissolvendo preferencialmente na região do pico *a*, em ambos os depósitos, como pode ser visto pela supressão dos picos destas fases nos difratogramas. Então, o depósito resultante após o pico *a* de dissolução ainda mostrou em sua composição as fases de Cu_6Sn_5 , Ni_3Sn_2 e a formação de SnO. Por sua vez, após o pico de dissolução *b*, os difratogramas mostraram que os depósitos foram compostos por apenas SnO.

Comparando-se os resultados obtidos a partir das curvas voltamétricas, DRX e EDX pode-se inferir que na região do pico *a* ocorreu a dissolução/passivação do Sn juntamente com a dissolução da liga Cu_6Sn_5 . As análises de DRX após a dissolução do primeiro pico não acusam fases contendo Cu, no entanto, as análises de EDX mostram que ainda houve Cu no depósito. De acordo com estas análises, os depósitos resultantes foram compostos por SnO e Ni_3Sn_2 o qual estariam se oxidando na região do pico *b*, onde o Ni se oxidaria a Ni^{2+} e o Cu (detectado por EDX) estaria se oxidando a Cu^+ , formando um filme de CuCl, o qual se dissolveria na região do pico *c* devido a formação de CuCl_2 ou de outro complexo de Cu^{2+} .

Por fim, de acordo com o DRX, os depósitos restantes após a dissolução do pico *b*, foram compostos por apenas SnO entretanto, a análise por EDX mostrou que os eletrodepósitos ainda continham Cu, Sn e Ni. Deve-se ressaltar que apesar de os estudos de VDA do eletrodepósito de Cu ter mostrado que este se dissolveu a partir de -0,39 V, estes estudos (Fig. 6.44) mostram que a liga Cu_6Sn_5 dissolveu-se na região do pico *a*, possivelmente devido ao seu potencial de dissolução ter sido menos positivo que o do Cu puro, nesta solução de dissolução. Então, na região do pico *c*, estas espécies estariam se oxidando. Além do mais, após o final da varredura anódica nenhum depósito foi observado a olho nu sobre o substrato de Pt.

As equações relacionando j_p e E_p com a v , para um filme espesso, foram desenvolvidas de acordo com a teoria de dissolução de Brainina para a dissolução de metais puros [65,66] e aplicadas no processo de dissolução da liga Cu-Sn-Ni-Hasp (Fig. 6.48).

Analisando a Fig. 6.48 (I), a partir da VDA do eletrodepósito de Cu-Sn-Ni-asp verificou-se que houve dependência linear entre j_p ou E_p em função da v , apenas na região do pico *b* ($R > 0,90$) e em velocidades de varredura menores que

10 mV s⁻¹, indicando que neste intervalo (3-10 mV s⁻¹) as diferentes fases formadas na liga estariam se dissolvendo como metal puro, de acordo com Brainina. A dependência da j_p e E_p para o pico *a* em função da v não apresentou dependência linear ($R < 0,90$). Analisando-se as j_{diss} do pico *a* verificou-se que esta foi muito maior que as correntes de difusão de divacâncias, isto é 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$, conseqüentemente, as diferentes fases constituintes do eletrodepósito se dissolveram simultaneamente na região do pico *a*. Além do mais, estes estudos não foram quantitativos e, portanto o fator de rugosidade do eletrodepósito, após as dissoluções, foi considerado similar à área geométrica do substrato.

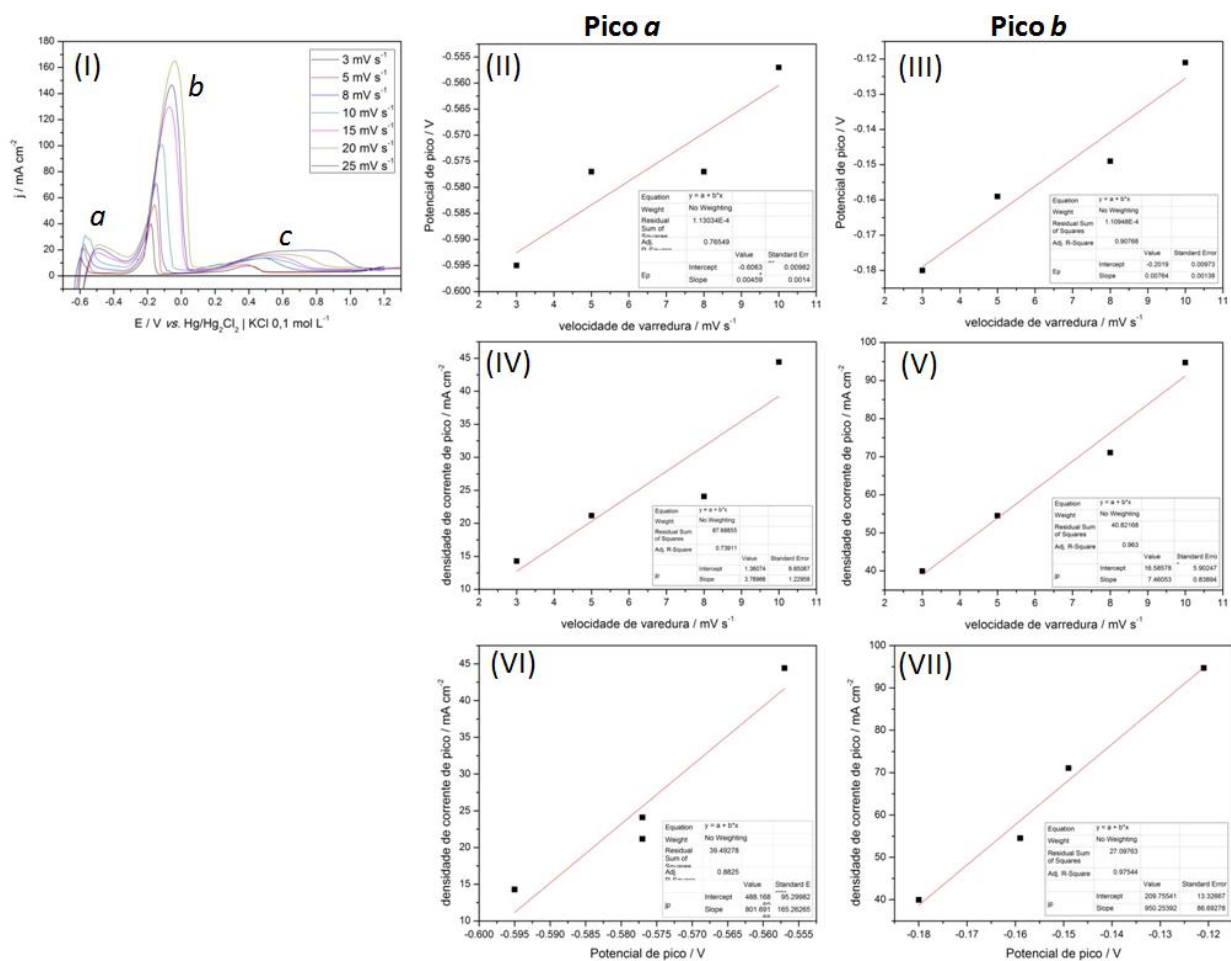


FIGURA 6.48. VDA dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni-Hasp em várias velocidades de varredura (I) e dependência do potencial de pico densidades de corrente de pico em diferentes velocidades de varredura em HCl 0,8 M e substrato de Pt.

Também, de forma a avaliar o efeito do tempo de dissolução em um meio agressivo (HCl), os eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni foram dissolvidos em HCl 0,8

M a 25 mV s^{-1} , visto que nesta condição, o depósito de Cu-Sn-Ni produzido sem Hasp foi obtida uma melhor eficiência (Fig. 6.45). Da mesma forma, os depósitos resultantes após os dois picos de dissolução foram investigados por MEV (Fig. 6.49), EDX (TABELA 6.8) e DRX (Fig. 6.50).

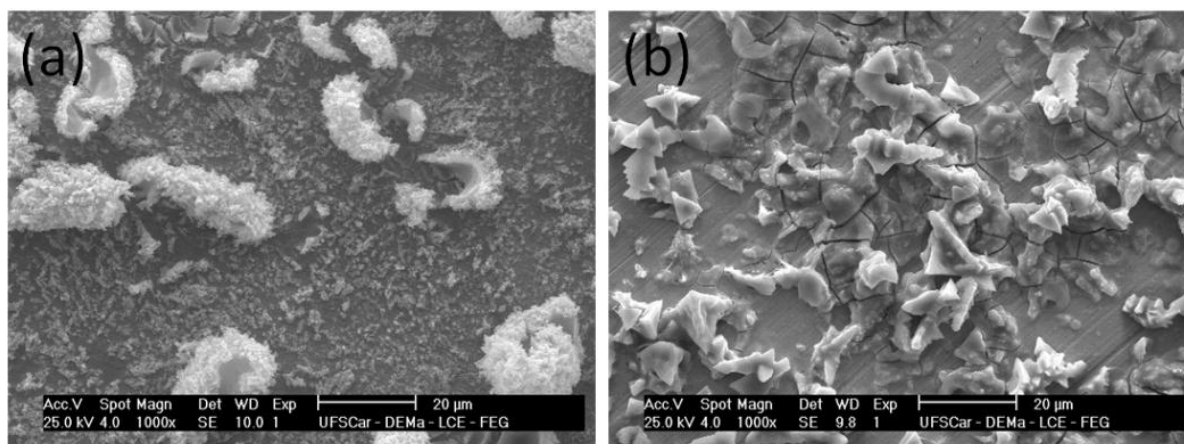


FIGURA 6.49. Micrografias dos depósitos restantes após a dissolução do pico *a* (a) e *b* (b) em HCl 0,8 M. Os depósitos foram produzidos sem o ácido aspártico. A velocidade de dissolução foi 25 mV s^{-1} .

TABELA 6.8. Conteúdo, em porcentagem em massa, dos elementos nos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp antes e após cada pico de dissolução em HCl 0,8 M a 25 mV s^{-1} .

Elemento	Conteúdo nos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni (% em massa)		
	Eletrodepósito	Após o pico <i>a</i>	Após o pico <i>b</i>
O	4,10	27,50	47,20
Ni	3,50	8,90	9,13
Cu	24,30	37,74	0,32*
Sn	68,10	25,86	43,35

*Dentro da faixa de erro do limite de detecção da técnica.

Pode ser verificado pelas micrografias (Fig. 6.49) que após o processo de dissolução do primeiro pico (Fig. 6.49(a)) o depósito uma camada de depósito e sobre ela, cristaltos de diferentes tamanhos dispersos, devido ao meio fortemente agressivo. Após o segundo pico (Fig. 6.49(b)) o eletrodepósito restante possuiu

morfologia bastante diferente do anterior, ou seja, um depósito totalmente trincado e com placas dispersas e substrato de Pt exposto. É visto pela análise de EDX (TABELA 6.8) que o Sn e/ou fases contendo Sn foram dissolvidos, em grande parte, na região do pico *a*, devido à menor % em massa de Sn no eletrodepósito restante após o pico de dissolução *a*. Também, devido à menor proporção no filme, uma pequena quantidade de Cu foi dissolvida. Além disso, houve a formação de óxidos, visto a maior quantidade de oxigênio no depósito restante. No pico *b*, houve a dissolução total do Cu (a quantidade do Cu esteve abaixo do limite de detecção) e, no entanto, ainda restou Ni, Sn e O, sendo este último devido à formação de óxidos de estanho, como mostrou a análise realizada por DRX, na Fig. 6.50.

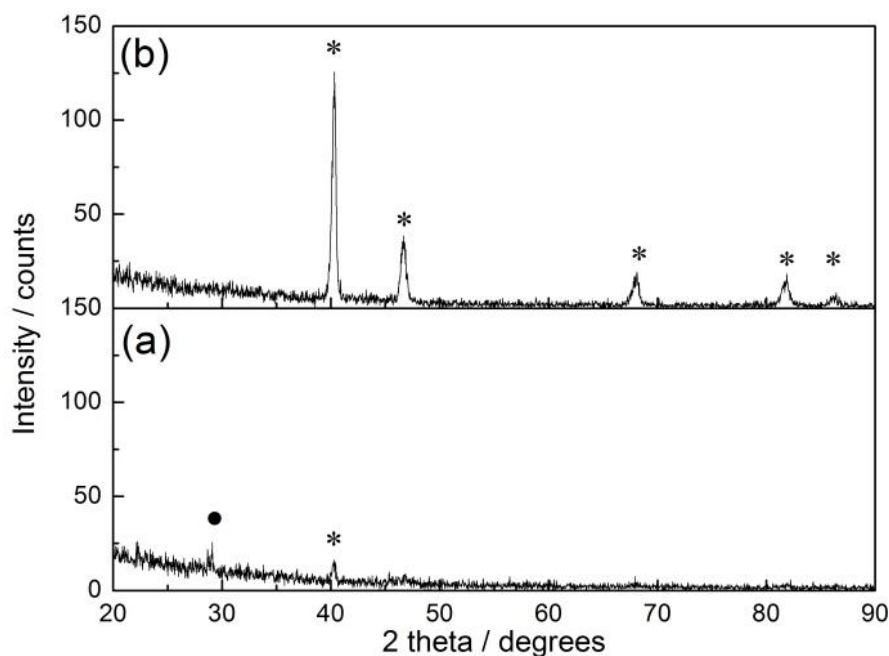


FIGURA 6.50. Difratoformas dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni resultantes após a dissolução do pico *a* (a) e *b* (b) em HCl 0,8 M ; $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$. Legenda: (*) Pt, (●) SnO.

Como pode ser visto pelos difratogramas, após o pico de dissolução *a* houve a formação de SnO e após o pico *b*, a técnica de DRX detectou apenas o substrato de Pt. Comparando os resultados de EDX com os difratogramas dos depósitos resultantes após a dissolução dos mesmos em menor velocidade de dissolução, pode ser observado que a principal diferença foi a seletividade de dissolução, ou seja, quando o eletrólito foi menos concentrado as fases se

dissolveram em diferentes picos de dissolução, enquanto que no caso do eletrólito mais concentrado todas as fases se dissolveram no pico *a*, exceto SnO.

6.4.3 - VDA dos depósitos de Cu-Sn-Ni em HCl 1,0 M à diversas velocidades de varredura.

De modo a analisar as diferenças entre os processos de dissolução dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp em diferentes concentrações do eletrólito, a VDA dos mesmos em várias velocidades de varredura em HCl 1,0 M foi realizada também, como mostra a Fig. 6.51, de forma a se comparar com a dissolução realizada em HCl 0,8 mol L⁻¹ (Fig. 6.45).

Pode-se verificar que houve a formação de três picos anódicos, exceto quando a v foi 5 mV s⁻¹ (Fig. 6.51(-)). Também, pode ser observado que as densidades de corrente anódica aumentam com o aumento da v , em ambos os casos, o que sugere que o processo de dissolução destes depósitos foi controlado por transporte de massa. Comparando os processos de dissolução destes depósitos pode ser visto que as j do segundo pico de dissolução de Cu-Sn-Ni-Hasp (Fig. 6.51(b)) foram significativamente maiores que do eletrodepósito de Cu-Sn-Ni (Fig. 6.51(a)), assim como do primeiro pico, as quais foram ligeiramente maiores. As eficiências de corrente foram calculadas, a cada v , e ao que poder ser visto elas foram muito próximas quando a v esteve entre 10 e 25 mV s⁻¹, para ambos os depósitos.

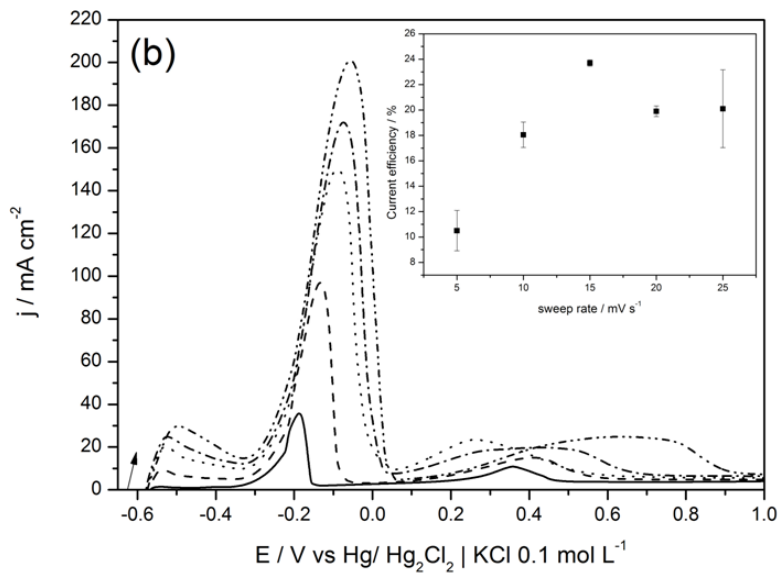
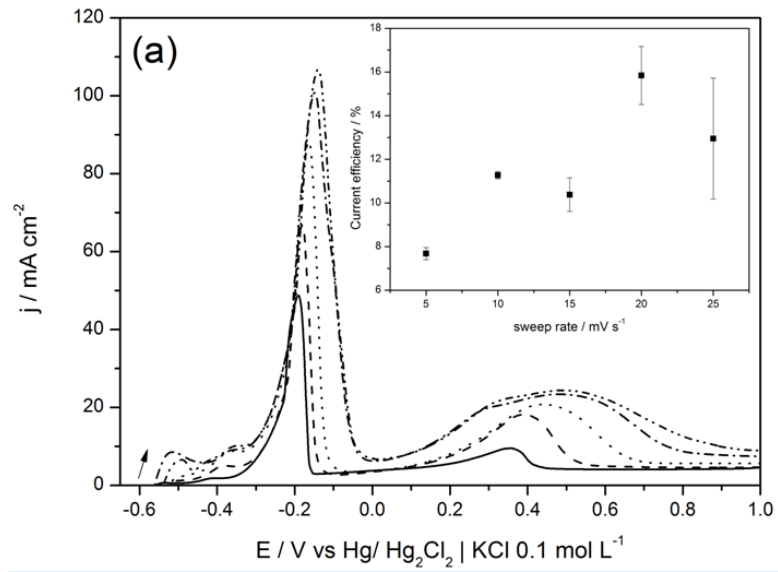


FIGURA 6.51. VDA dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni (a) e Cu-Sn-Ni-Hasp (b) em diferentes velocidades e varredura: 5,0 (—), 10,0 (---), 15,0 (···), 20,0 (-.-) e 25,0 mV s⁻¹ (-.-) em HCl 1,0 M e substrato de Pt.

A Fig. 6.52 mostra as micrografias dos depósitos restantes após a dissolução dos picos *a* e *b*.

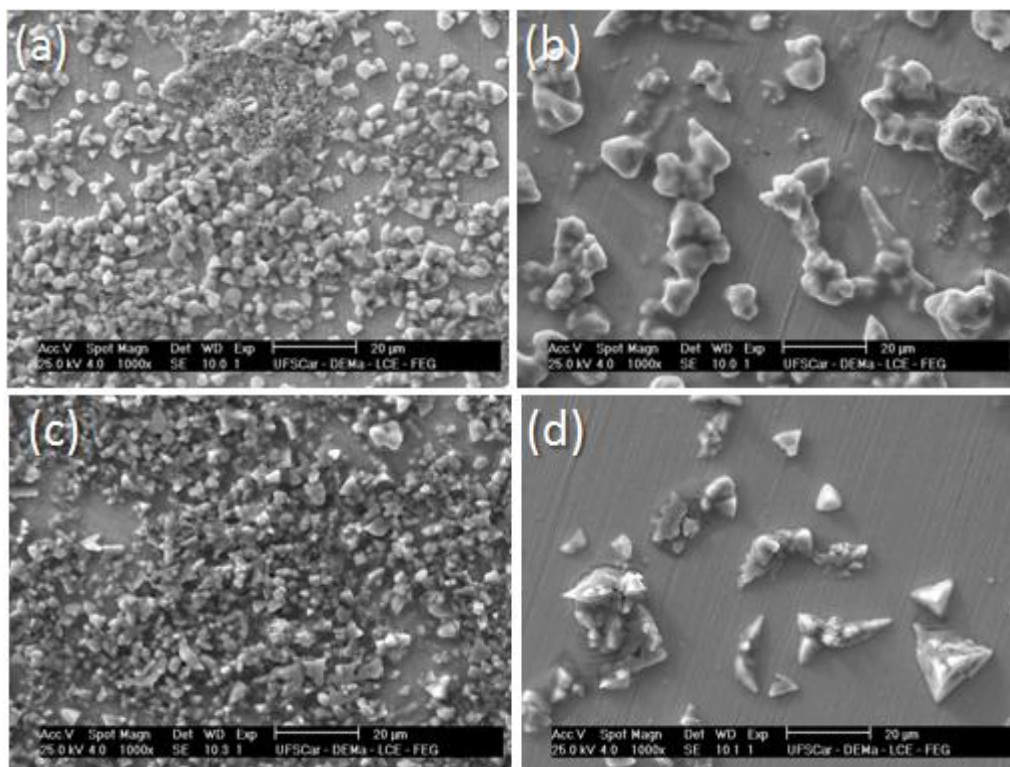


FIGURA 6.52. Micrografias dos depósitos restantes após a dissolução do pico *a* (a) e (c) e após o do pico *b* (b) e (d) em HCl 1,0 M. Os depósitos foram produzidos com (c e d) ou sem (a e b) o ácido aspártico. A velocidade de dissolução foi 10 mV s^{-1} .

As Figs. 6.52(a) e 6.52(c) se referem aos depósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp após a dissolução do pico *a*, respectivamente. De forma similar, as Figs. 6.52(b) e 6.52(d) se referem aos depósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp após a dissolução do pico *b*, respectivamente.

Comparando os depósitos após a dissolução do pico *a*, pode ser observado que eles também se mostraram porosos e dendríticos, assim como os restantes após a dissolução em HCl 0,8 M, entretanto, neste caso, a exposição do substrato de Pt foi mais intensa devido a agressividade do meio. Por sua vez, comparando os depósitos resultantes após a dissolução do pico *b* pode ser visto que as morfologias dos depósitos foram semelhantes, apresentando apenas alguns cristallitos isolados sobre a superfície da Pt. A partir destes resultados pode-se inferir que, neste eletrólito mais agressivo, a exposição do substrato se deu de forma mais intensa já após o primeiro pico de dissolução, principalmente no depósito produzido na ausência do Hasp, como mostra a TABELA 6.9.

TABELA 6.9. Conteúdo, em porcentagem em massa, dos elementos nos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp antes e após cada pico de dissolução em HCl 1,0 M a 10 mV s^{-1} .

Elemento	Conteúdo nos eletrodepósitos (% em massa)					
	Cu-Sn-Ni			Cu-Sn-Ni-Hasp		
	Eletrodepósito como obtido	Após o pico a	Após o pico b	Eletrodepósito como obtido	Após o pico a	Após o pico b
O	14,39	7,49	8,53	3,55	12,47	10,57
Cl	3,13	14,31	11,67	0,83	19,24	4,65
Ni	1,57	0,33*	0,48*	3,04	1,80	0,35*
Cu	25,98	18,07	15,66	21,29	26,47	4,51
Sn	54,94	7,15	13,30	62,89	18,94	3,14
Pt	-	52,66	50,37	8,40	21,07	76,78

Analisando a composição dos depósitos em HCl 1,0 M após o primeiro pico de dissolução, pode-se inferir que o primeiro pico de dissolução levou a dissolução dos três metais, embora de forma mais intensa para o Sn, como pode ser visto analisando as relações entre os metais no depósitos como obtidos (tanto na ausência quanto presença do Hasp) e após a dissolução do primeiro processo de dissolução (pico a) em HCl 1,0 M. O segundo processo anódico favoreceu a dissolução do Cu e do Ni, no caso dos depósitos de Cu-Sn-Ni. No caso do depósito produzido com Hasp, o pico b ocorreu devido a dissolução dos três metais simultaneamente.

Como dito anteriormente, a análise dos depósitos por DRX antes dos ensaios de dissolução foram realizada e mostrou que os depósitos, produzidos em $E_d = -1,0 \text{ V}$ foram compostos por Sn, Cu_6Sn_5 e Ni_3Sn_2 . (ver análise de DRX), tanto na presença quanto ausência do ácido aspártico. De forma a investigar melhor o processo de dissolução, a composição dos eletrodepósitos foi analisada por DRX após cada pico de dissolução, em HCl 1,0 M como mostra a Fig. 6.53.

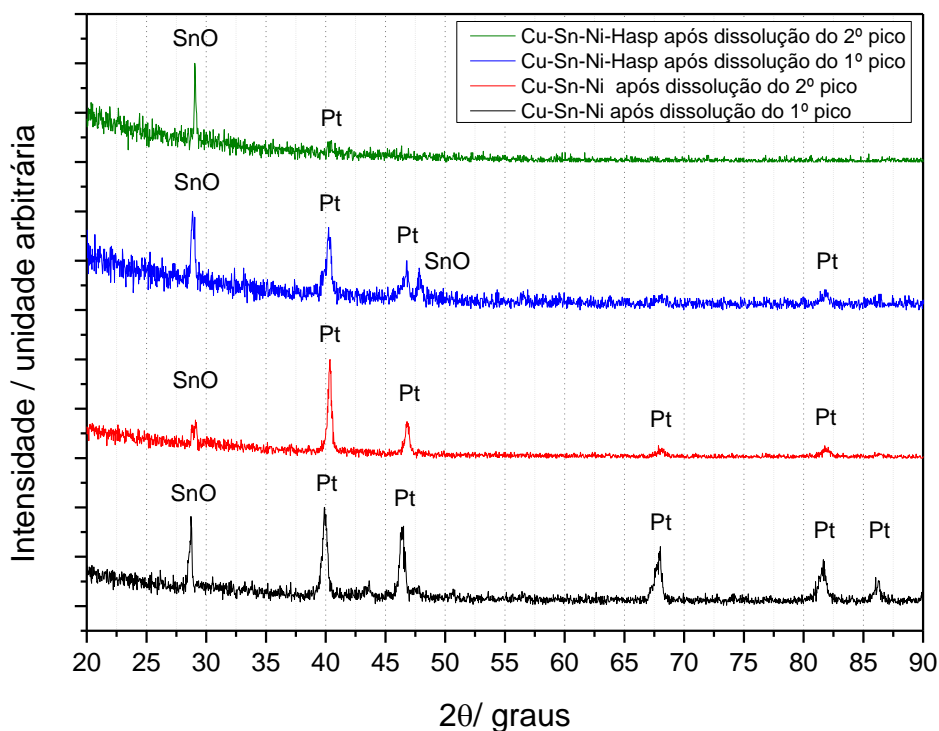


FIGURA 6.53. Difratoformas dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn-Ni-Hasp após os processos de dissolução em HCl 1,0 M, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A análise de DRX mostrou que, em HCl 1,0 M, todas as fases estariam se dissolvendo na região do pico *a*, em ambos os depósitos, como pode ser visto pela supressão dos picos das fases nos difratogramas. Então, o depósito resultante após o pico *a* foi composto principalmente por SnO, o qual não se dissolveu após o pico *b*. Como a análise por EDX indicou que o depósito ainda continha Cu, Sn e Ni após o segundo processo de dissolução (pico *b*) cabe-nos inferir que as fases formadas a partir destes metais estiveram presentes nestes depósitos mas em quantidade inferior ao limite de detecção do DRX ou estas foram de baixa cristalinidade.

6.5 - O processo de deposição de Cu-Sn-Ni sobre substrato de aço 1010.

6.5.1 - A influência do ácido aspártico no processo de deposição de Cu^{2+} , Sn^{2+} e Ni^{2+} .

Primeiramente, de modo a investigar o efeito do Hasp como aditivo no processo de deposição de Cu, Sn e Ni, sobre substrato de aço 1010, voltamogramas foram obtidos a partir de soluções ácidas destes metais, individualmente, na ausência ou presença do aditivo, como mostram as Fig. 6.54(a), 6.54(b) e 6.54(c), respectivamente.

As curvas voltamétricas mostram que o Hasp influenciou o processo de deposição do Cu (Fig. 6.54(a)) e do Ni (Fig. 6.54(b)), deslocando o potencial inicial de deposição para valores mais positivos. Em relação ao processo de deposição do Sn, o Hasp agiu dificultando sua deposição como pode ser visto pelo deslocamento do potencial de início do processo de deposição e do potencial de pico de -0,54 V para -0,56 V e de -0,65V para -0,69 V, respectivamente, e também, pela diminuição da densidade de corrente de pico, de $-25,07 \text{ mA cm}^{-2}$ para $23,17 \text{ mA cm}^{-2}$. Ainda, pode-se verificar que a reação de desprendimento de hidrogênio ocorreu em paralelo à redução dos metais e, além disso, na presença do aditivo o sobrepotencial de evolução de hidrogênio foi maior.

Além disso, ao final de cada varredura catódica os eletrodepósitos foram analisados em relação a sua coloração e aderência ao substrato, como pode ser visto na TABELA 6.10. A aderência dos eletrodepósitos foi avaliada mediante ao atrito dos mesmos contra a superfície de um papel absorvente.

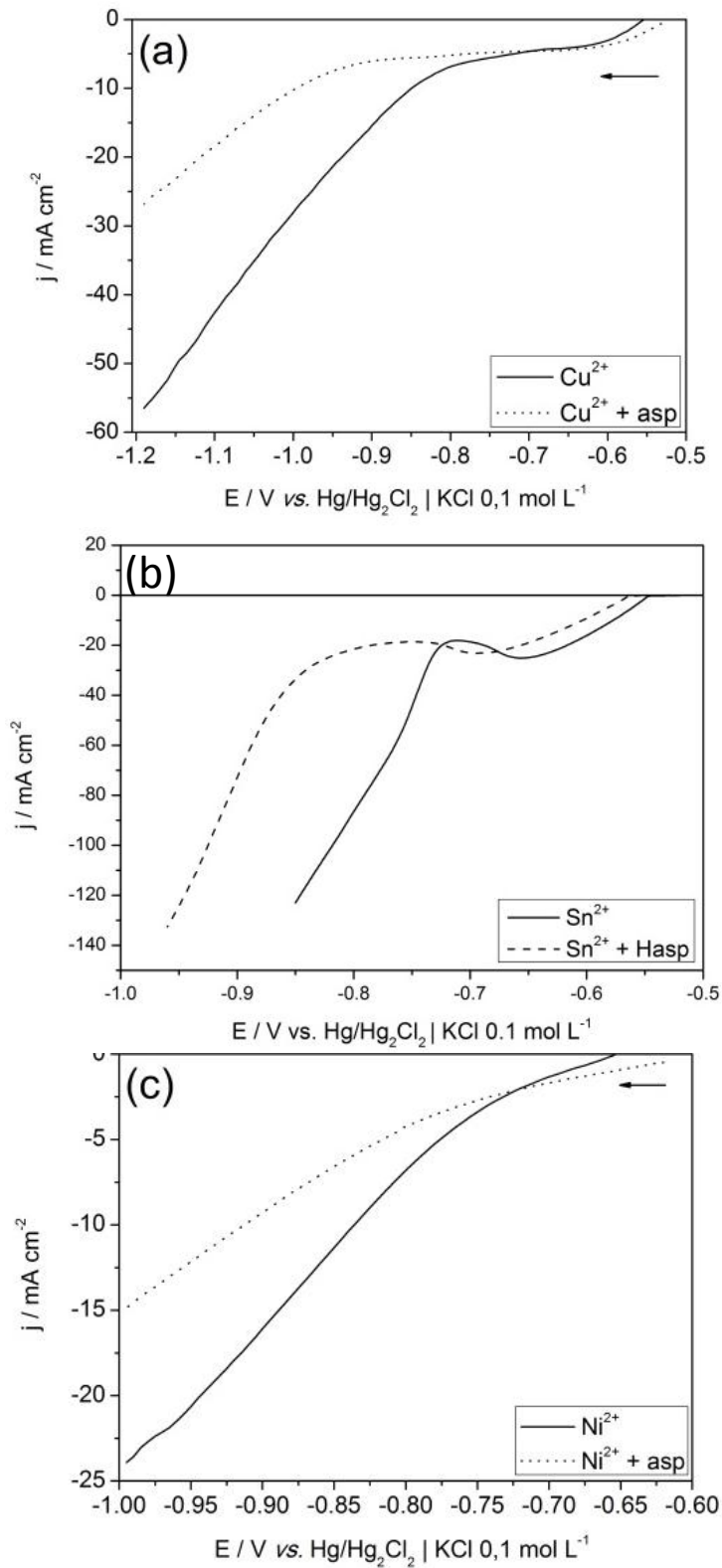


FIGURA 6.54. Voltametrias de varredura linear do aço 1010 a partir de soluções contendo Cu^{2+} 0,06 M (a), Sn^{2+} 0,14 M (b) e Ni^{2+} 0,06 M (c) na presença (...) e ausência (—) de 0,15 M de ácido aspártico; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{pH} = 1,20$.

TABELA 6.10. Características dos eletrodepósitos produzidos sobre substrato de aço 1010.

Eletrodepósito	Coloração	Recobrimento	Aderência
Cu	Avermelhado	Total	Aderente
Cu-Hasp	Avermelhado	Total	Muito aderente
Sn*	Cinza brilhante	Total	Aderente*
Sn-Hasp*	Cinza	Total	Aderente*
Ni	cinza escuro	Alguns pontos do substrato	Aderente
Ni-Hasp	cinza escuro	Alguns pontos do substrato	Aderente

* Deve-se mencionar que os depósitos de Sn formados voltametricamente foram muito espessos e dendríticos e devido a isso, ao retirá-lo da solução, parte do depósito se rompeu desprendendo-se do mesmo restando somente as camadas mais próximas ao substrato de aço, sendo esta, aderente.

A coloração dos depósitos de cobre foi diferente quando o potencial final da varredura foi menor, i.e., quando o potencial final foi menos negativo o depósito foi brilhante quando o potencial foi de -1,0 V o depósito foi fosco (queimado). Isso, provavelmente, foi devido a RDH ter ocorrido de forma mais intensa em potenciais mais negativos, influenciando na coloração e aderência dos mesmos.

Em relação aos depósitos de Ni, ao final da varredura catódica nenhum depósito foi observado (a olho nú), entretanto, ao reverter a varredura até corrente zero, foi visto a formação de alguns pontos de coloração cinza escuro sobre o substrato, indicando que o Ni teria sido reduzido sobre o substrato. Isto ocorreu provavelmente devido à ativação de um maior número de sítios no substrato de aço, permitindo assim a redução dos íons Ni^{2+} .

6.5.2 - A influência do ácido aspártico no processo de deposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni.

De forma a investigar o efeito Hasp no processo de deposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni, sobre substrato de aço 1010, voltamogramas foram obtidos a partir de soluções ácidas destes metais, na ausência ou presença do Hasp, como mostram as Figs. 6.55(a) e 6.55(b), respectivamente.

Analisando as curvas voltamétricas obtidas a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (Fig. 6.55(a)) pode-se perceber que o perfil das curvas de deposição foi semelhante independente da presença do Hasp na solução, caracterizados por uma onda e um pico de deposição seguido pela RDH. O potencial de início de deposição (E_i) não foi alterado pela presença do Hasp, i.e., $E = -0,43$ V. A partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, na ausência do Hasp, o primeiro processo de deposição já ocorreu desde $-0,43$ V, formando uma onda. Logo em seguida, um pico catódico é formado em $-0,72$ V com aprox. 16 mA cm^{-2} , seguido pela RDH. Quando o aditivo esteve presente em solução, a densidade de corrente de deposição foi menor ao longo da varredura, sugerindo que o Hasp dificultou o processo de deposição como também pode ser visualizado pelo deslocamento do pico de deposição em 30 mV no sentido negativo e diminuição da densidade de corrente para 14 mA cm^{-2} .

Para as curvas voltamétricas obtidas a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (Fig. 6.55(b)) pode-se visualizar que estas foram similares às obtidas a partir de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, exceto pela maior densidade de corrente dos processos catódicos. Pode-se perceber que o perfil das curvas de deposição de Cu-Sn-Ni foi semelhante, independente da presença do Hasp na solução. O E_i foi o mesmo na solução sem Hasp i.e. $-0,43$ V e $-0,44$ V com Hasp. O primeiro processo de deposição foi bastante dificultado quando o Hasp esteve presente em solução devido à supressão da densidade de corrente catódica neste processo. O pico catódico teve seu potencial de pico deslocado de $-0,71$ V para $-0,73$ V, e também com menor densidade de corrente, ou seja, de aprox. 20 mA cm^{-2} para 17 mA cm^{-2} , sugerindo que neste caso também agiu dificultando o processo de deposição. Além disso, o sobrepotencial para a RDH foi menor e ocorreu de forma mais intensa sobre os

depósitos formados a partir dos banhos de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ que $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$, sugerindo que os depósitos formados tiveram composições diferentes.

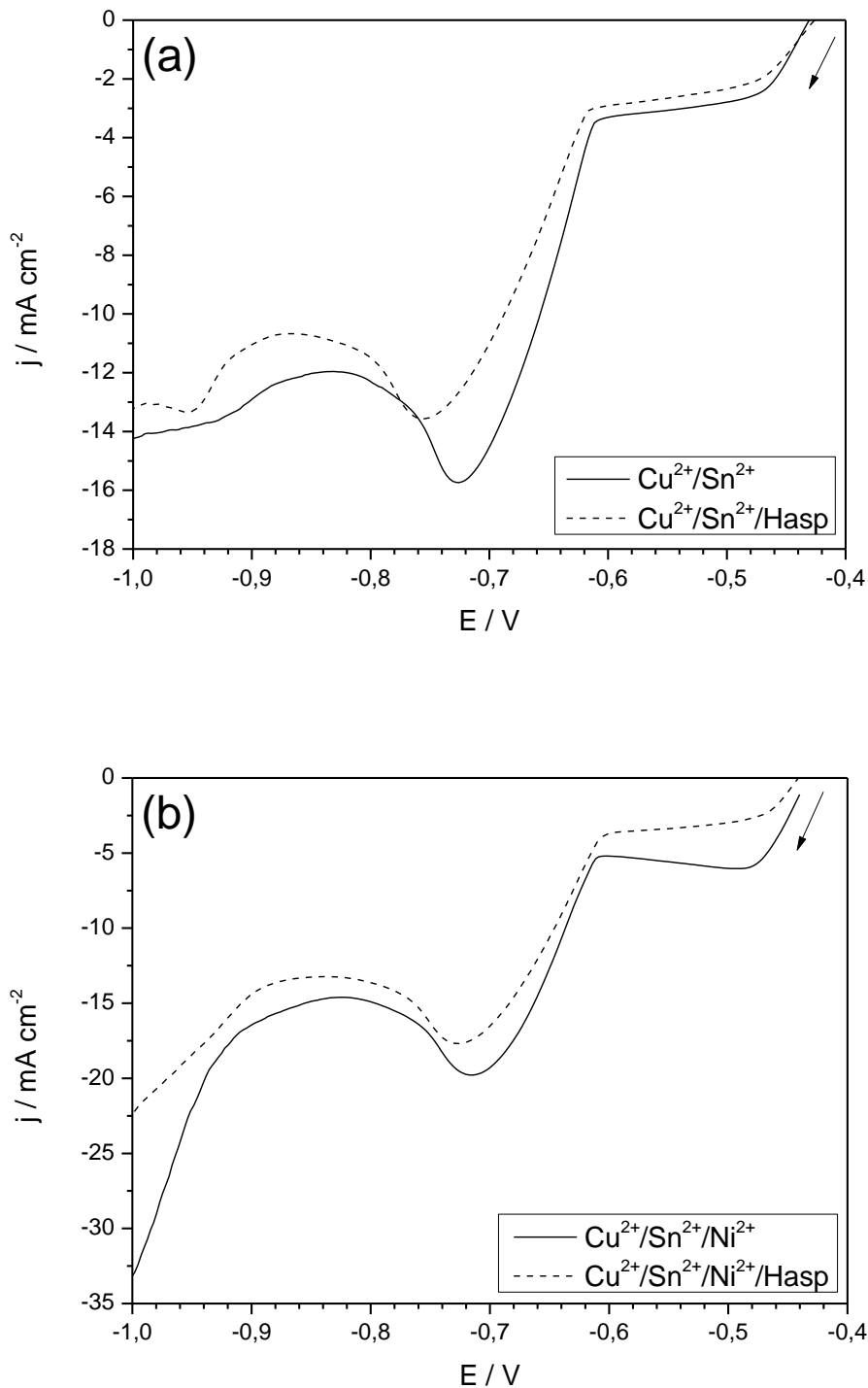


FIGURA 6.55. Voltametria de varredura linear nas soluções de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (a) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ na ausência (—) e presença (---) do Hasp sobre substrato de aço 1010 a 10 mV s^{-1} e $\text{pH} = 1,20$.

Estudos anteriores mostraram que o potencial inicial de deposição dos eletrodepósitos sobre a Pt foi - 0,030 V a partir dos banhos de deposição com ou sem Hasp. Como os experimentos sobre aço 1010 foram realizados sob as mesmas condições, ou seja, mesma concentração dos íons em solução, pH, cela eletroquímica, etc... a diferença de 400 mV entre os potenciais iniciais de deposição sobre aço e Pt pode ser atribuída não somente aos diferentes valores de função trabalho do Fe ($\phi=4,5-4,8$ eV) e da Pt ($\phi=5,65-5,70$ eV) [30], mas também das diferentes espécies adsorvidas sobre os diferentes substratos nos momentos iniciais do processo de redução.

Este comportamento também foi observado na eletrodeposição de Zn-Ni sobre os substratos de Pt e aço 1010 [67]

6.5.3 - Caracterização da morfologia, composição e estrutura dos eletrodepósitos.

De forma a analisar a morfologia dos filmes de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni sobre substrato de aço 1010, eletrodepósitos foram produzidos nos modos potencioestático ($E_d = -1,0$ V) e galvanostático (em cinco diferentes correntes de deposição: 5, 10, 15, 20 e 35 mA), todos com $10,20$ C cm⁻² de carga e, posteriormente, analisados por MEV, EDX e DRX.

Anteriormente à deposição da liga binária e ternária, eletrodepósitos dos metais individuais foram produzidos, em duas diferentes cargas de deposição: 5,10 e $10,20$ C cm⁻², para avaliar o efeito da presença do Hasp e comparar a morfologia e composição dos depósitos de cada metal com as ligas binárias e ternárias produzidas.

6.5.3.1 - Análise dos depósitos de Cu, Sn e Ni produzidos potenciostaticamente.

Para se estudar a influência do ácido aspártico na morfologia, composição química e composição de fases dos eletrodepósitos de Cu, Sn, Ni utilizou-se as técnicas de MEV, EDX e DRX, respectivamente. Os eletrodepósitos foram obtidos potenciostaticamente em $E_d = -1,0$ V com duas diferentes densidades de cargas de deposição (q_d): $5,10 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,20 \text{ C cm}^{-2}$, de forma a investigar a influência da q_d nas características dos depósitos. No caso do Ni, em especial, previamente ao processo de deposição uma varredura catódica a 100 mV s^{-1} foi realizada a fim de ativar os sítios do substrato de aço para iniciar o processo de nucleação. A carga envolvida neste processo foi de $\sim 0,1 \text{ C cm}^{-2}$, o qual não foi significativo frente as densidades de carga da deposição potencioestática. As Figs. 6.56 e 6.57 mostram os eletrodepósitos de Cu, Sn e Ni produzidos, sobre aço, tanto na ausência quanto na presença do Hasp, com $q_d = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$ e $10,20 \text{ C cm}^{-2}$, respectivamente.

As micrografias corroboram a interpretação das curvas voltamétricas, ou seja, o ácido aspártico foi responsável por mudanças significativas no processo de deposição, principalmente no do Cu e Ni, como pode ser visto pela diferença entre as morfologias dos depósitos obtidos na presença e ausência do aditivo. Analisando os depósitos obtidos com $5,10 \text{ C cm}^{-2}$, pode-se verificar que o depósito de Cu na ausência do aditivo (Fig. 6.56(a)) foi composto por cristalitos globulares, homoganeamente distribuídos sobre a superfície do aço enquanto que na presença do ácido aspártico (Fig. 6.56(b)) o depósito foi liso e compacto, mas completamente trincado. No entanto, para o depósito de Ni, o ácido aspártico agiu de forma inversa, ou seja, sem o aditivo no banho de deposição o depósito foi liso e trincado (Fig. 6.56(e)) e com o aditivo o depósito foi rugoso, composto por cristalitos dispersos sobre uma camada trincada (Fig. 6.56(f)).

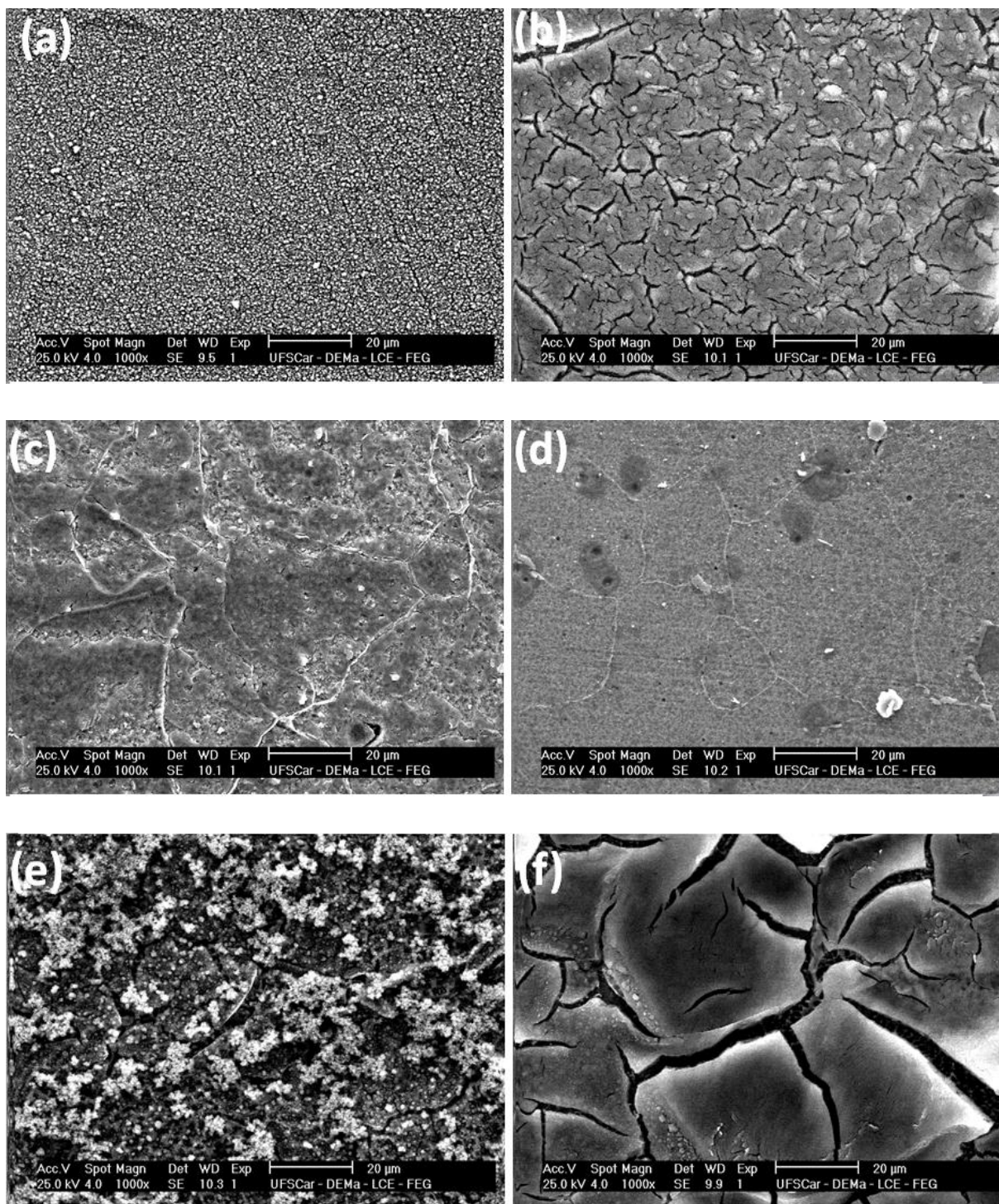


FIGURA 6.56. Micrografias dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em $E_d = -1,0 \text{ V}$ e $q_d = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$ sobre aço 1010 a partir de Cu^{2+} (a), $\text{Cu}^{2+}/\text{Hasp}$ (b), Sn^{2+} (c), $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (d), Ni^{2+} (e) e $\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (f).

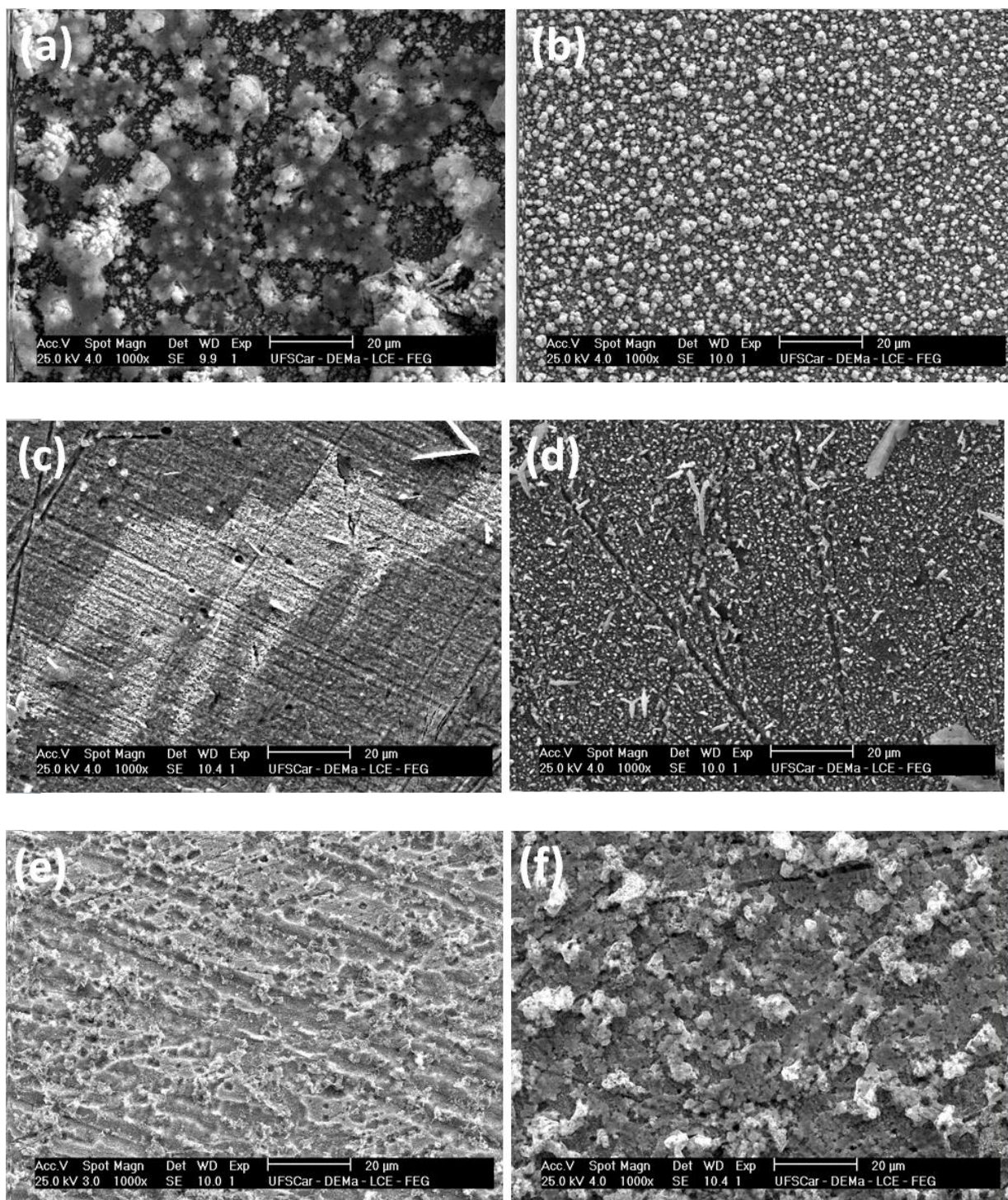


FIGURA 6.57. Micrografias dos eletrodepósitos produzidos potenciostaticamente em $E_d = -1,0 \text{ V}$ e $q_d = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ sobre aço 1010 a partir de Cu^{2+} (a), $\text{Cu}^{2+}/\text{Hasp}$ (b), Sn^{2+} (c), $\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (d), Ni^{2+} (e) e $\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (f).

No caso dos eletrodepósitos de Sn, vale ressaltar que nestas densidades de carga (5,10 e 10,20 C cm⁻²) os mesmos foram muito espessos e dendríticos e, devido a isso, ao retirá-lo da solução, grande parte do depósito se desprende restando somente as camadas mais próximas ao substrato de aço. Sendo assim, as morfologias dos depósitos de Sn que restaram após a queda da maior parte do mesmo foram similares (Fig. 6.56(c), 6.56(d), 6.57(c) e 6.57(d)), isto é, os depósitos foram lisos e com trincas muito discretas, principalmente para o caso do depósito obtido na presença do Hasp. Também, neste caso, alguns defeitos na forma de pequenos orifícios foram observados.

A análise por EDX dos depósitos de Cu, Sn e Ni com cargas de 5,10 e 10,20 C cm⁻² foi realizada e os resultados são mostrados nas TABELAS 6.11 e 6.12, respectivamente.

TABELA 6.11. Porcentagem em massa dos elementos nos eletrodepósitos de Cu, Sn e Ni obtidos na ausência e presença do ácido aspártico com carga de 5,10 C cm⁻².

Elemento	% em massa nos eletrodepósitos de:					
	Cu	Cu-Hasp	Sn	Sn-Hasp	Ni	Ni-Hasp
O	4,60	6,45	7,06	5,35	7,97	12,12
Fe	53,74	36,52	91,15	93,54	90,25	85,95
Cu	41,66	57,03	-	-	-	-
Sn	-	-	1,79	1,11	-	-
Ni	-	-	-	-	1,78	1,93

TABELA 6.12. Porcentagem em massa, dos elementos nos eletrodepósitos de Cu, Sn e Ni obtidos na ausência e presença do ácido aspártico com carga de 10,20 C cm⁻².

Elemento	% em massa nos eletrodepósitos de:					
	Cu	Cu-Hasp	Sn	Sn-Hasp	Ni	Ni-Hasp
O	13,15	8,32	-	7,52	3,38	12,54
Fe	21,23	22,84	99,02	65,72	92,06	84,78
Cu	65,63	68,83	-	-	-	-
Sn	-	-	0,98	26,76	-	-
Ni	-	-	-	-	4,56	2,68

Analisando as TABELAS 6.11 e 6.12, pode-se verificar qualitativamente a presença de oxigênio em todos os eletrodepósitos o que indica a formação de óxidos superficiais sobre os mesmos. Em relação aos depósitos de Cu, a presença do aditivo levou a um aumento de conteúdo do metal, mas também de oxigênio. No caso do Sn, nos eletrodepósitos restantes após a queda de parte do mesmo, a quantidade de metal e de oxigênio foi ligeiramente menor na presença do Hasp, indicando que o filme restante foi menos espesso. Já para o Ni, a quantidade de oxigênio incorporado foi maior na presença do Hasp, enquanto a % em massa de Ni foram similares. Nota-se, pela baixa quantidade em massa, que os eletrodepósitos de Sn (após a queda da parte superficial) e Ni foram muito finos.

A partir das análises de EDX dos depósitos produzidos com carga de 5,10 C cm⁻² pode-se concluir que a presença do aditivo modificou suas composições em massa dos eletrodepósitos, ou seja, a presença do aditivo favoreceu a deposição do Cu e do Ni, porém dificultou a deposição do Sn. Quando a carga para produzir o depósito foi de 0,20 C cm⁻², no eletrodepósito de Cu, a quantidade em massa de oxigênio foi menor quando o Hasp esteve ausente no banho e levou a um pequeno aumento da quantidade de Cu. Em relação ao Ni, o aditivo levou a um aumento da quantidade de Oxigênio e impôs uma dificuldade para a deposição do Ni, visto a diminuição de sua quantidade em massa no eletrodepósito. No caso do Sn a análise de EDX é imprecisa devido à queda dos eletrodepósitos causada pela carga de deposição.

Para a análise dos depósitos de estanho foi necessário a investigação de cargas de deposição menores a fim de se obter a máxima densidade de carga para que o eletrodepósito não se desprendesse do substrato.

Foi encontrado que quando produzido com $2,50 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 6.58) o depósito foi composto por pequenos cristalitos sobre o aço com o crescimento de alguns pontos dendríticos, sendo que ao retirar o eletrodo da solução, estes dendritos (moles) caem sobre o eletrodepósito, formando estruturas na forma de filetes.

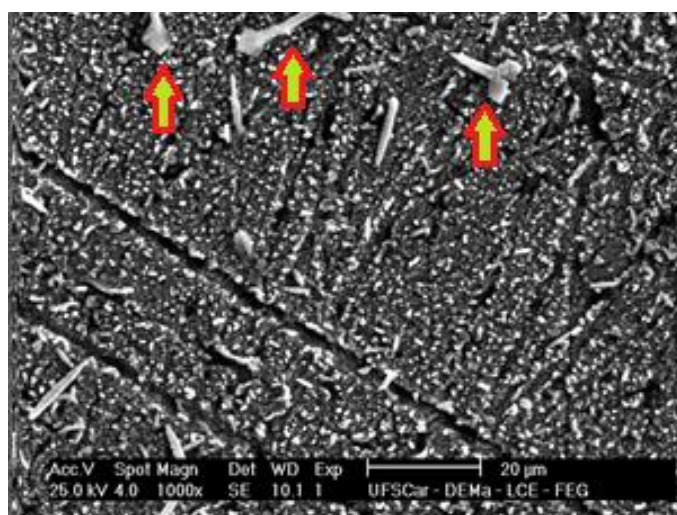


FIGURA 6.58. Micrografia do eletrodepósito de Sn obtidos na presença de Hasp. $E_d = -1,0 \text{ V}$ e $q_d = 2,51 \text{ C cm}^{-2}$.

Os depósitos de Cu, Sn e Ni produzidos com $5,10 \text{ C cm}^{-2}$ na presença e ausência do ácido aspártico foram investigados por DRX, como são mostradas na Fig. 6.59. Estes mesmos depósitos produzidos com $10,20 \text{ C cm}^{-2}$ foram similares, ou seja, apresentaram as mesmas fases em sua composição.

Os difratogramas obtidos foram indexados com as fichas catalográficas disponibilizadas pelo JCPDS [57] e ICSD [58]. A Fig. 6.59(a) mostra os difratogramas dos depósitos de Cu (I) e Cu-Hasp (II). Em ambos, Cu e Fe (substrato de aço 1010) foram detectados. A Fig. 6.59(b) é referente aos depósitos de Sn produzidos sem (I) e com Hasp (II). Neste caso, a análise por DRX mostrou a

presença de estanho na forma de SnO porém, apenas no depósito obtido na ausência do aditivo. A não detecção de fases contendo estanho no depósito de Sn-Hasp pode ter ocorrido devido ao filme produzido ter sido pouco espesso e então a detecção do substrato de Fe pode ter mascarado os picos das fases contendo Sn ou também a o filme pode ter sido de baixa cristalinidade. Já no caso dos depósitos de Ni (Fig. 6.59(c)), sem (I) e com Hasp (II) não foi possível determinar com exatidão se os picos do difratograma foram apenas do substrato de Fe ou se houve a formação da liga Ni-Fe ou Ni metálico, em ambos os casos.

Para os depósitos de Sn, Sn-Hasp, Ni e Ni-Hasp, a análise de DRX com incidência rasante também foi realizada de forma a minimizar a influência do substrato, não houve modificação do resultado da análise, ou seja, as mesmas fases foram detectadas.

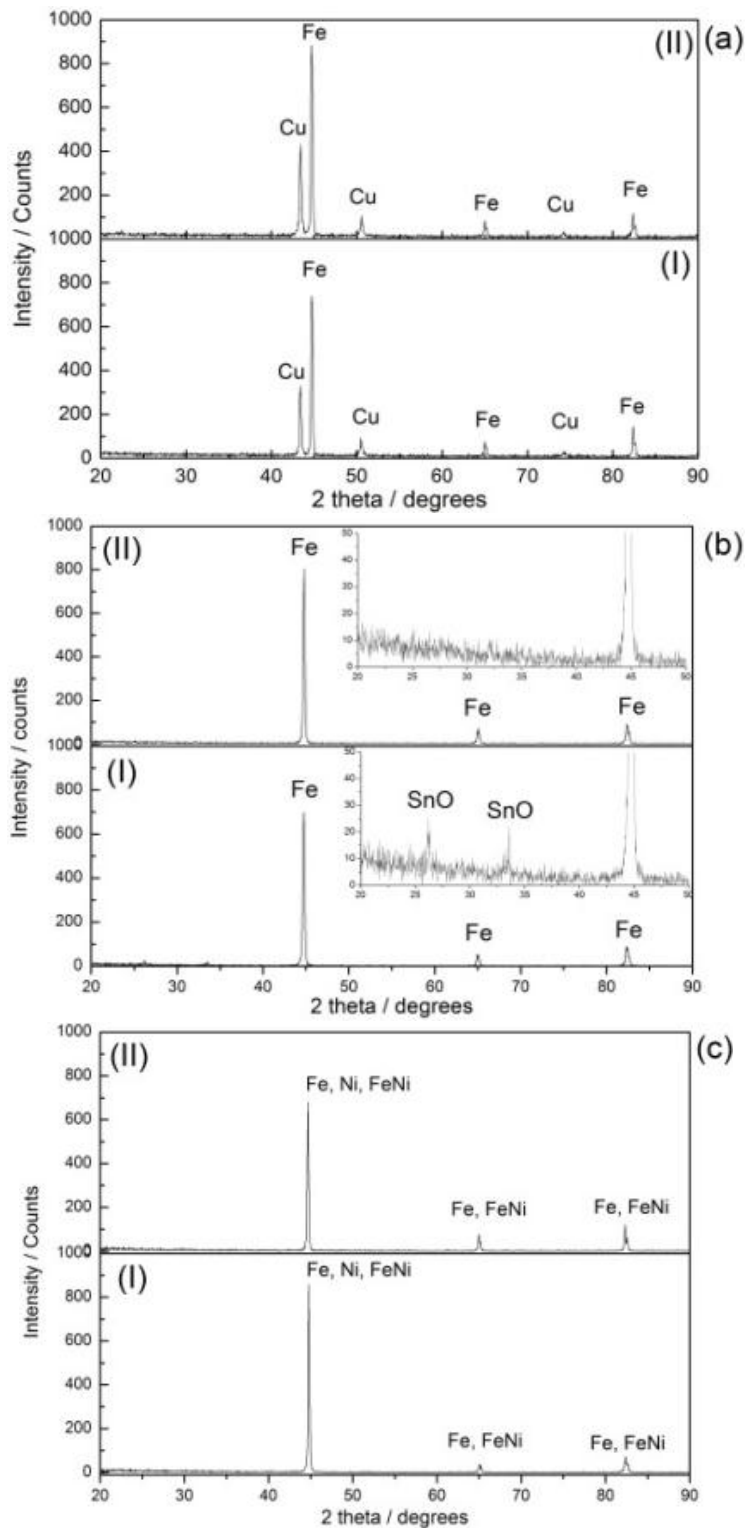


FIGURA 6.59. Difratoogramas dos eletrodepósitos de Cu (a), Sn (b) e Ni (c) produzidos na ausência (I) e presença (II) do ácido aspártico. $E_d = -1,0$ V e $q_d = 5,10$ C cm^{-2} .

6.5.3.2 - Análise dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos potenciostaticamente.

De forma a investigar a influência do substrato sobre a morfologia dos depósitos, os mesmos foram produzidos sobre aço 1010 nas mesmas condições em que foram produzidos sobre Pt, ou seja, mesma solução ($\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ na ausência e presença do Hasp), potencial de deposição (-1,0 V) e em duas cargas diferentes: $5,10 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 6.60) e $10,20 \text{ C cm}^{-2}$ (Fig. 6.61).

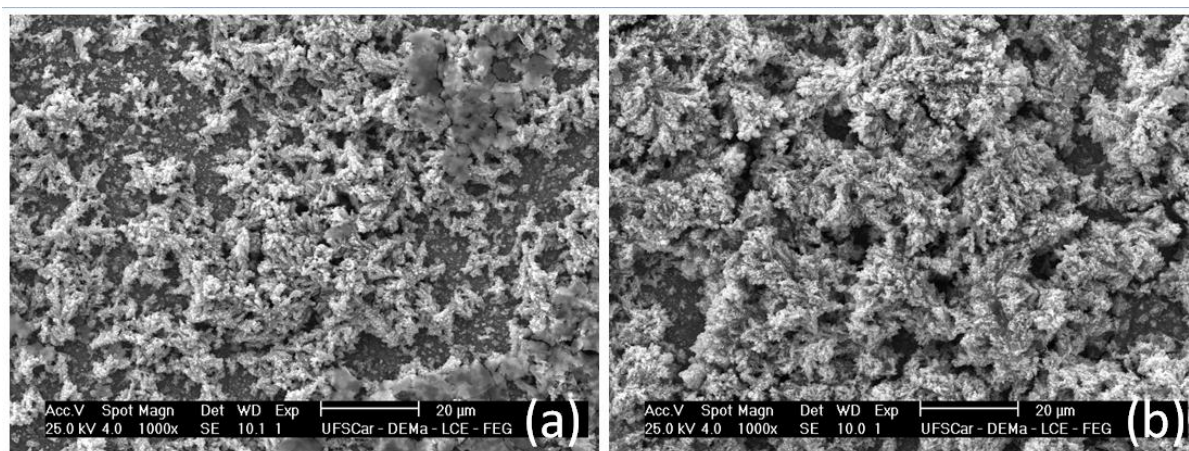


FIGURA 6.60. Micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni obtidos na presença (a) e ausência (b) do ácido aspártico. $E_d = -1,0 \text{ V}$ e $q_d = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$.

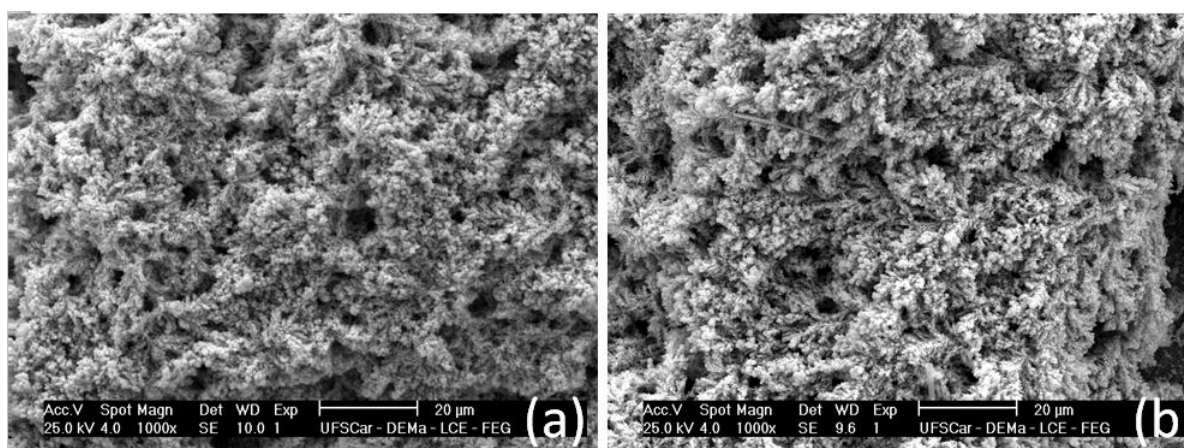


FIGURA 6.61. Micrografias dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni obtidos na presença (a) e ausência (b) do ácido aspártico. $E_d = -1,0 \text{ V}$ e $q_d = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$.

As morfologias dos depósitos de Cu-Sn-Ni, produzidos com 5,10 (Fig. 6.60) ou 10,20 C cm⁻² (Fig. 6.61) obtidas na ausência (a) e presença (b) do aditivo foram similares, ou seja, os filmes foram dendríticos e esponjosos. Vale ressaltar que a presença do ácido aspártico e o aumento da carga de deposição levaram a um melhor recobrimento do substrato de aço (Figs. 6.60(b) e 6.61(b)). A análise por EDX dos depósitos produzidos com menor carga de deposição mostrou que o aditivo levou a um aumento da % em massa de Cu, de 27,68% para 31,70% e uma diminuição no conteúdo de Sn, de 53,72% para 48,00%. Além do mais, as quantidades de Ni e O se mantiveram semelhantes, ou seja, aproximadamente 4,40% e 15,00%, respectivamente. No caso dos depósitos produzidos com maior carga de deposição, o Hasp levou a diminuição dos conteúdos de Cu e Sn de 21,87% para 18,88% e de 57,97% para 56,88%, respectivamente. Em contrapartida, o conteúdo de Ni foi 1,23% na ausência e 1,45% na presença de Hasp. A presença de O em todos os depósitos indicam a incorporação de hidróxidos e/ou formação de óxidos superficiais nos depósitos, formados ao ar. Além do mais, a morfologia dos eletrodepósitos produzidos sobre aço 1010 e sobre Pt foram bastante parecidas, indicando que o substrato não interferiu de forma significativa no processo de nucleação e crescimento do depósito.

A análise por DRX (Fig. 6.62) dos mesmos mostrou que composição de fases dos depósitos foi modificada pelo aditivo. O depósito obtido na ausência do aditivo foi composto por Cu (■), Cu₆Sn₅ (●) e Ni₃Sn₂ (□) enquanto o obtido na presença do ácido aspártico teve em sua composição SnO (◆) e Fe₂O₃ (□) além de Cu₆Sn₅ e Ni₃Sn₂. Ambos mostraram o substrato de Fe (*). Pode-se concluir destes resultados que a eletrodeposição da liga Cu-Sn-Ni sobre substrato de aço foi possível e, na presença do ácido aspártico, possuiu diferente composição de fases quando comparados com os produzidos sobre Pt.

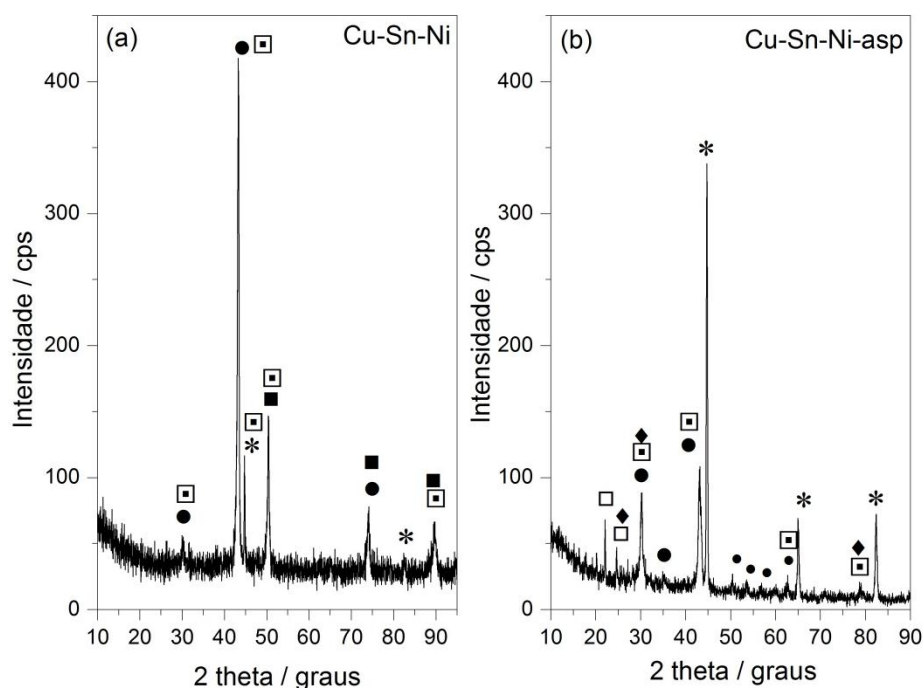


FIGURA 6.62. Difratomogramas dos depósitos de Cu-Sn-Ni obtidos na ausência (a) e presença (b) do ácido aspártico. $E_d = -1,0 \text{ V}$ e $q_d = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$.

6.5.3.3 - Análise dos eletrodepósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni produzidos galvanostaticamente.

Além dos depósitos produzidos potenciostaticamente, a influência do ácido aspártico na morfologia e composição dos depósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni foram avaliadas em depósitos produzidos galvanostaticamente em cinco diferentes correntes de deposição e analisados por MEV, EDX e DRX.

A Fig. 6.63 mostra as micrografias dos depósitos produzidos a partir dos banhos de Cu/Sn e Cu/Sn/Ni, sem e com o aditivo. Os eletrodepósitos nomeados como A e B foram produzidos a partir dos banhos de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ na ausência e presença do Hasp, respectivamente e os nomeados como B e C foram produzidos a partir dos banhos de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ na ausência e presença do Hasp, respectivamente. Todos eles foram produzidos com $10,20 \text{ C cm}^{-2}$ e em cinco diferentes correntes de deposição: 5, 10, 15, 20 e 35 mA.

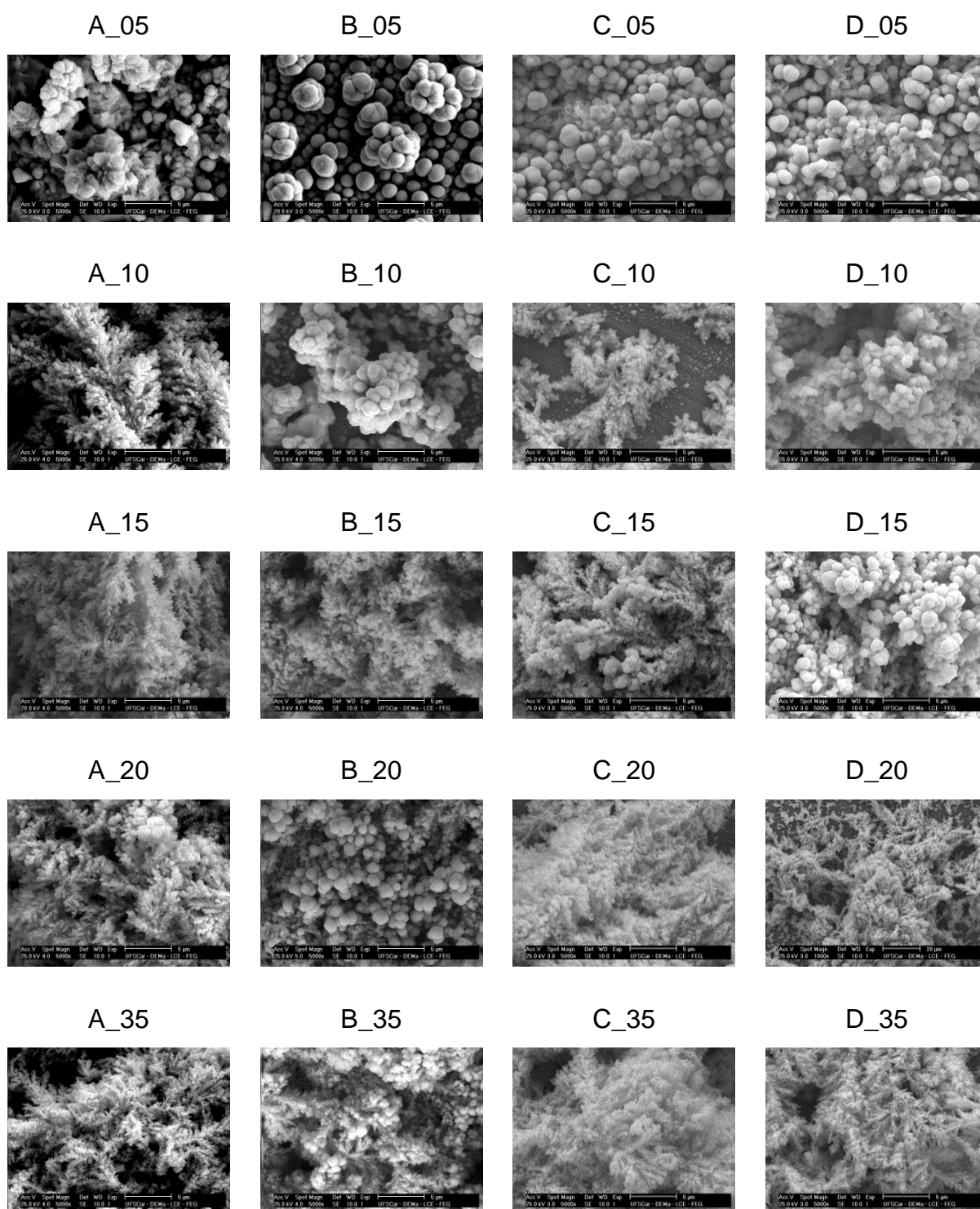


FIGURA 6.63. Micrografias dos eletrodepósitos produzidos galvanostaticamente sobre aço 1010 a partir dos banhos $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ na ausência (A) e presença do Hasp (B) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ na ausência (C) e presença do Hasp (D) produzidos com 10,20 C cm^{-2} e em cinco diferentes correntes de deposição: 5, 10, 15, 20 e 35 mA.

Analisando as morfologias dos eletrodepósitos produzidos com 5 mA, observa-se que os mesmos foram muito similares visto que todos foram compostos por cristalitos globulares coalescidos e que o Hasp não promoveu grandes alterações, independente se produzido a partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ ou $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$. Isso ocorreu devido, provavelmente, à composição química dos depósitos terem sido muito semelhantes, ou seja, ricos em Cu (TABELAS 6.13 e 6.14). Além do mais, nesta corrente de deposição não houve a codeposição do Ni nos depósitos produzidos a partir das soluções contendo Ni (TABELA 6.13).

A Fig. 6.63 mostra que todos os depósitos produzidos a partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) foram dendríticos, exceto aquele produzido com 5 mA, onde observou-se que foram compostos por cristalitos globulares coalescidos. A morfologia dos depósitos produzidos a partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Hasp}$ (B) dependeu da corrente de deposição, isto é, os depósitos B_15 e B_35 foram dendríticos, enquanto os demais apresentaram cristalitos globulares sobre a superfície do substrato (B_20) ou clusters de cristalitos (B_05 e B_10). Também, observou-se que os depósitos produzidos na presença do aditivo possuíam nenhuma ou baixa incorporação de Oxigênio, comparados com os obtidos na ausência do mesmo (TABELA 6.13). De maneira similar, os depósitos produzidos a partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ (C) também foram dendríticos exceto aquele produzido com 5 mA (cristalitos globulares). Já aqueles produzidos a partir da solução de $\text{Cu}^{2+}/\text{Sn}^{2+}/\text{Hasp}$ (D) também foi dependente da corrente de deposição, ou seja, aqueles produzidos com 10 mA (D_10) e 15 mA (D_15) foram compostos por clusters de cristalitos globulares e aqueles produzidos com mais alta corrente de deposição, 20 mA (D_20) e 35 mA (D_35) foram dendríticos. A incorporação de Oxigênio ocorreu em todos estes depósitos e foi máxima em D_10 (27,53%).

Correlacionando as composições em massa dos depósitos com suas morfologias foi encontrado que os depósitos dendríticos foram aqueles em que a relação Sn/Cu foi maior que 2,30, por exemplo: dividindo a quantidade de Sn pela quantidade de Cu, em % massa, dos depósitos A_20 e B_20 o resultado foi 2,85 e 2,13, respectivamente, sendo o primeiro dendrítico e o último não dendrítico.

TABELA 6.13. Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni produzidos galvanostaticamente.

Elem.	A_05	A_10	A_15	A_20	A_35	B_05	B_10	B_15	B_20	B_35
% em massa										
O	5,63	9,45	7,62	13,05	-	4,89	-	0,21	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	0,36	0,27	0,38	0,44	-	0,45	-	0,25	0,44
Fe	0,11*	10,39	7,93	5,45	12,76	0,92	10,86	10,27	12,19	12,76
Ni	0,02*	1,97	1,59	1,95	1,89	-	-	2,07	1,82	1,66
Cu	40,22	20,43	22,61	20,53	24,22	55,30	36,33	20,62	27,34	24,22
Sn	54,02	57,40	59,99	58,64	60,94	38,39	52,35	66,23	58,40	60,94

TABELA 6.14. Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos de Cu-Sn produzidos galvanostaticamente.

Elem.	C_05	C_10	C_15	C_20	C_35	D_05	D_10	D_15	D_20	D_35
% em massa										
O	4,33	7,00	7,32	8,21	10,76	9,32	27,53	7,51	6,15	5,85
S	-	0,47	0,33	0,38	0,47	-	0,72	-	-	0,25
Cl	-	0,25	0,39	0,65	0,34	0,71	1,67	0,77	0,45	0,33
Fe	0,27	16,92	18,75	15,69	13,92	1,00	19,50	8,96	19,50	21,81
Cu	45,95	21,75	20,59	19,19	22,26	40,70	21,28	27,94	19,76	18,90
Sn	49,44	53,61	52,61	55,88	52,26	48,28	29,30	54,82	54,14	52,80

A análise por EDX dos eletrodepósitos produzidos galvanostaticamente foram conduzidos para cada um dos eletrodepósitos produzidos. A Fig. 6.64 mostra os difratogramas dos filmes produzidos em 5 mA, na ausência e presença do ácido aspártico. Pode-se notar que os difratogramas foram bastante parecidos, exceto pelas difrações em $57,42^\circ$ e $77,32^\circ$ que ocorreram apenas no depósito formado na ausência do Hasp, indicando que o aditivo pode ter suprimido a formação desta liga ou que o mesmo levou a menor cristalinidade desta fase.

As fases observadas experimentalmente por DRX foram condizentes com o diagrama de fases da liga Cu-Sn (Fig. 6.39), mostrando a presença dos intermetálicos $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ e Cu_6Sn_5 . Além destes intermetálicos, Sn puro também foi observado. As quantidades relativas, em massa, de Cu e Sn no eletrodepósito produzido sem o Hasp, por exemplo, foram de 48,17% de Cu e 49,44% de Sn. Visto isso, cálculos teóricos foram realizados e mostraram que a quantidade de Cu foi suficiente para a formação de ambas as fases intermetálicas juntamente com aproximadamente 40% do Sn, restando ainda em torno de 12% deste na forma pura, o qual foi observado no difratograma.

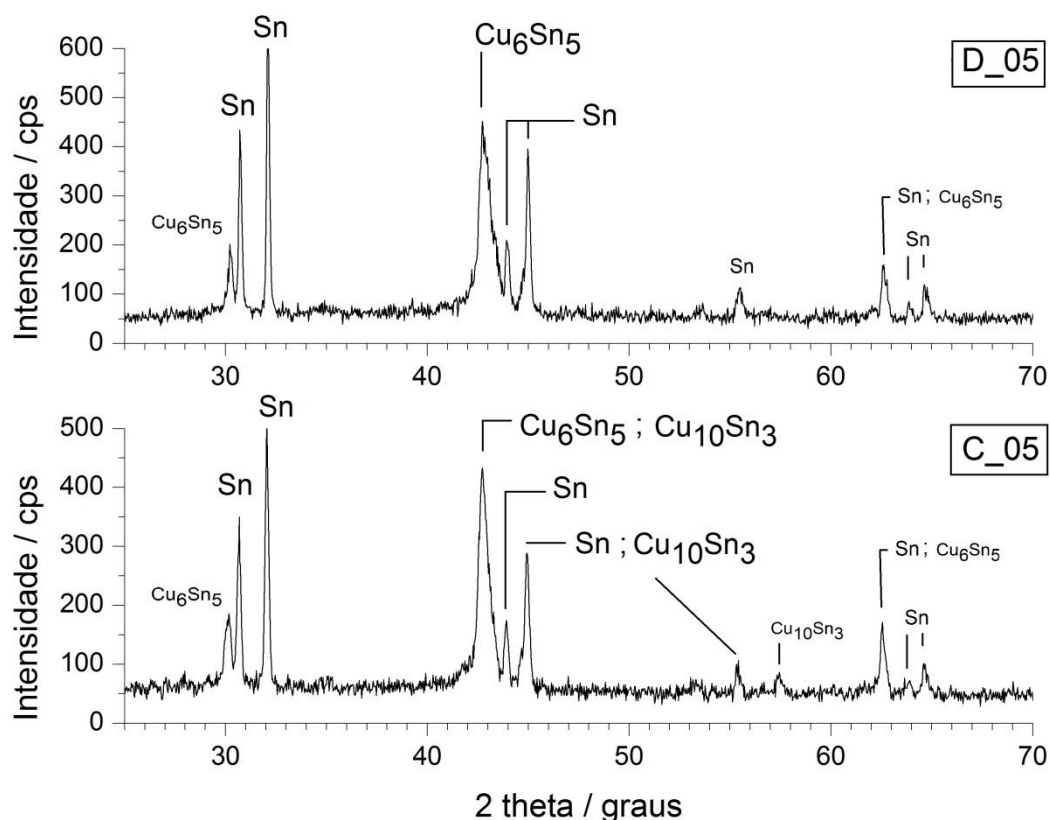


FIGURA 6.64. Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos sobre aço 1010 em 5 mA na ausência (C_05) e presença (D_05) do Hasp.

Os difratogramas dos demais depósitos, ou seja, os que foram produzidos em 10, 15, 20 e 35 mA apresentaram as fases Sn e Cu_6Sn_5 , independente da presença do aditivo (Fig. 6.65). Algo interessante a se notar é o

aumento da intensidade do principal pico de difração da fase Cu_6Sn_5 , em aproximadamente $2\theta = 30,27^\circ$ ($d = 2,95$), e a consequente diminuição dos picos de difração da fase de Sn puro com o aumento da corrente para a eletrodeposição de cada depósito. A análise por EDX (Tabela 6.14) corrobora esses dados mostrando que o aumento da corrente de deposição leva a maior formação de Cu_6Sn_5 e, portanto, menor o conteúdo de Sn puro no depósito. Por exemplo, considerando as fases obtidas, todo o cobre estaria formando a liga Cu_6Sn_5 , esgotando parte do Sn. Nesse sentido, através da porcentagem em massa deste intermetálico, pode-se inferir que a quantidade de Sn, nesta fase, foi de aprox. 21% no depósito produzido em 10 mA e aprox. 17% naquele produzido em 35 mA, ambos na ausência do aditivo.

Para os depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos em 5 mA, na ausência (A_05) ou presença (B_05) de Hasp, as fases observadas experimentalmente foram Sn, Cu_6Sn_5 e SnO (Fig. 6.66). Para o depósito A_05, foram observadas algumas difrações de fases contendo Ni, tais como o próprio Ni, Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 e Ni_3Sn_4 , entretanto, a análise por EDX mostrou que a quantidade deste metal esteve dentro do limite de detecção da técnica, portanto, cabe-nos inferir que existe a possibilidade destes intermetálicos terem se formado sobre a superfície do eletrodepósito, mas, em pequena quantidade, o que justifica tais picos de difração. O difratograma do depósito nomeado como B_05, apresentou-se bastante similar ao do depósito A_05, no entanto, não apresentou o pico de difração mais intenso das fases contendo Ni / Ni_3Sn_4 em $\theta = 41,89^\circ$, corroborando a análise deste depósito por EDX, a qual não mostrou a presença de Ni.

Os demais eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni, ou seja, os produzidos com 10, 15, 20 e 35 mA de corrente possuíram composição bastante similar, ou seja, os depósitos foram formados por Sn, Cu_6Sn_5 e Ni_3Sn_2 indicando que houve a formação da liga ternária (Fig. 6.67). Além disso, a presença do aditivo, neste caso, não modificou a composição de fase dos filmes, por isso, apenas os difratogramas dos depósitos produzidos na ausência do mesmo são apresentados aqui.

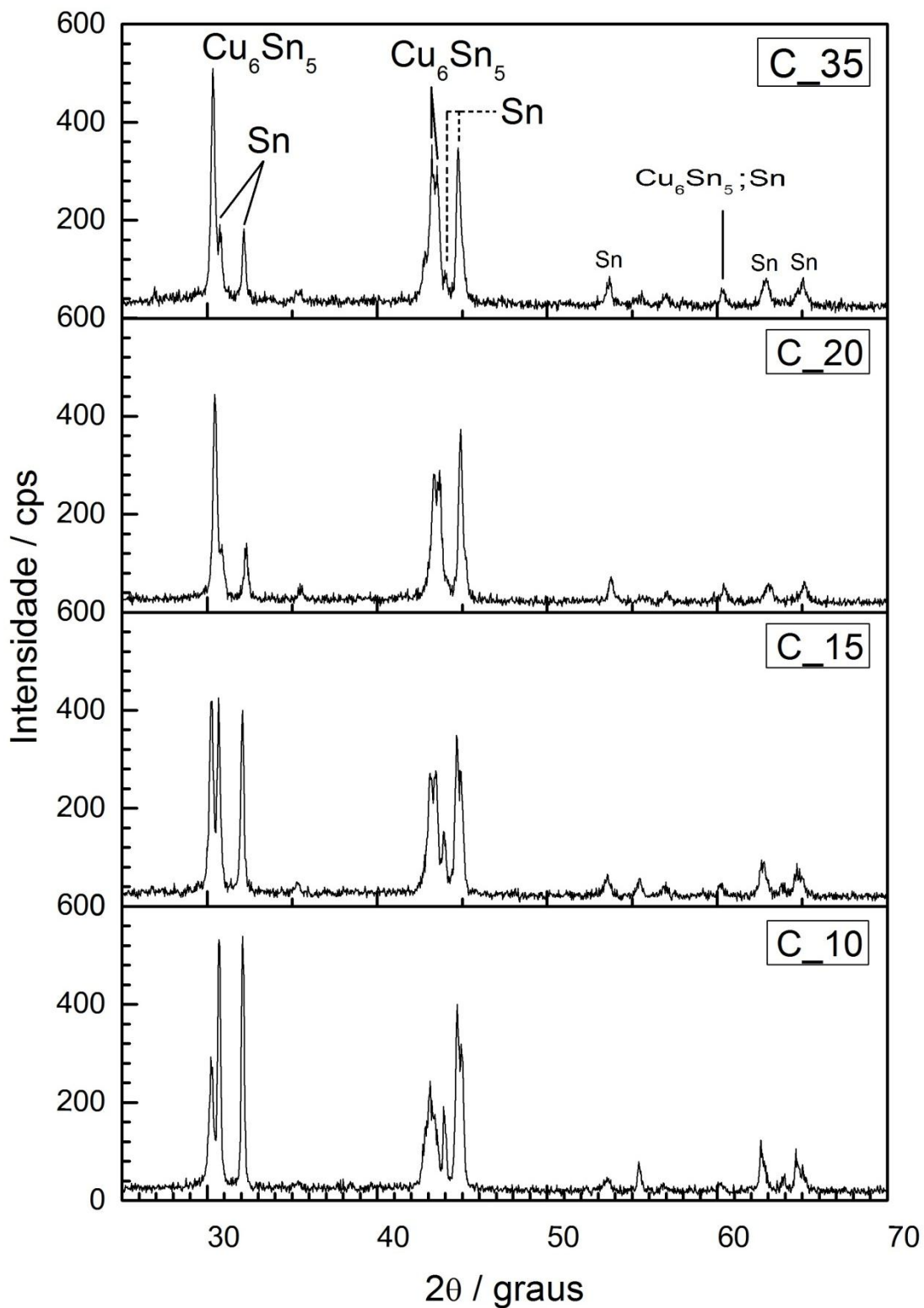


FIGURA 6.65. Difratomogramas dos eletrodepósitos produzidos sobre aço 1010, na ausência de aditivos, em 10 mA (C_10), 15 mA (C_15), 20 mA (C_20) e 35 mA (C_35) .

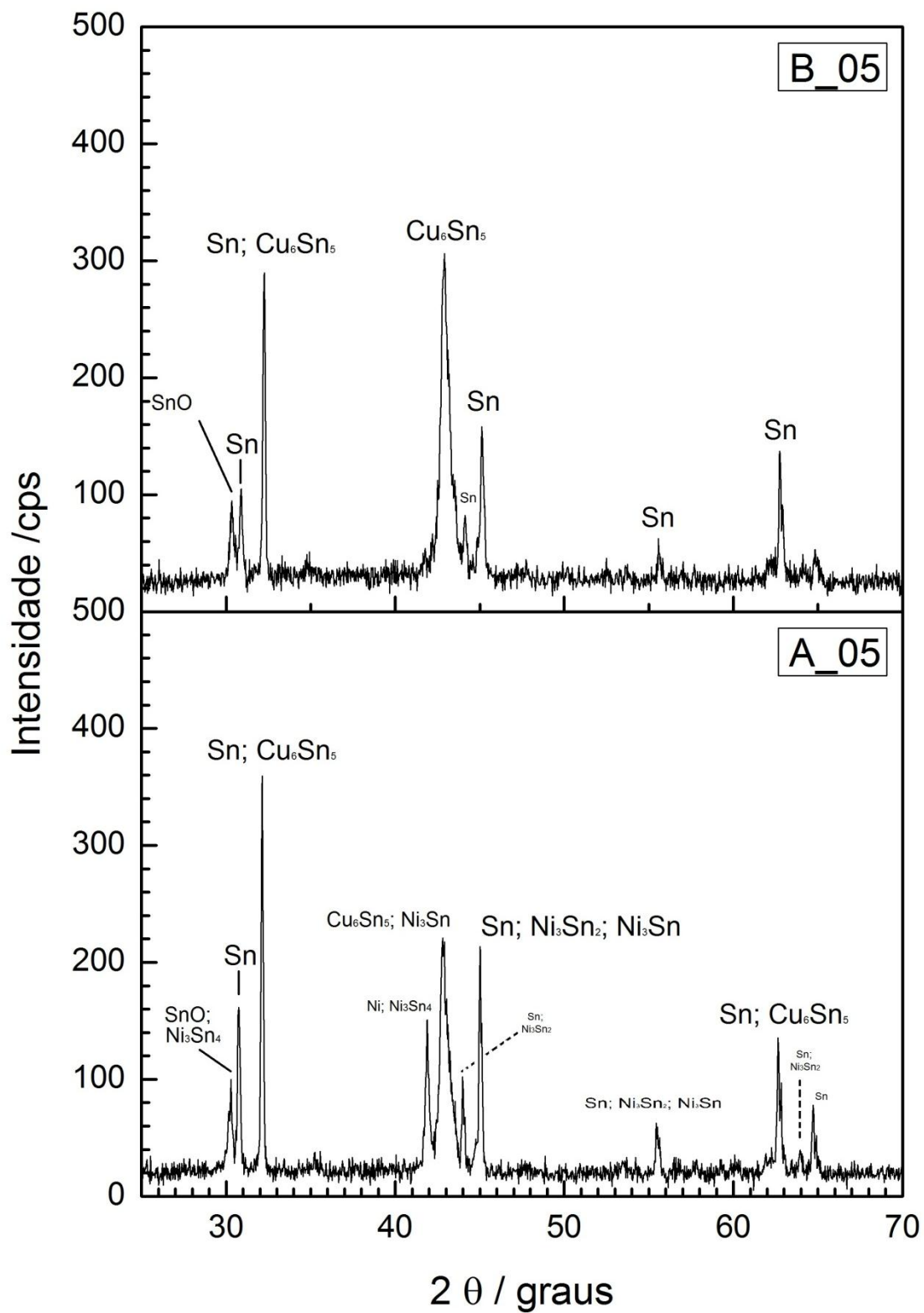


FIGURA 6.66. Difratogramas dos eletrodepósitos produzidos sobre aço 1010, com 5 mA de corrente na ausência (A_05) e presença do Hasp (B_05).

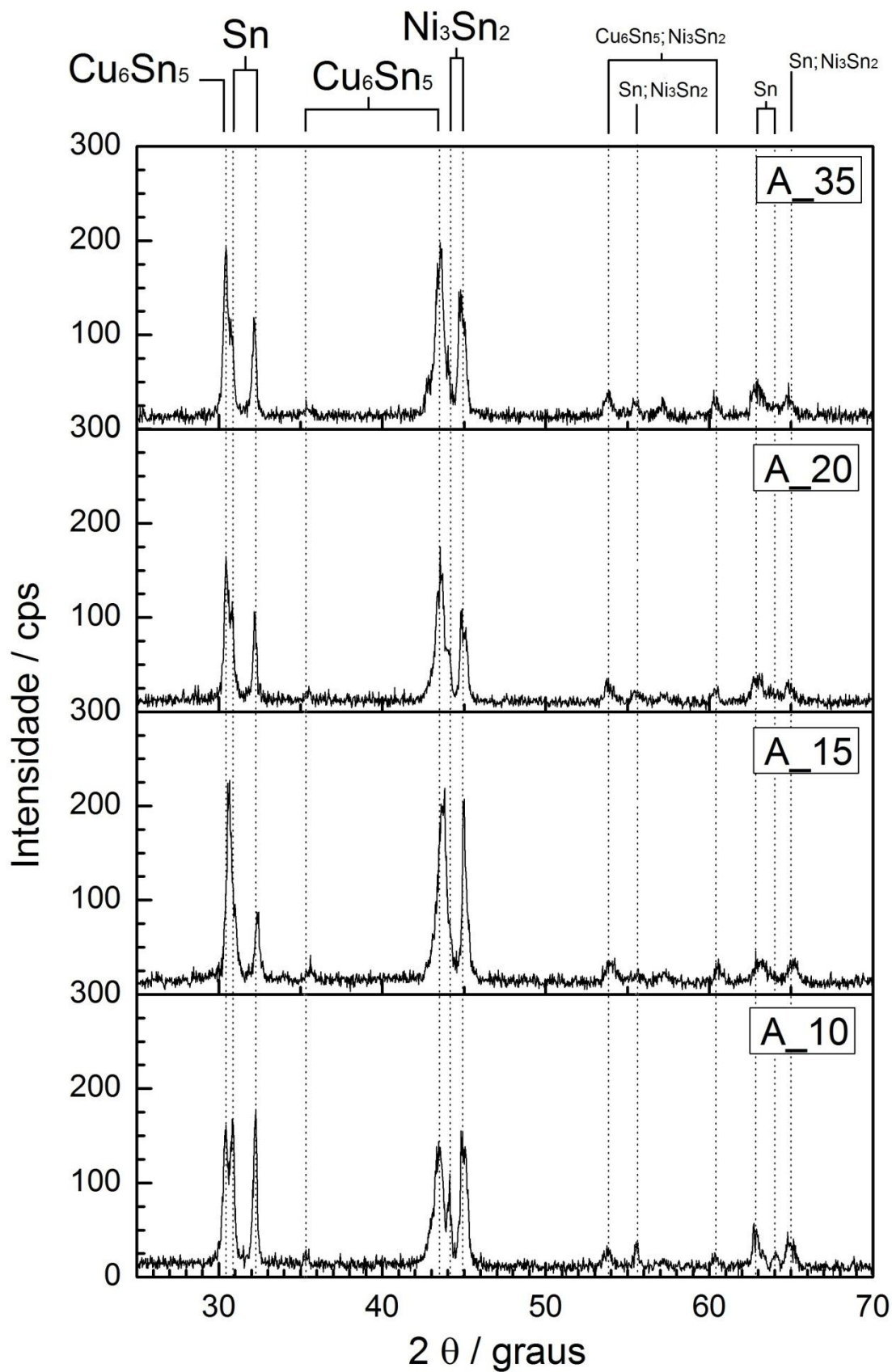


FIGURA 6.67. Difratogramas dos eletrodepósitos de Cu-Sn-Ni produzidos sobre aço 1010, na ausência de aditivos, em 10 mA (A_10), 15 mA (A_15), 20 mA (A_20) e 35 mA (A_35).

6.6 - Avaliação da resistência à corrosão uniforme dos eletrodepósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni em NaCl 3,5% m/m.

As medidas eletroquímicas foram obtidas em uma solução 0,60 M de NaCl, em temperatura ambiente, utilizando-se um potenciostato/galvanostato, modelo AUTOLAB 800 mA e controlado pelo software GPES, que permite a obtenção dos valores da R_p , obtida através do cálculo da tangente no E_{corr} e da i_{corr} , obtido como função de R_p através das constantes de Tafel, β_c catódica e β_a anódica. As medidas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas com uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$. O comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni produzidos galvanostaticamente na presença ou ausência do Hasp foram estudados através das curvas de polarização potenciodinâmicas. A partir destes estudos pôde-se avaliar e comparar o comportamento dos eletrodepósitos produzidos em diferentes condições frente à corrosão uniforme e determinar os parâmetros de corrosão.

6.6.1 - Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) é o potencial ao qual não há corrente aplicada (experimento potenciométrico). A partir destes dados eletroquímicos foi possível avaliar e comparar o substrato de aço ASTM 1010 e os diferentes eletrodepósitos frente a um meio corrosivo contendo cloretos o qual dissolve a camada protetora a base de óxidos, formados ao ar, e aceleram a corrosão. A variação do E_{ca} mostra qualitativamente a variação da estabilidade da superfície, enquanto que os valores de corrente calculada a partir das curvas de polarização fornecem a velocidade de corrosão.

As curvas E_{ca} do substrato de aço ASTM 1010 e das ligas de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni, produzidas galvanostaticamente sobre este mesmo substrato, na presença e ausência do Hasp, foram obtidas em triplicata de forma a se determinar o potencial de equilíbrio alcançado no estado quase estacionário. As curvas de polarização foram programadas para iniciar após 3600 segundos de estabilização do potencial em circuito aberto, ou, se não registrasse variação de $\pm 1,0 \text{ mV}$, por um

período de 180 segundos, sendo este potencial de início da varredura definido como o E_{ca} .

O valor médio do E_{ca} de cada amostra é mostrado da TABELA 6.15. O tempo total do experimento foi de aproximadamente 1000 segundos, sendo registrada pelo software GPES da AUTOLAB, a cada segundo.

TABELA 6.15. Valores do Potencial de Circuito Aberto dos eletrodepósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni

Dep.	E_{ca} / mV	Dep.	E_{ca} / mV	Dep.	E_{ca} / mV	Dep.	E_{ca} / mV
A_05	-654±4	B_05	-644±4	C_05	-617±7	D_05	-618±2
A_10	-656±10	B_10	-631±5	C_10	-632±4	D_10	-623±3
A_15	-645±6	B_15	-639±7	C_15	-648±12	D_15	-627±16
A_20	-691±12	B_20	-678±7	C_20	-670±12	D_20	-676±6
A_35	-681±5	B_35	-672±3	C_35	-702±10	D_35	-593±5

Analisando-se a TABELA 6.15 pode-se verificar que os valores de E_{ca} foram bastante diferentes e estiveram entre -631±5 mV (B_10) e -691±12 mV (A_20), para as amostras de Cu-Sn-Ni e entre -593±5 mV (D_35) e -702±10 mV (C_35) para dos depósitos de Cu-Sn. Estes valores indicam as diferenças na composição e morfologia dos eletrodepósitos foi bastante relevante no comportamento frente ao processo de corrosão.

6.6.2 - Resistência à polarização linear

A técnica de resistência à polarização linear consiste na variação de potencial em pequenos incrementos em torno do E_{ca} . O objetivo da aplicação desta técnica foi medir a resistência dos eletrodepósitos à oxidação frente à solução de NaCl 0,60 M durante a aplicação de um potencial externo.

Os experimentos foram realizados imediatamente após a estabilização do E_{ca} em dois intervalos de potencial: de -200 mV a 200 mV em torno do E_{ca} de forma a investigar os ramos catódicos e anódicos das curvas de polarização e obter os valores do potencial de corrosão (E_{cor}) e também de -20 mV a +20 mV ao redor do E_{ca} , de forma a obter os valores de b_a , b_c e Resistência à polarização (R_p). As varreduras foram realizadas a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ em todos os casos. Para obter maior precisão nos valores dos parâmetros de corrosão os experimentos foram realizados em quintuplicata e apenas as curvas de polarização mais representativas de cada caso são apresentadas.

Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,60 M foram realizadas nos eletrodepósitos produzidos galvanostaticamente. A Fig. 6.68 e 6.69 mostram as curvas obtidas a partir dos depósitos de Cu-Sn-Ni e Cu-Sn, respectivamente, produzidos na ausência (a) e presença (b) do Hasp.

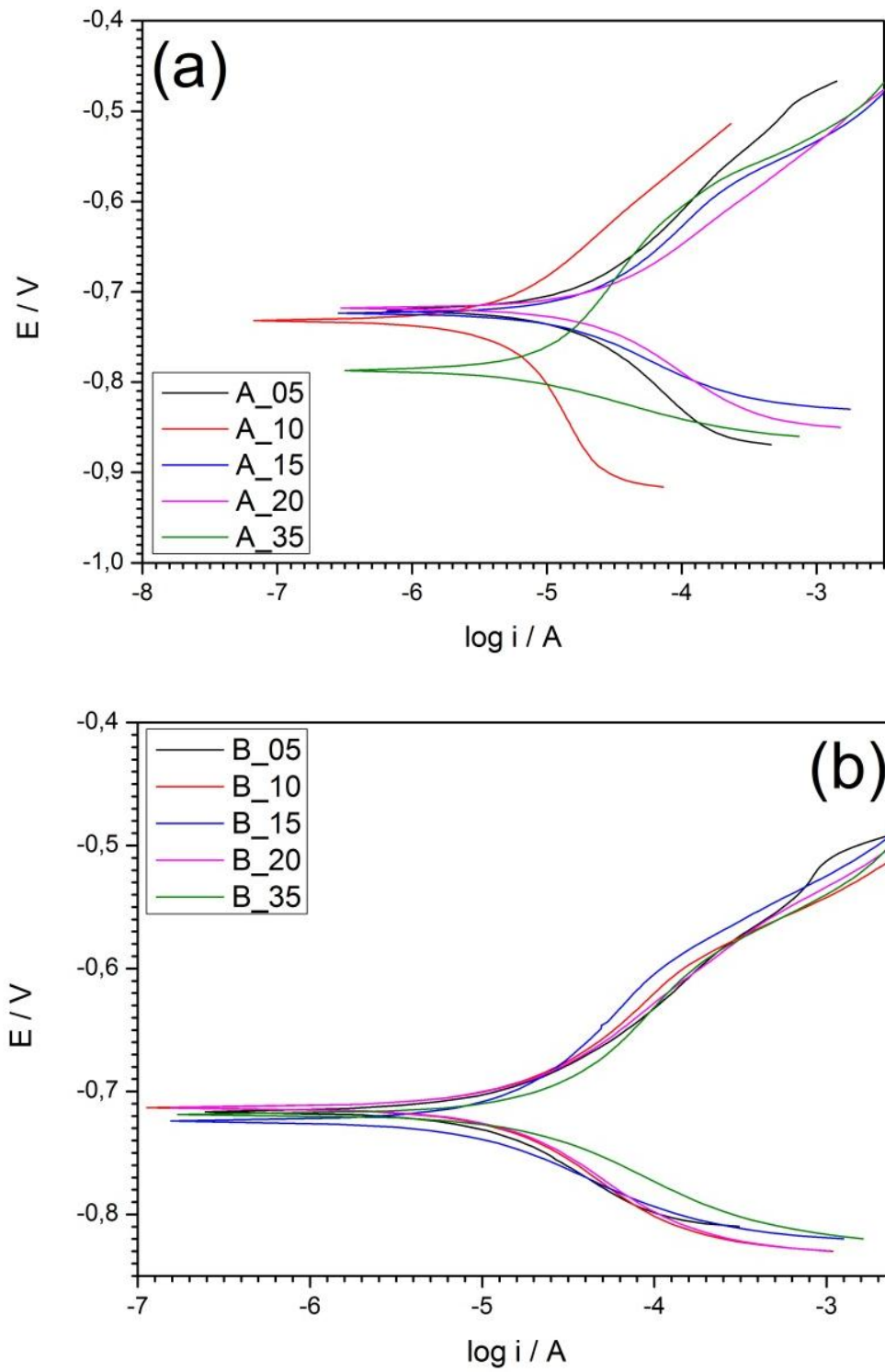


FIGURA 6.68. Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos depósitos de Cu-Sn-Ni (A) e Cu-Sn-Ni-Hasp (B) em solução de NaCl 0,60 M, $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

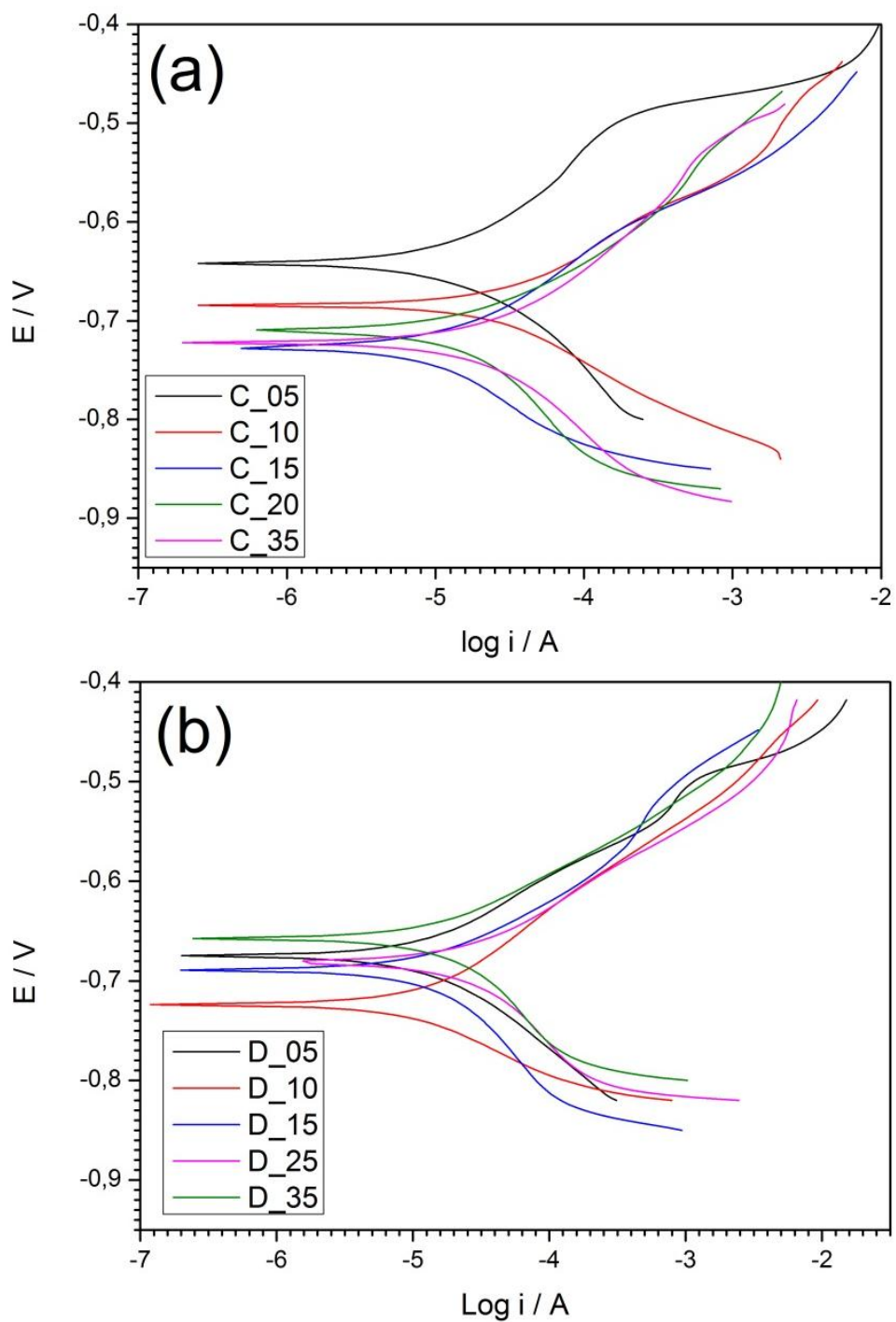


FIGURA 6.69. Curvas de Polarização Potenciodinâmica dos depósitos de Cu-Sn (A) e Cu-Sn-Hasp (B) em solução de NaCl 0,60 M, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir dos gráficos de Tafel os parâmetros R_p e E_{cor} foram calculados e são apresentados na TABELA 6.16. A partir dos gráficos de Tafel pode ser observado que o desempenho das camadas de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni foram semelhantes, independente se produzidas com ou sem aditivo ou da corrente em que foram produzidas, exceto o depósito obtido com A_35 (ausência de aditivo) o qual apresentou E_{cor} mais negativo que os demais, como pode ser visto na TABELA 7.16, onde constam os dados de corrosão obtidos de todas as amostras. Em relação aos potenciais de corrosão, estes estiveram na faixa de -661 ± 27 mV e -777 ± 73 mV. Comparando-se estes valores com o E_{cor} do substrato, o aço 1010 (-759 ± 12 mV), pode-se verificar que, em geral, os valores de E_{cor} dos depósitos foram menos negativos que o E_{cor} do aço. Esses valores indicam que estes depósitos poderiam oferecer proteção anódica ao substrato metálico, visto que estes metais (Cu, Sn e Ni), segundo Pourbaix [41], podem passivar no valor de pH da solução em que se encontram (aprox. 6,5). Além disso, não foi observado corrosão dos depósitos por *pitting*, ou seja, o depósito foi corroído uniformemente. De acordo com a literatura [47], essas características são de fundamental importância para o bom funcionamento do revestimento metálico para proteção anódica.

TABELA 6.16. Parâmetros de corrosão dos depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos galvanostaticamente.

Amostra	E_{cor} / mV	R_p / Ohms	Amostra	E_{cor} / mV	R_p / Ohms
Aço 1010	-759 ± 12	$235,6 \pm 83,24$	-	-	-
A_05	-706 ± 21	$480,65 \pm 35,71$	C_05	-661 ± 27	$324,33 \pm 53,61$
A_10	-730 ± 15	$701,76 \pm 178,04$	C_10	-696 ± 18	$210,30 \pm 104,18$
A_15	-717 ± 15	$255,23 \pm 3,03$	C_15	-722 ± 29	$390,92 \pm 123,44$
A_20	-714 ± 26	$223,95 \pm 30,03$	C_20	-707 ± 23	$307,93 \pm 131,12$
A_35	-726 ± 17	$237,45 \pm 39,10$	C_35	-777 ± 73	$178,62 \pm 108,82$
B_05	-707 ± 19	$274,77 \pm 37,10$	D_05	-665 ± 9	$134,95 \pm 35,85$
B_10	-711 ± 7	$561,52 \pm 38,80$	D_10	-695 ± 26	$266,44 \pm 72,34$
B_15	-746 ± 4	$395,00 \pm 76,22$	D_15	-693 ± 23	$336,37 \pm 52,24$
B_20	-714 ± 18	$312,06 \pm 67,11$	D_20	-708 ± 37	$225,55 \pm 18,73$
B_35	-752 ± 19	$215,67 \pm 60,31$	D_35	-682 ± 30	$266,47 \pm 112,65$

A R_p dos depósitos também foi calculada. Este parâmetro representa o processo de transferência de carga no depósito metálico ante uma polarização imposta, sendo que quanto maior for a resistência calculada, menor será a intensidade da velocidade de corrosão, portanto, esta é uma técnica na qual a velocidade de corrosão instantânea de um metal pode ser analisada. Observando a TABELA 6.16, pode-se perceber que os valores de resistência à polarização variaram de $134,95 \pm 35,85 \Omega$ (D_05) a $701,76 \pm 178,04 \Omega$ (A_10). Além do mais, pode-se observar que em geral, considerando o erro experimental, os valores de R_p para os eletrodepósitos foram menores que para o aço, exceto os depósitos A_05, A_10, B_10 e B_15.

De forma a melhor investigar o processo de corrosão, os depósitos produzidos com corrente 20 mA foram escolhidos, a R_p com um pequeno incremento de $\pm 20 \text{ mV s}^{-1}$ ao redor do E_{ca} e os produtos de corrosão foram investigados por MEV, EDX e DRX. Os depósitos escolhidos foram: A_20 (Cu-Sn-Ni), B_20 (Cu-Sn-Ni com Hasp), C_20 (Cu-Sn) e D_20 (Cu-Sn com Hasp), além do substrato de aço 1010 nestas mesmas condições. Os valores de R_p encontrados para os depósitos foram $24,01 \pm 2,41 \Omega$, $19,50 \pm 7,07 \Omega$, $19,55 \pm 5,39 \Omega$ e $20,44 \pm 3,47 \Omega$, respectivamente. A R_p do aço 1010 foi de $7,54 \pm 0,70 \Omega$. Comparando-se estes valores com o valor da R_p do substrato, nessas condições, os depósitos se mostraram menos susceptíveis à corrosão que o aço, ou seja, conferem boa proteção ao substrato contra a corrosão.

A análise destes depósitos após as medidas de corrosão foram realizadas por MEV (Fig. 6.70), EDX (TABELA 6.17) e DRX (Fig. 6.70). Analisando a morfologia dos mesmos após os ensaios de corrosão pode-se perceber que o substrato não foi exposto, indicando que os mesmos protegeram o substrato da corrosão.

Comparando-se os resultados de EDX dos depósitos galvanostáticos de Cu-Sn-Ni (TABELA 6.13) e Cu-Sn (TABELA 6.14) produzidos com 20 mA com os mesmos depósitos após os ensaios de corrosão (TABELA 6.17), pode-se observar que houve maior exposição do substrato de aço e também maior quantidade de Oxigênio nos depósitos. Também, a relação Sn/Cu após os ensaios foi menor, em todos os casos. Estes resultados indicam que o depósito pode ter sido oxidado.

Os difratogramas dos depósitos após os ensaios de corrosão apresentaram as mesmas fases que os depósitos antes dos ensaios de corrosão, ou seja, os depósitos de Cu-Sn-Ni foram compostos por: Cu_6Sn_5 , Ni_3Sn_2 e Sn, sendo que os picos de difração do Sn menos intensos. Os depósitos de Cu-Sn foram compostos por Cu_6Sn_5 e Sn. Não foram observados picos de difração de óxidos, talvez devido a baixa cristalinidade dos mesmos ou então, estes estiveram abaixo do limite de detecção.

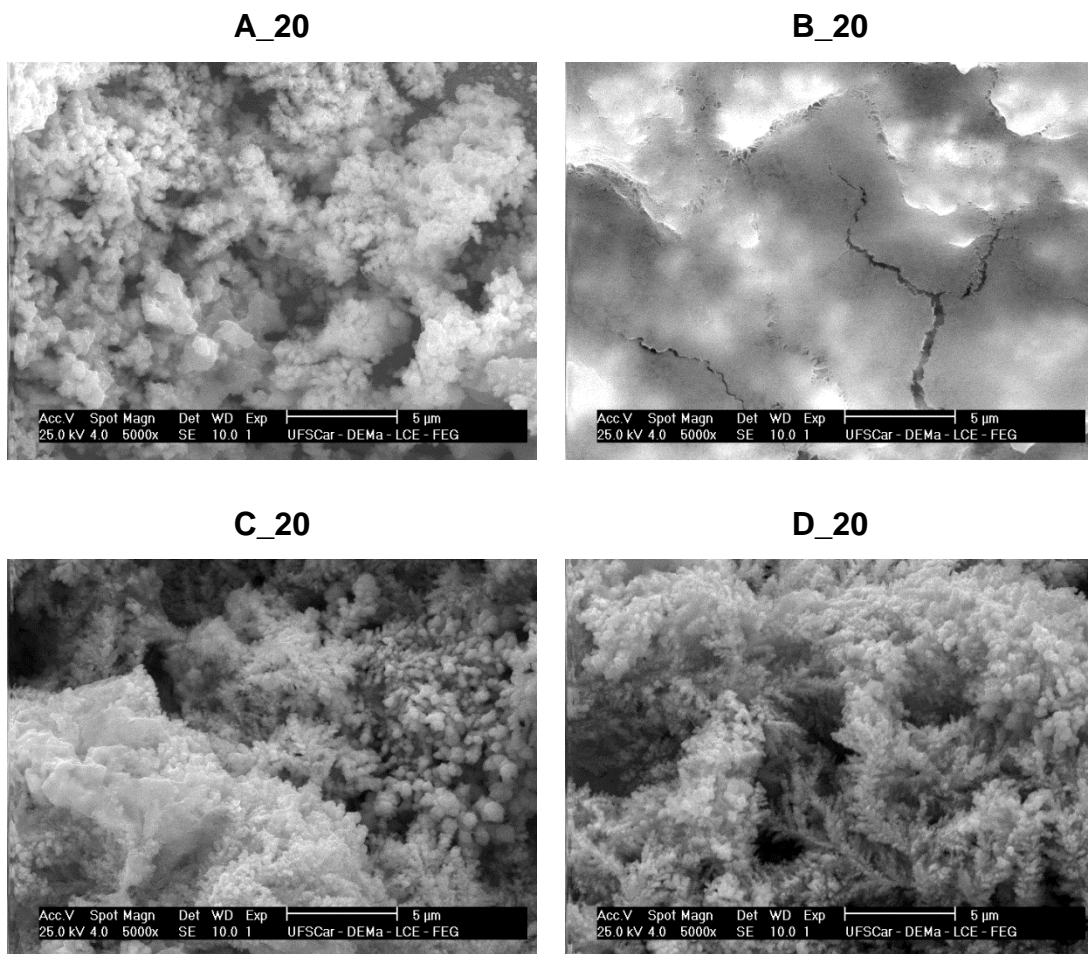


FIGURA 6.70. Micrografias dos eletrodepósitos após os ensaios de corrosão.

TABELA 6.17. Análise por EDX da composição química dos eletrodepósitos após ensaios de corrosão

Elemento	A_20	B_20	C_20	D_20
	% em massa			
O	24,35	27,30	14,33	17,47
Cl	4,99	5,80	1,73	7,21
Si	-	-	-	17,47
Fe	16,40	24,64	20,75	18,32
Ni	1,19	1,22	-----	-----
Cu	19,79	15,34	19,50	18,51
Sn	37,27	25,70	43,69	38,15

6.7 - Avaliação da aderência dos depósitos produzidos galvanostaticamente

A aderência ao substrato das ligas eletrodepositadas galvanostaticamente sobre aço 1010 foi avaliada através do teste da fita adesiva pelo método de corte em grade de acordo com norma da American Society of Testing and Materials (ASTM) número 11003 a qual é aplicável à avaliação de aderência sobre substratos metálicos de uma ou mais camadas de tintas. Esta norma é também utilizada para a avaliação da adesão de eletrodepósitos. Foram utilizados substratos de aço 1010 de área 0,700 cm² revestidos com as ligas Cu-Sn-Ni. A Fig. 6.71 mostra os depósitos de Cu-Sn-Ni como obtidos e após o corte em grade previamente aos ensaios de adesão com a fita. Os testes de aderência foram realizados com o objetivo de analisar o efeito da composição e das condições de deposição na aderência dos depósitos ao substrato.

Nos ensaios realizados para os depósitos de Cu-Sn-Ni foi observado diferentes níveis de aderência dos depósitos ao substrato. Portanto, diante disso decidiu-se por classificar a aderência dos depósitos de três diferentes formas: Pelo

método da fita adesiva a área ensaiada é examinada quanto ao destacamento, logo após a remoção da fita, classificando a aderência de acordo com a TABELA 6.18. Além disso, a aderência dos filmes também foi avaliada quanto a avaliação visual de resíduos na fita e também nas intersecções dos cortes, após o destacamento. Dessa forma, obtivemos três classificações distintas as quais estão listadas na TABELA 6.18.

O depósito foi classificado como de ótima aderência, quando não foi constatada a presença de resíduos deste na fita, após esta ter sido desprendida (por inspeção visual) e de qualidade ruim quando todo o filme se aderiu à fita, restando pouco ou nada sobre o substrato de aço. Além deste, o segundo tipo de classificação foi avaliada frente ao deslocamento dos depósitos nas intersecções formadas pelos cortes longitudinais (arestas). Por fim, os depósitos também foram avaliados conforme a norma ASTM 11003 a partir do deslocamento das quadrículas após os testes com a fita. A classificação de adesão dos filmes está resumida na TABELA 6.18, abaixo.

TABELA 6.18. Classificação dos testes de adesão

Teste	Avaliação	Classificação
Resíduo na fita	Nenhum	ÓTIMO
	Pouco	BOM
	Muito	REGULAR
	Todo o filme	RUIM
Danos nos cortes em grade pós fita adesiva	Nenhum	ÓTIMO
	Pouco	REGULAR
	Muito	RUIM
Deslocamento das quadrículas pós fita adesiva	Nenhum	Gr0
	5%	Gr1
	15%	Gr2
	35%	Gr3
	65%	Gr4

Previamente aos ensaios com a fita adesiva, as arestas formadas após os cortes longitudinais foram avaliadas, conforme mostradas na Fig. 6.71, onde

pode-se perceber que não houve o deslocamento do filme nas arestas, em nenhum dos depósitos.

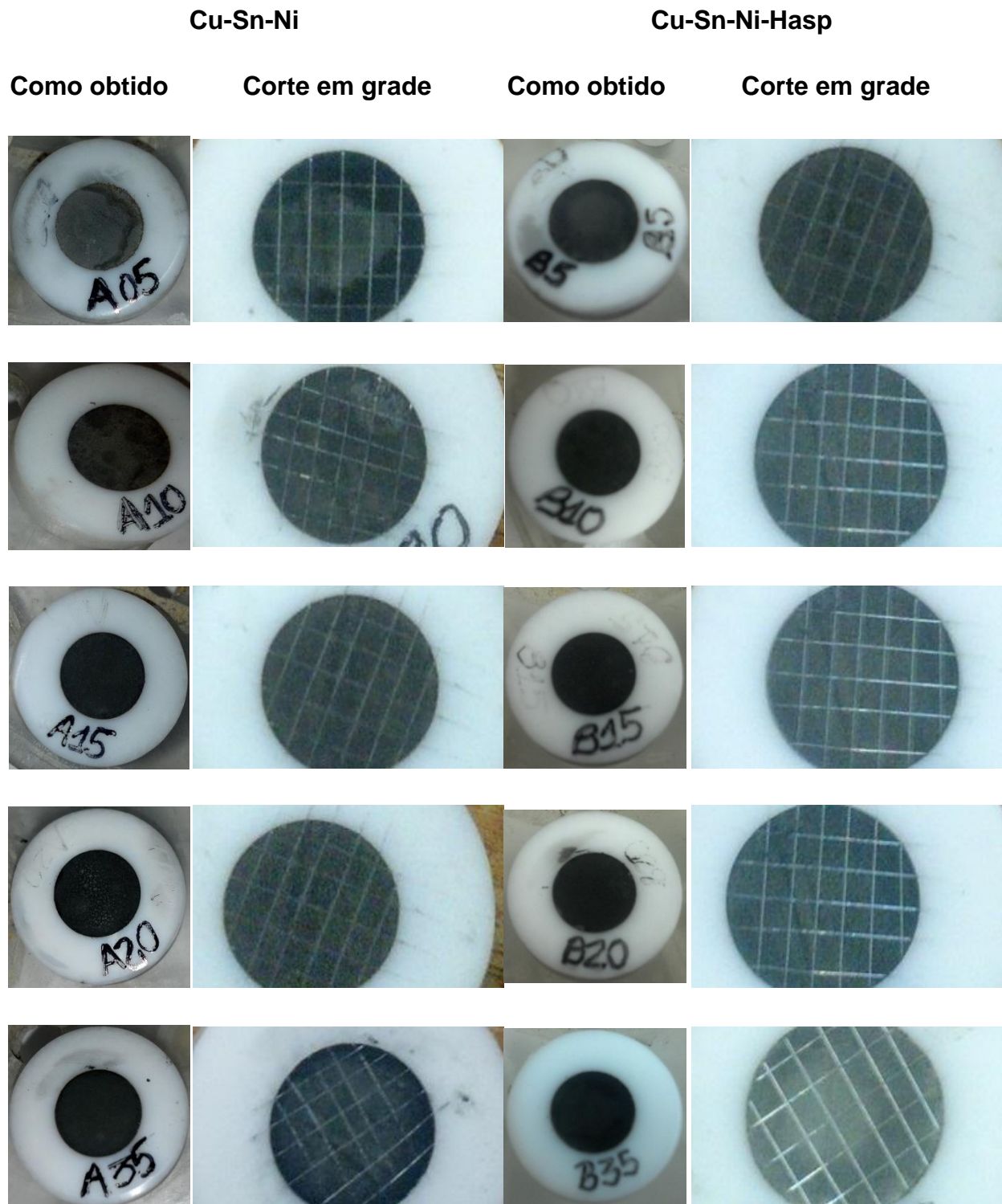


FIGURA 6.71. Depósitos de Cu-Sn-Ni em substrato de aço 1010 como obtidos e após o corte em grade para os ensaios de adesão.

Após o corte em grade, os depósitos foram submetidos ao teste da fita adesiva e os resultados encontram-se na Fig. 6.72. Após estes ensaios, pode-se perceber que houve resíduos dos depósitos aderidos na fita. Os depósitos A_05 e B_05 se mostraram mais aderentes, nesse sentido, como pode ser observado pela baixa quantidade de resíduo na fita. O restante dos depósitos tiveram comportamentos similares, ou seja, parte do depósito superficial foi retirado com a fita adesiva. Vale ressaltar que a presença de resíduos nas fitas adesivas após sua remoção pode ter ocorrido devido ao caráter esponjoso dos depósitos.

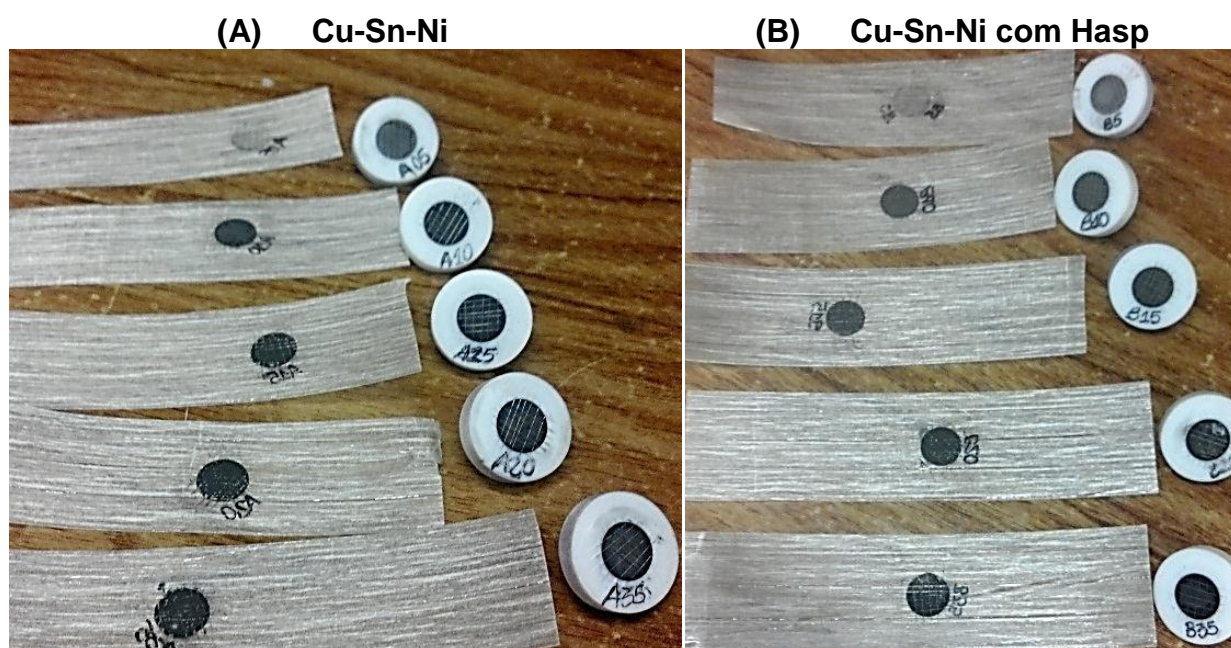


FIGURA 6.72. Depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos sem (A) e com Hasp (B) após o teste de adesão.

Uma análise mais detalhada dos depósitos após o teste da fita adesiva mostrou, no entanto, que os depósitos pouco se modificaram após o teste da fita, mostrando que apenas a parte superficial dos depósitos foi retirada. Isso indicou que os mesmos tiveram aderência regular. As fotos dos depósitos foram tiradas com uma máquina fotográfica digital comum acoplada ao microscópio óptico com aumento de 35 vezes, de forma a dar preferência a região central do depósito e também enfatizando as regiões danificadas (Fig. 6.73).

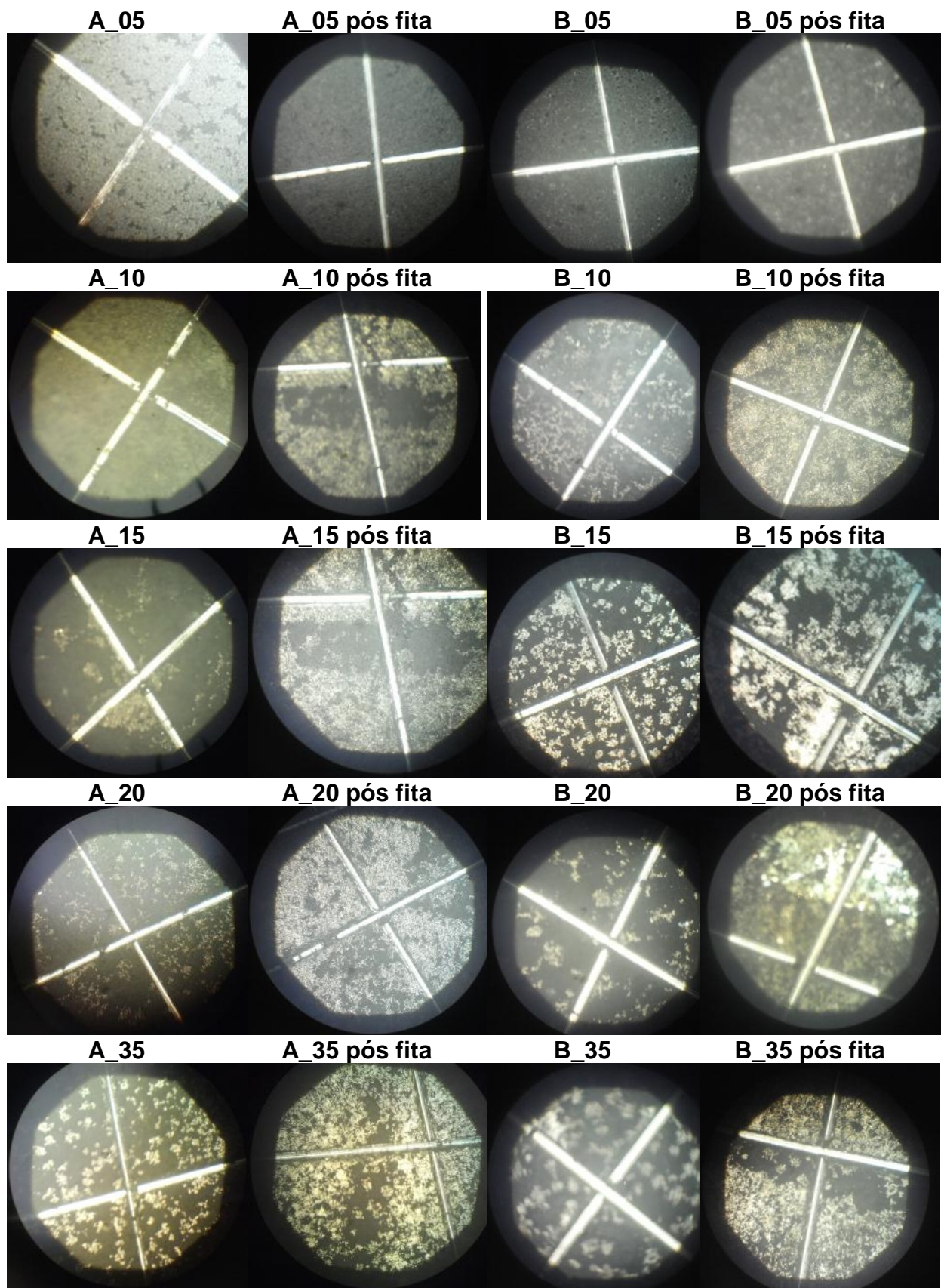


FIGURA 6.73. Cortes em grade nos eletrodepósitos antes e depois dos ensaios com a fita adesiva.

Como dito anteriormente, os depósitos foram classificados em relação a adesão de resíduos na fita, em relação às arestas dos cortes em grade antes e depois da aplicação da fita e em relação a quantidade de quadrículas danificadas após o teste da fita adesiva. A classificação geral da adesão dos depósitos é dada na TABELA 6.19.

TABELA 6.19. Classificação dos depósitos frente aos testes de adesão

Classificação dos depósitos frente aos testes de aderência			
Depósito	Resíduo na fita	Danos nas arestas do corte em grade pós fita adesiva	Deslocamento das quadrículas pós fita adesiva
A_05	Bom	Ótimo	Gr1
A_10	Regular	Ótimo	Gr3
A_15	Regular	Ótimo	Gr3
A_20	Regular	Ótimo	Gr3
A_35	Regular	Ótimo	Gr2
B_05	Bom	Ótimo	Gr0
B_10	Regular	Ótimo	Gr3
B_15	Regular	Ótimo	Gr4
B_20	Regular	Ótimo	Gr3
B_35	Regular	Ótimo	Gr3

Analisando a TABELA 6.19, de forma geral, os depósitos A_05 e B_05 foram os que tiveram melhor adesão, no entanto, são os depósitos que não contém Ni. Todos os outros tiveram adesão regular e, de acordo com a norma ASTM 10003 estes se classificariam, em geral, na categoria Gr3.

6.8 - Produção de pós metálicos a partir de banhos alcalinos contendo Cu^{2+} , Sn^{2+} e Ni^{2+} .

Os processos de transformação dos metais e ligas em peças para utilização em conjuntos mecânicos são inúmeros e variados. Dentre eles, a fundição se destaca por ser um processo bem consolidado e bastante versátil, principalmente quando se considera os diferentes formatos e tamanhos das peças que se pode produzir por esse processo. A obtenção de ligas a partir dos pós de suas substâncias constituintes é uma ciência relativamente nova, principalmente no Brasil, e vem crescendo ao longo dos anos para o desenvolvimento de novos materiais. Os produtos finais podem ser peças rígidas densas ou porosas, maleáveis ou até mesmo camadas de recobrimento. A obtenção do pó é a primeira etapa do processo, seguido do processamento, conformação, sinterização e acabamento [26, 27]. Sendo assim, utilizando os dados que coletamos durante este trabalho de pesquisa descobrimos uma alternativa promissora para a obtenção do pó da liga Cu-Sn-Ni, muito utilizada na produção de peças na indústria automotiva devido a sua alta resistência ao desgaste e fadiga [29].

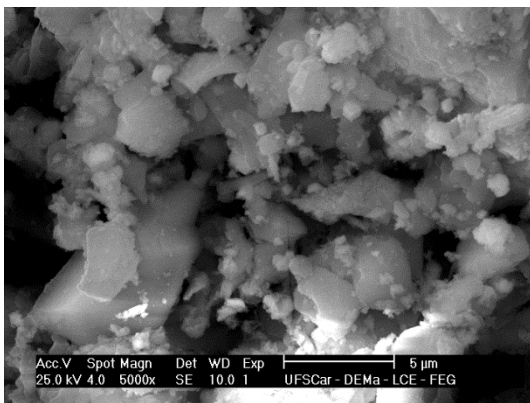
A literatura mostra que os íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e Ni^{2+} precipitam na forma de hidróxidos em meio alcalino [30], portanto, para estabilizá-los utilizou-se o ácido aspártico (Asp) como complexante dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} enquanto os íons Sn^{2+} foram estabilizados como estanato (sol. A). No entanto, estes complexos quando presentes simultaneamente no banho não se mantiveram estáveis além de 24 horas. Um composto metálico de coloração cinza brilhante foi depositado nas paredes do béquer de preparação além de um precipitado de coloração marrom avermelhado e placas metálicas cinza brilhantes foram vistas. Portanto, na tentativa de manter o banho estável, preparou-se o mesmo com Asp/sorbitol (sol. B) e Asp/sorbitol/ Sn^{4+} (sol. C). Estes não levaram a uma melhora significativa da estabilidade. Também, para comparação, um banho foi preparado na ausência de complexantes (sol. D), sendo que neste caso a decomposição foi muito rápida. Sendo assim, concluiu-se que estes métodos de preparação consistiram na deposição química de pó metálico destes íons. Sendo assim, as soluções A, B, C e D foram novamente preparadas e os recipientes fechados e acondicionados à temperatura ambiente durante 72h até atingirem uma situação de equilíbrio do processo, ou seja, macroscopicamente o

sistema deixou de ser alterado. Após este período, os precipitados provenientes destes banhos foram filtrados, lavados com acetona de padrão analítico, secos e caracterizados.

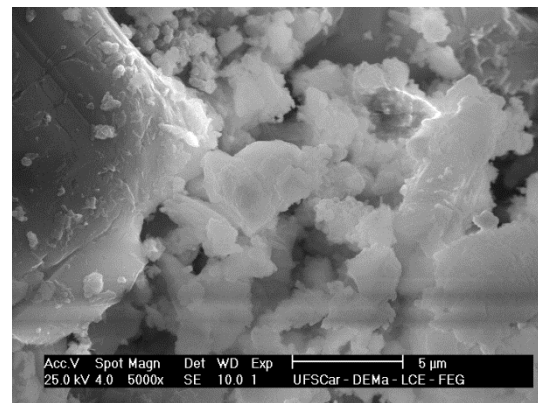
A caracterização dos mesmos foi realizada por MEV e EDX e são mostradas na Fig. 6.74 e TABELA 6.20, respectivamente. Previamente às caracterizações, os pós obtidos foram macerados, o que levou a homogeneização dos mesmos, e aderidos a fitas de Carbono.

Os resultados de EDX mostraram que as proporções, em massa, dos elementos nos pós foram diferentes para cada banho: $\text{Cu}_{0,27}\text{Sn}_{0,13}\text{Ni}_{0,20}\text{O}_{0,40}$ (sol. A), $\text{Cu}_{0,29}\text{Sn}_{0,07}\text{Ni}_{0,30}\text{O}_{0,34}$ (sol. B), $\text{Cu}_{0,20}\text{Sn}_{0,16}\text{Ni}_{0,14}\text{O}_{0,50}$ (sol. C) e $\text{Cu}_{0,18}\text{Sn}_{0,12}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{0,55}$ (sol. D).

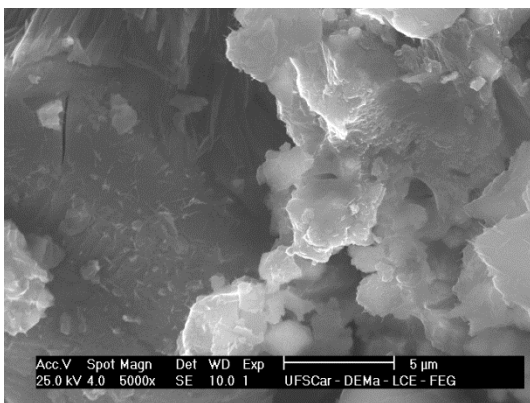
a partir da Sol. A



a partir da Sol. B



a partir da Sol. C



a partir da Sol. D

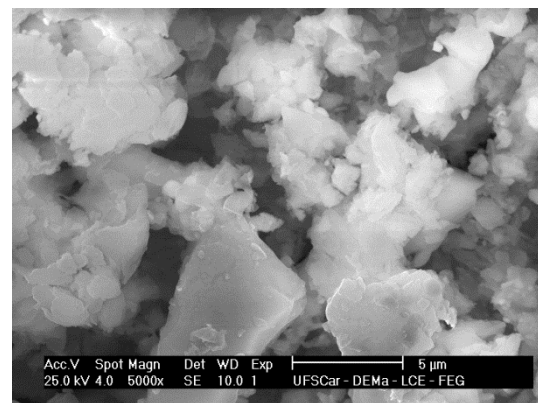


FIGURA 6.74. Micrografias dos pós metálicos produzidos a partir das soluções alcalinas A, B, C e D.

TABELA 6.20. Análise por EDX da composição química dos pós metálicos produzidos a partir dos banhos Alcalinos

Elemento / %massa	Sol. A	Sol. B	Sol. C	Sol. D
O	51,78	40,92	33,79	55,21
S	0,41	0,43	0,03*	0,23
Cl	2,05	2,81	1,89	2,16
Ni	13,18	18,55	28,84	14,11
Cu	18,07	25,41	28,43	17,19
Sn	14,51	11,88	7,00	11,10

As soluções resultantes após a decomposição foram analisadas por FAAS. A solução A, após a precipitação, apresentou ainda aproximadamente 50% do Sn, menos que 1% do Cu e aproximadamente 5% de Ni como íons em solução. A solução B apresentou menos que 1% do Sn e 1% do Cu e aproximadamente 4% de Níquel. Já na solução C, restaram em solução em torno de 50% do Sn, pouco menos que 20% do Cu e 20% do Ni. Estes resultados mostram que não houve a precipitação total de toda a massa adicionada na solução e condiz com os resultados de EDX, ou seja, o que precipitou do banho na forma metálica.

Pode-se concluir destes resultados que a interferência de um complexo no outro levou a desestabilização dos mesmos, e isso se processou de forma diferente em cada caso. A análise por FAAS corroborou estes resultados, por ex., a concentração de Sn^{2+} na solução B após a decomposição foi a maior, mostrando que sorbitol estabilizou o ânion estanato [20].

A análise por DRX dos pós mostrou composições diversas. Destaque pode ser dado para o pó da solução C formado por Cu_3Sn , $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$, CuNi , CuO e SnO .

Concluiu-se que o método aqui desenvolvido é promissor para obtenção do pó da liga ternária Cu-Sn-Ni visto que cada partícula já possui a composição final da liga, ao contrário das misturas de pó de Cu, Sn e Ni, onde a liga é formada durante a sinterização [26].

7 - CONCLUSÕES

Sobre as soluções de deposição, pode-se concluir que para a produção de eletrodepósitos, tanto sobre substrato de aço quanto Pt, o valor de pH deve ser baixo para evitar a hidrólise do Sn. O pH ideal, encontrado, foi de 1,20 sendo que neste valor de acidez o aditivo esteve totalmente protonado. Já as soluções alcalinas, não foram estáveis em função do tempo, ou seja, os complexos formados interferiram um no outro o que levou desestabilização dos mesmos, e isso se processou de forma diferente em cada solução. Dessa forma, este banho não pode ser utilizado para a produção de eletrodepósitos. No entanto, os precipitados formados após lavados, secos e homogeneizados foram caracterizados e houve a formação de compostos metálicos, os quais, possivelmente podem ser utilizados para processamento de ligas metálicas de Cu-Sn-Ni.

Sobre os depósitos de Cu, Sn e Ni, pode-se concluir que:

- o aditivo afetou a termodinâmica e a cinética do processo de deposição dos metais Cu, Sn e Ni. As curvas voltamétricas de deposição mostraram que o Hasp despolarizou o processo de deposição do Cu e do Ni devido à formação de complexos destes metais, o que não ocorreu com o Sn. Também, as velocidades de deposição foram menores na presença do aditivo devido à presença do mesmo na interface metal/solução inibindo a redução dos íons metálicos. Além do mais, a velocidade de deposição do Ni foi muito baixa e menor que a taxa de RDH, portanto, o depósito não recobriu totalmente o substrato.

- A presença do Hasp na interface metal/solução polarizou a RDH, ou seja, o sobrepotencial para a evolução de hidrogênio foi muito mais negativo que na ausência do mesmo.

- A análise morfológica por MEV dos eletrodepósitos de Cu, Sn e Ni com $q_d = 5,10 \text{ C cm}^{-2}$ mostrou que os mesmos recobriram totalmente o substrato de aço e que, neste caso, o Hasp não foi benéfico visto que estrutura morfológica dos depósitos de Cu e Ni apresentaram-se trincados. Além disso, o depósito de Ni foi menos espesso quando o aditivo esteve presente. No caso dos depósito de Sn, estes foram muito espessos devido à alta velocidade de deposição deste metal e, com isso, parte do mesmo despreendeu-se do substrato ao ser retirado da cela

eletroquímica. Devido a essa peculiaridade, a análise morfológica dos depósitos de Sn realizadas mostraram apenas as camadas depositadas mais próximas do substrato. Todos os depósitos analisados, ou seja, de Cu, Sn (após a queda de parte do filme) e Ni (alguns cristalitos somente) foram aderentes ao substrato.

- As micrografias dos eletrodepósitos de Cu, Sn e Ni obtidos na presença e ausência de Hasp com $q_d = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ mostraram que os mesmos também recobriram totalmente o substrato de aço, mas neste caso, o Hasp agiu de forma diferente dependendo da natureza do metal. No caso do eletrodepósitos de Cu, somente, agiu como abrillantador. No caso do Sn, grande parte do depósito despreendeu-se do substrato, sendo que o depósito restante sobre o substrato e obtido na presença de Hasp foi mais espesso. Além do mais, ambos os depósitos obtidos, com ou sem Hasp, foram pouco rugosos, ou seja, foram praticamente lisos quando comparados aos demais depósitos. No caso dos depósitos de Ni a rugosidade aumentou na presença do Hasp. A partir destes resultados, concluiu-se que a carga de deposição $q_d = 10,20 \text{ C cm}^{-2}$ foi mais benéfica para a produção de depósitos de Cu, Sn e Ni.

- A análise por EDX dos depósitos de Cu, Sn e Ni produzidos com cargas de 5,10 ou 10,20 C cm^{-2} mostrou presença de oxigênio em todos os eletrodepósitos indicando que houve incorporação de hidróxidos aos mesmos e também que possivelmente houve a formação de óxidos, ao ar. Também, a análise confirmou, pela baixa quantidade em massa de Sn e Ni, que os eletrodepósitos de Sn (após a queda da parte superficial) e Ni foram muito finos.

- Para a deposição de Sn, a carga ideal para deposição foi de 2,55 C cm^{-2} .

- A análise por DRX dos depósitos de Cu, Sn e Ni mostraram apenas fases destes metais sendo que no caso do Sn, também SnO, formado ao ar. Provavelmente fases contendo oxigênio não foram detectadas devido à baixa cristalinidade das mesmas ou estarem abaixo do limite de detecção da técnica.

Sobre os depósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni, pode-se concluir que:

- A partir das curvas voltamétricas de deposição de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni pode-se concluir que o Hasp não influenciou a termodinâmica do processo de redução, mas, a velocidade do processo de deposição foi menor na presença do aditivo, em ambos os casos. Isto ocorreu devido à presença do mesmo na interface metal/solução. A velocidade de deposição da liga ternária foi maior comparada à da liga binária, independente da presença do aditivo, devido à maior concentração de espécies eletroativas na solução. As curvas voltamétricas obtidas sobre Pt e aço 1010 foram similares, apenas, apresentaram a diferença de 400 mV entre os potenciais iniciais de deposição de Cu-Sn-Ni sobre aço 1010 e sobre Pt que pode ser atribuída não somente aos diferentes valores da função trabalho dos diferentes substratos mas também as diferentes espécies adsorvidas sobre eles nos momentos iniciais do processo de redução.

- Os depósitos de Cu-Sn-Ni produzidos potenciostaticamente em -1.0 V foram dendríticos e esponjosos, independentemente da carga de deposição (5,10 ou 10,20 C cm⁻²) ou da presença do Hasp.

- A partir das análises por DRX pode ser visto que o Hasp modificou a estrutura de fases dos depósitos. O depósito produzido sem aditivos foi composto por uma mistura de fases de Cu, Cu₆Sn₅ e Ni₃Sn₂, enquanto o obtido na presença do Hasp foi formado por uma mistura de fases de SnO, Fe₂O₃, Cu₆Sn₅ e Ni₃Sn₂. Também, esta análise mostrou que a formação das fases foi influenciada pelo substrato (aço 1010 ou Pt), pois as fases formadas foram diferentes nos diferentes substratos.

Sobre os depósitos de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni, produzidos galvanostaticamente sobre aço 1010:

- A análise da morfologia, por MEV, dos depósitos de Cu-Sn ou Cu-Sn-Ni mostrou que para baixa densidade de corrente, ou seja, 5 mA cm⁻², estes foram formados por cristalitos globulares coalescidos tanto na presença ou ausência de Hasp. Este tipo de estrutura globular é típico de depósitos ricos em Cobre. Para densidades de corrente maiores que 5 mA cm⁻², os depósitos foram, de modo geral, dendríticos independente da presença do aditivo. Das curvas voltamétricas de deposição pode-se verificar que a $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, está em uma região controlada por transporte de carga, o que segundo a literatura, contribui para a formação de

depósitos lisos. Para os depósitos produzidos com $j > 5 \text{ mA cm}^{-2}$ estes apresentaram-se dendríticos, o que segundo a literatura para estas j ocorre controle cinético por transferência de massa, e isso contribuiu para obtenção de depósitos dendríticos, visto que para estas densidades de corrente a velocidade de crescimento foi muito maior que a de nucleação. Então, se pode concluir que o Hasp não funcionou como abrillantador ou nivelador dos depósitos de Cu-Sn ou Cu-Sn-Ni. Além do mais, para $j > 10 \text{ mA cm}^{-2}$ a REH torna-se mais intensa contribuindo ainda mais para a formação de depósitos dendríticos.

- Análise da composição química, por EDX, destes depósitos mostrou que os produzidos em $j = 5 \text{ mA}$ são mais ricos em cobre ou o mesmo esta em quantidade equimolar com o Sn. Já os obtidos com $j > 5 \text{ mA cm}^{-2}$ são mais ricos em Sn, o que contribuiu a formação de dendritos. Pode-se concluir destes resultados que a composição do depósito contribuiu também para a formação de dendritos. Em relação à incorporação de oxigênio, concluiu-se que para os depósitos de Cu-Sn tiveram uma maior porcentagem deste elemento devido também à incorporação de $[\text{SO}_4]^{2-}$ ao depósito. Com respeito à codeposição de Ni ao Cu-Sn pode-se concluir que a presença do Hasp, de modo geral, não foi benéfica, pois a presença do mesmo diminuiu o conteúdo de Ni no depósito.

- Em relação à aderência dos depósitos de Cu-Sn-Ni sobre o substrato de aço, em geral, os mesmos tiveram aderência regular. Pode-se destacar os depósitos: A_05, B_05 e A_35 os quais foram mais aderentes que os demais. Desses resultados pode-se inferir que o aditivo não influenciou na aderência dos depósitos produzidos em sua presença na solução de deposição, exceto para o obtido em 5 mA cm^{-2} , o qual foi mais aderente quando este esteve presente em solução.

- Os estudos de corrosão mostraram que o desempenho das camadas de Cu-Sn e Cu-Sn-Ni foram semelhantes, independente se produzidas com ou sem aditivo ou da corrente em que foram produzidas, exceto o depósito obtido com A_35 (ausência de aditivo) o qual apresentou E_{cor} mais negativo que os demais. Em relação aos potenciais de corrosão, estes estiveram na faixa de $-661 \pm 27 \text{ mV}$ e $-777 \pm 73 \text{ mV}$, ou seja, os valores de E_{cor} dos depósitos foram, em geral, menos negativos que o E_{cor} do aço (-759 ± 12). Podendo-se inferir que possivelmente estes depósitos poderiam oferecer proteção anódica ao substrato. Além disso, os valores de R_p dos

depósitos corroboram que estes são menos susceptíveis à corrosão que o aço, ou seja, conferem boa proteção ao aço contra a corrosão.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- PAUNOVIC, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. 2ª ed. Ontario, Mordechay Schlesinger, 2006.
- 2- DINI, J. W. Electrodeposition: The Materials Science of Coatings And Substrates. 2ª ed. New Jersey, Noyes Publications, 1992.
- 3- PLETCHER, D. Industrial Electroplating. 2ª ed. New York Chapman & Hall, 1982.
- 4- DE CARVALHO, MARCOS F.; BARBANO, E. P.; CARLOS, I. A. "Influence of disodium ethylenediaminetetraacetate on zinc electrodeposition process and on the morphology, chemical composition and structure of the electrodeposits". *Electrochimica Acta*, 109: 798, 2013.
- 5- PEDROZA, G. A. G; SOUZA, C. A. C.; CARLOS, I. A.; LIMA, L. R. P A. "Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc-nickel electrodeposits on carbon Steel". *Surface & Coatings Technology*, 206: 2927, 2012.
- 6- DE ALMEIDA, M. R. H.; BARBANO, E. P.; DE CARVALHO, M. F.; CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P.; BARBOSA, L. L. "Electrodeposition of copper-zinc from an alkaline bath based on EDTA". *Surface & Coatings Technology*, 206: 95, 2011.
- 7- RUBIN, W.; CARLOS, I. A. "Study of the influence of a boric-sorbitol complex on Zn-Mn electrodeposition and on the morphology, chemical composition, and structure of the deposits". *Journal of Applied Electrochemistry*, 42:11, 2011.
- 8- BARBOSA, L. L.; COLNAGO, L.; CARLOS, I. A.; NUNES, L. M. S "Low-Field NMR-Electrochemical Cell For In Situ Measurements of Paramagnetic Species". *ECS transactions*, 25:215, 2010.
- 9- DE CARVALHO, M. F.; RUBIN, W. ; CARLOS, I. A. "Study of the influence of the polyalcohol mannitol on the zinc electrodeposition from an alkaline bath". *Journal of Applied Electrochemistry*, 40:1625, 2010.
- 10- CARLOS, I. A.; MORAES, A. C. M.; SIQUEIRA, J. L. P.; BARBOSA, L. L. "Voltammetric study of the influence of benzotriazole on copper deposition from a sulphuric plating bath". *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:369, 2009.
- 11- OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. "Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit". *Journal of Applied Electrochemistry*, 39: 1849, 2009.

- 12- OLIVEIRA, E. M.; RUBIN, W.; CARLOS, I. A. "ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits". *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:1313, 2009.
- 13- SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. "The effect of tartrate on the morphological and structural characteristics of lead-tin electrodeposit from an alkaline bath". *Journal of Power Sources*, 177: 211, 2008.
- 14- DE OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. "Voltammetric and morphological characterization of zinc electrodeposition from acid electrolytes containing boric-polyalcohol complexes". *Journal of Applied Electrochemistry*, 38: 1203, 2008.
- 15- CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P. "Effect of adding sorbitol to the electroplating solution on the process of depositing lead on copper and the morphology of the film produced". *Journal of Power Sources*, 166:519, 2007.
- 16- CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P. "The effect of sorbitol on the morphological characteristics of lead tin films electrodeposited from an alkaline bath". *Journal of Power Sources*, 169:361, 2007.
- 17- CARLOS, I. A.; OLIVEIRA, E. M.; FINAZZI, G. "Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology". *Surface and Coatings Technology*, 200:5978, 2006.
- 18- CARLOS, I. A.; PALLONE, E. M. J. A.; OLIVEIRA, G. M.; BROGGI, R. L. "Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of tin film". *Journal of Applied Electrochemistry*, 36:403, 2006.
- 19- CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; YONASHIRO, M.; CARLOS, R. M.; OLIVEIRA, G. M.; ALMEIDA, M. R. H. "Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film". *Surface and Coatings Technology*, 192:145, 2005.
- 20- CARLOS, I. A.; FINAZZI, G. "Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn films". *Surface and Coatings Technology*, 187:377, 2004.
- 21- CARLOS, I. A.; ALMEIDA, M. R. H. "Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc films from a non-cyanide bath". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562: 153, 2004.
- 22- CARLOS, I. A.; CALDAS, C. A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; BIDOIA, E. D.; ALMEIDA, M. R. H. "Effect of content of tartrate on aging and deposition condition of the copper-tin electrodeposits from a non cyanide acid bath". *Surface and Coatings Technology*, 157:14, 2002.
- 23- ALMEIDA, M. R. H.; CARLOS, I. A.; BARBOSA, L. L.; CARLOS, R. M.; LIMANETO, B. S.; PALLONE, E. M. J. A. "Voltammetric and Morphological Characterisation of Copper Electrodeposition from Non-Cyanide Electrolyte". *Journal of Applied Electrochemistry*, 32:763, 2002.

- 24- CARLOS, I. A.; SOUZA, C. A. C.; PALLONE, E. M. J. A.; FRANCISCO, R. H. P.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B. S. "Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a noncyanide acid bath". *Journal of Applied Electrochemistry*, 30:987, 2000.
- 25- <<http://www.infomet.com.br/>>. acesso em: 01 Jun. 2013
- 26- <<http://www.metalmundi.com>>. acesso em: 05 Dez. 2012
- 27- <<http://www.metalpo.com.br>>. acesso em: 05 Dez. 2012
- 28- ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, vol. 2. Ohio, ASM International, 1990.
- 29- ALBRECHT, B. "MAHLE takes anticipatory steps concerning European Directive on lead-free materials". s.l., s.n., 2007. Disponível em <<http://www.mahle.com.br>> acessado em 10-12-2008.
- 30- WEAST, R. C. Handbook of Chemistry and Physics. 1ª ed. Cleveland, CRC Press, 2000.
- 31- BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice. v.1. New York, Acad. Press, 1963.
- 32- FUKUDA, M.; IMAYOSHI, K.; MATSUMOTO, Y. "Effect of adsorption of polyoxyethylene laurylether on electrodeposition of Pb-free Sn alloys". *Surface and Coatings Technology*, 169-170:128, 2003.
- 33- AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; MAZAHERI, M. "Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics". *Surface and Coatings Technology*. 187:293, 2004.
- 34- GALDIKIENE, O.; MOCKUS, Z. "Cathodic process in copper-tin deposition from sulphate solutions". *Journal of Applied Electrochemistry*, 24-10:1009, 1994.
- 35- CARLOS, I. A.; WATANABE, R.; CALDAS, C. A. S.; PALLONE, E. M. J. A. "Estudo da estabilidade de um banho alcalino para deposição da liga de Cu/Sn" X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície. CD-ROM, São Paulo-SP, 2000.
- 36- IKHSAN, J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B.; ANGOVE, M. J. "The effect of aspartic acid on the binding of transition metals to kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1):6, 2004.
- 37- FORESTI, M. L.; NYHOLM, J. "Equilibrium and kinetic properties of the complexation reactions of copper (II) with aspartic acid". *Electroanalytical Chemistry*, 269:41, 1989.
- 38- PARTHASARADHY, N. V. Practical Electroplating. 1ª ed. New Jersey, Prentice Hall, 1989.
- 39- KOTRLY, S.; SUCHA, L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", 1ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1985.

- 40- Padhi, D.; Gandikota, S.; Nguyen, H. B.; McGuirk, C.; Ramanathan, S.; Yahalom, J.; Dixit, G. "Electrodeposition of copper-tin alloy thin films for microelectronic applications". *Electrochimica Acta*, 48:935, 2003.
- 41- POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 2ª ed. Texas, Pergamon Press Ltd, 1974.
- 42- CITIZEN WATCH CO LTD (Japão). AGEO SEIMITSU K.K. "Plating Decorative Parts Giving Black Finish - Using Bath of Tin-Copper Ternary Alloy". JP59023895-A. 28 Jul. 1982, 07 Fev. 1984. Disponível em: <http://apps.isiknowledge.com/>, Acesso em 10 Dez. 2008.
- 43- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. 2ª ed. New York, Textbook Wiley, 2001.
- 44- CALLISTER, W. D. *Material Science and Engineering – An Introduction*. 6ª ed. New York, John Wiley & Sons, 2003.
- 45- CARVALHO, C. W. Determinação das Constantes de Estabilidade dos Complexos Formados Entre os Aminoácidos Cisteína, n-acetilcisteína e Lisina com Chumbo em Solução Aquosa. Santa Maria-RS, IPEN 2011 - Tese de Doutorado, 136 p.
- 46- <<http://downloads.labsynth.com.br/fispq/FISPQ-%20Acido%20Aspartico.pdf>>. acesso em: 20 Jan. 2010.
- 47- GENTIL, V. *Corrosão*. 4ª ed. Rio de Janeiro. LTC, 2003.
- 48- WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1ª ed. São Paulo, Edusp, 2003.
- 49- ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 5ª ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
- 50- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of analytical Chemistry*. 7ª ed, Orlando, Saunders College Publishing, 1996.
- 51- VOGEL, A. I. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1989.
- 52- RODRIGUES, J. A. *Raios-X: Difração e Espectroscopia*. 1ª ed. São Carlos, Edufscar, 2005.
- 53- GOLDSTEIN, H. J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMING JR., A. D., LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2ª Ed. New York, Plenum Press, 1992.
- 54- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11003: Tintas-Determinação da Aderência. Rio de Janeiro, 2009. 9 p.
- 55- FLETCHER, S. "Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision". *Electrochimica Acta*, 28: 917, 1983.

- 56 - BARBOSA L. L.; FINAZZI G.A.; TULIO P. C.; CARLOS I. A. "Electrodeposition of zinc-iron alloy from an alkaline bath in the presence of sorbitol". *Journal of Applied Electrochemistry*, 38:115, 2008.
- 57 - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS (2000) International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File-PDF-2. Database Sets 1-49. Pennsylvania, ICDD (CD-ROM).
- 58 - Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br>>. acesso em: 01 Dez. 2012.
- 59 - HANSEN, M; ANDERKO, K Constitution of Binary Alloys. New York, McGraw-Hill, 1965.
- 60 – GUPTA, K. P. "An expanded Cu-Ni-Sn system" *Journal of Phase Equilibria*, 21-5: 479, 2000.
- 61 - LIN, C.; CHEN, S.; WANG, C. "Phase equilibria and solidification properties of Sn-Cu-Ni alloys". *Journal of Electronic Materials*, 31-9: 907,2002.
- 62 - PICKERING, H. W.; WAGNER, C. J. "Electrolytic dissolution of binary alloy containing a noble metal". *Journal of Electrochemical Society*, 114-7: 698, 1967.
- 63 – SWATHIRAJAN, S. J. "Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product". *Journal of Electrochemical Society*, 133: 671, 1986.
- 64 – CARLOS, I. A. *Eletroanalítica de Superfícies Sólidas: O Caso dos Eletrodepósitos da Liga Cu/Zn*. São Carlos, Instituto de Química e Física de São Carlos – USP, 1990. Tese de doutorado, 268 p.
- 65 - BRAININA Kh. Z. "Film Stripping Voltametry". *Talanta*, 18:513, 1971.
- 66 – BARBOSA, L. L; BRITO, G. A. O.; LOPEZ, M. C.; BROGGI, R. L.; CARLOS, I. A. "Fe-Zn film stripping voltammetry: Theoretical and experimental study". *Electrochimica Acta*, 50:4710, 2005.
- 67 - DE OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. "Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol". *Surface & Coatings Technology*, 206: 250, 2011.