

PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE LIGAS METÁLICAS Cu-Sn POR ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIO DE CITRATO DE SÓDIO

N. X.Zhou¹, P. S. da Silva¹, A. V. C. Braga¹, D. C. B. do Lago¹, L. F. de Senna¹
nathalia.zhou@gmail.com

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro R. São Francisco Xavier, 524, PHLC -
4º andar - Sala 427 - Maracanã, Rio de Janeiro - RJ, 20550-900

RESUMO

A produção de ligas metálicas permite a obtenção de materiais com propriedades atrativas, como dureza, resistência mecânica e, principalmente, resistência à corrosão. Para a produção destas ligas, normalmente são utilizados banhos a base de cianeto que, por serem tóxicos, atualmente tendem a ser substituídos por complexantes ambientalmente não agressivos. Assim, este trabalho teve como objetivo a produção de ligas de Cu-Sn com propriedades anticorrosivas utilizando citrato de sódio como complexante. Os revestimentos foram eletrodepositados em substratos de aço-carbono empregando banho contendo $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e citrato de sódio. Os depósitos foram caracterizados pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). De acordo com a técnica de EIS, observou-se que todos os revestimentos apresentaram resistência à corrosão satisfatória, com exceção da condição $j=10 \text{ A m}^{-2}$, onde apenas cobre foi depositado.

Palavras-chave: ligas Cu-Sn, citrato, corrosão, eletrodeposição

INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é considerada um dos métodos mais importantes e utilizados para a deposição de ligas metálicas⁽¹⁾. Este processo permite a obtenção de camadas que conferem ao metal de substrato propriedades interessantes, tais como

dureza, resistência mecânica e resistência à corrosão, que os tornam viáveis para diversas aplicações industriais⁽²⁾.

As ligas de Cu-Sn são muito utilizadas na indústria microeletrônica, por apresentarem boa ductibilidade, maleabilidade, soldabilidade, aparência visual atrativa e, principalmente, uma maior resistência à corrosão que o cobre puro, de acordo com o teor de Sn na liga. Dessa forma, é possível muitas aplicações comerciais desse material, visto que são usadas em larga escala em diversos tipos de indústrias, tais como automobilísticas, navais e químicas, visando evitar o desgaste dos materiais industriais⁽³⁾.

Na produção desses revestimentos utilizam-se banhos eletrolíticos contendo agentes complexantes, que ajudam na formação de depósitos mais homogêneos⁽⁴⁾. O cianeto é frequentemente utilizado por permitir a obtenção de ligas de alta qualidade, com características como brilho, aderência e boa resistência a corrosão. No entanto, devido a sua elevada toxicidade, esse complexante tende a ser substituído por outros que não sejam agressivos ao ambiente e que simultaneamente, possibilitem a produção das ligas com propriedades satisfatórias⁽⁵⁾.

Dentre os eletrólitos ambientalmente não agressivos estudados, o citrato de sódio tem sido bastante utilizado para a produção de revestimentos de ligas Cu-Sn, melhorando a qualidade dos depósitos, visto que tem funções como abrillantador e agente tamponante do meio eletrolítico⁽⁴⁾.

Dessa forma, é necessário que seja avaliado um método na produção de ligas metálicas que se adeque tanto às necessidades econômicas, quanto às ambientais. Sendo assim, neste trabalho buscou-se produzir revestimentos de ligas Cu-Sn em banho eletrolítico contendo CuCl_2 , SnCl_2 e citrato de sódio como complexante, visando obter revestimentos com propriedades anticorrosivas diferenciadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo do substrato

Os revestimentos foram depositados em discos metálicos de aço-carbono AISI 1020 com área exposta de 4,9 cm². A composição química do substrato (em % massa) está descrita na Tabela 1⁽⁶⁾. Na preparação dos corpos de prova, os discos foram lixados com lixas d'água de 100 mesh a 600 mesh de granulometria e polidos

em alumina de grau 2. Posteriormente, foram enxaguados com água destilada e álcool etílico e em seguida, secos com jato de ar quente. Antes de realizar o ensaio de eletrodeposição, os discos foram desengordurados em solução aquecida de lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹ e hidróxido de sódio 40 g L⁻¹.

Tabela1 – Composição química do aço carbono AISI 1020

Elemento	C	Mn	P	S_{máx}	Si	Cu	Cr	Ni
Massa (%)	0,16	0,63	0,012	0,031	0,012	0,01	0,03	0,01

Preparo do banho eletrolítico

A solução utilizada como banho eletrolítico era composta por 0,2 molL⁻¹ de CuCl₂.2H₂O, 0,02 molL⁻¹ de SnCl₂.2H₂O e 0,5 mol L⁻¹ de citrato de sódio. O pH da solução foi ajustado para 6,0 com adição de NaOH 1 mol L⁻¹. A composição e o pH da solução foram escolhidos com base em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa ⁽⁴⁾.

Ensaio de eletrodeposição

Os ensaios foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N com uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde foram usados o disco de aço-carbono como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência foi, e um contra eletrodo na forma de um fio de platina. Os revestimentos foram produzidos em quatro valores de densidades de corrente: $j = 10 \text{ A m}^{-2}$, $j = 50 \text{ A m}^{-2}$, $j = 80 \text{ A m}^{-2}$ e $j = 200 \text{ A m}^{-2}$, com velocidade de agitação de 300 rpm e a temperatura ambiente (25°C).

Caracterização morfológica e química

A análise morfológica dos revestimentos foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM), modelo JEOL JSM G510 LV, em alto vácuo, detector SEI e tensão de 20 kV.

Para a análise química, os revestimentos foram dissolvidos em ácido nítrico 20% v/v a fim de se obter os teores dos elementos da liga, através da técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Caracterização eletroquímica

Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos, estes foram analisados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), com uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz e amplitude de 10 mV, empregando uma solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Estes ensaios foram realizado sem um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N, com uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho foi o disco de aço-carbono revestido com a liga Cu-Sn anteriormente produzida, o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina foi usado como contra eletrodo. Em seguida, utilizando o software NOVA 1.10 Metrohm Autolab, os dados obtidos nos ensaios de EIS foram simulados através de circuitos elétricos equivalentes. O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) foi calculado a partir do elemento de fase constante (EFC) através da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

$$C_{DCE} = (EFC)^{\frac{1}{N}} \times R_{tc}^{(\frac{1}{N}-1)} \quad (A)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência de corrente catódica e teores dos elementos de liga

Os revestimentos de ligas Cu-Sn, produzidos a partir dos valores de densidade de corrente estudados ($j = 10, 50, 80$ e 200 A m^{-2}) e utilizando a técnica de eletrodeposição galvanostática, foram pesados em balança analítica para determinação da massa depositada.

Considerando massa depositada teórica de 10 mg, calculada com base na Lei de Faraday⁽⁷⁾, os valores obtidos para a eficiência de corrente catódica (E_f) em cada

densidade de corrente selecionada são apresentados na

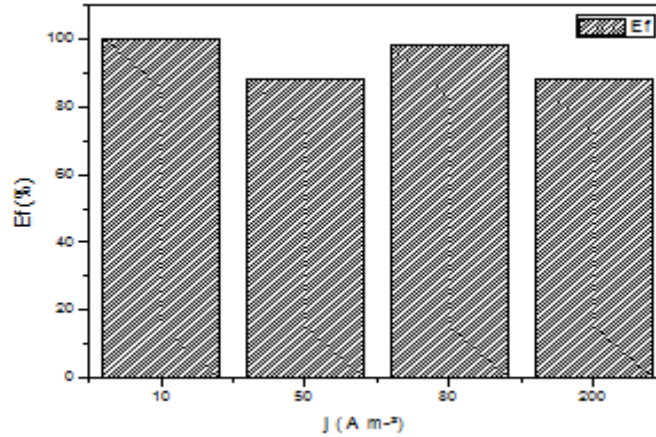


Figura 1. Em todos os ensaios, a E_f foi superior

a 80%, indicando que a maior parte da densidade de corrente aplicada nos ensaios foi utilizada no processo de deposição. Porém, uma parte dessa densidade de corrente pode ter sido consumida pela reação de redução de hidrogênio (HER), principal reação paralela que ocorre no catodo durante o processo de eletrodeposição⁽⁷⁾.

A Tabela 2 mostra os teores de Cu e Sn em % m/m, obtidos a partir da técnica de ICP-OES para os revestimentos produzidos. É possível notar que o teor de cobre predominou em todas as amostras. De acordo com o estudo para ligas de Cu-Sn em meio de citrato de sódio realizado por Silva Jr. e colaboradores⁽⁴⁾, independente da concentração dos íons de Cu^{2+} e Sn^{2+} , os valores da constante de formação (K_f) para os complexos de Sn-Citrato são maiores que os valores de K_f para os complexos de Cu-Citrato, indicando a formação de complexos mais estáveis com o Sn. Desse modo, é esperado que os íons de Sn^{2+} tenham maior dificuldade para se reduzir, o que conseqüentemente, facilitaria a redução dos íons Cu^{2+} , conforme mostram os resultados na Tab. 2.

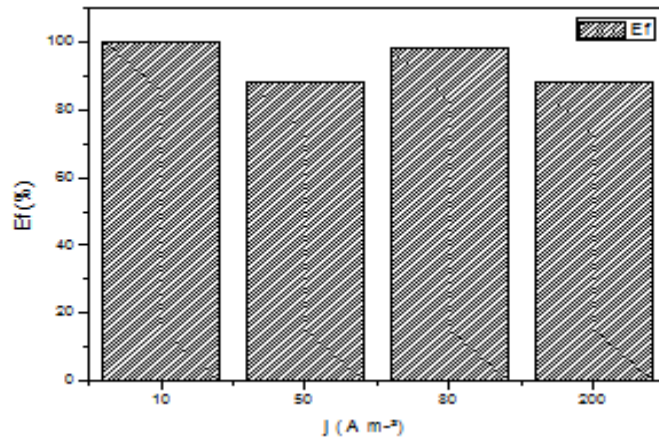


Figura 1 – Valores da eficiência da corrente catódica (E_i) para os depósitos em cada densidade de corrente aplicada

Tabela 2 – Teores de Cu e Sn nos revestimentos de Cu-Sn

Amostras	Densidade de corrente (A m ⁻²)	Teor de Cu (% m/m)	Teor de Sn (% m/m)
A	10	100	0
B	50	98,92	1,08
C	80	97,57	2,43
D	200	97,02	2,98

Pode-se notar também na Tabela 2 que, quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior foi o teor de Sn depositado no revestimento. Entretanto, nenhuma das amostras demonstrou estar muito próxima à composição de uma liga comercial de bronze (95 % m/m Cu – 5 % m/m Sn).

Caracterização morfológica

A Figura 2 exibe as micrografias obtidas a partir da técnica de SEM para os revestimentos produzidos em cada densidade de corrente selecionada.

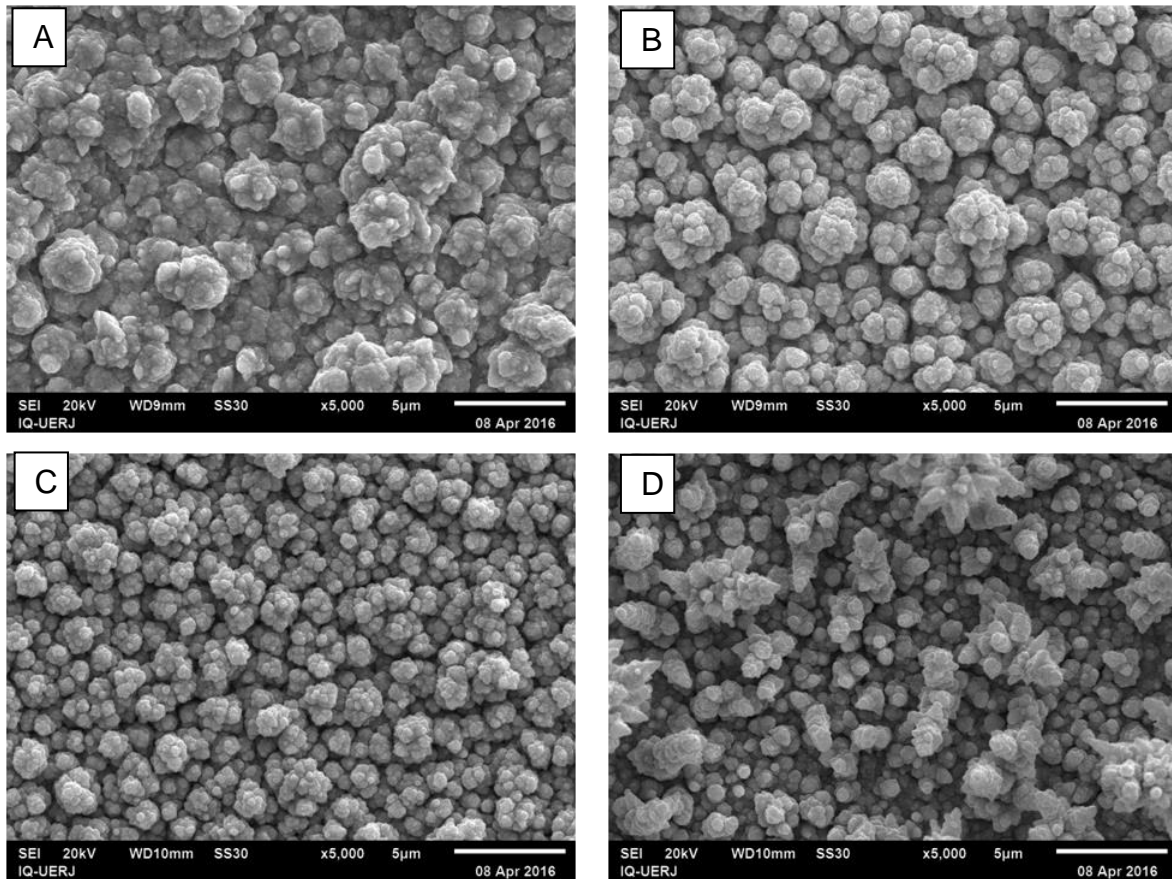


Figura 2 – Micrografias das ligas de Cu-Sn com aumento de 5000X para valores de densidades de corrente: $j = 10 \text{ A m}^{-2}$ (A), $j = 50 \text{ A m}^{-2}$ (B), $j = 80 \text{ A m}^{-2}$ (C) e $j = 200 \text{ A m}^{-2}$ (D)

De acordo com a Figura 2, os filmes apresentaram-se uniformes e com grãos bem distribuídos na superfície. Também é possível notar que, com o aumento do valor da densidade de corrente aplicada, foi observado um refinamento no tamanho dos grãos. Contudo, o revestimento formado utilizando o maior valor de densidade de corrente ($j = 80 \text{ A m}^{-2}$), não se apresentou uniforme e nem compacto (Fig. 2D). Assim, o filme que apresentou a melhor uniformidade da superfície e tamanho de grão reduzido foi o obtido na condição de $j = 80 \text{ A m}^{-2}$ (Fig. 2C).

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos produzidos sob as condições estudadas, foi usada a técnica de EIS, comparada com o aço-carbono

sem revestimento. Os diagramas de Nyquist para cada revestimento e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹ estão apresentados na Figura 3.

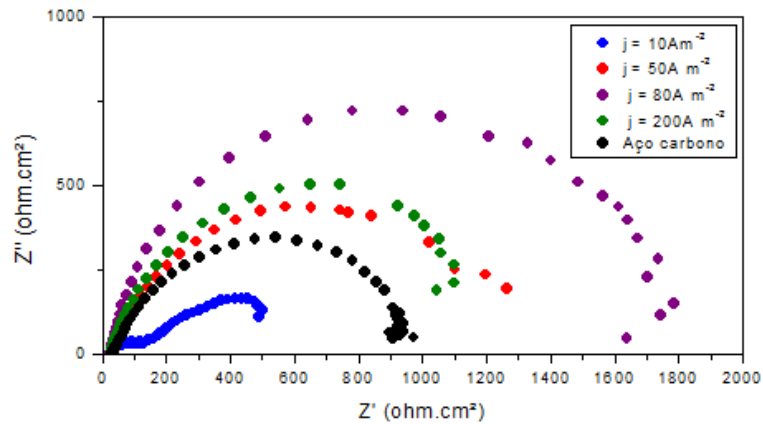


Figura 3 - Diagrama de Nyquist para os revestimentos Cu-Sn e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Considerando que maiores diâmetros dos arcos capacitivos no diagrama de Nyquist (Figura 3) indicam maior resistência do revestimento à transferência de carga, pode-se observar que, com exceção da densidade de corrente de 10 A m⁻², todos os filmes apresentaram-se como protetores, reduzindo a corrosão do substrato de aço carbono. O revestimento produzido no valor de $j = 80 \text{ A m}^{-2}$ apresentou maior resistência à corrosão, concordando com a melhor uniformidade da superfície e tamanho de grão reduzido observados na análise de SEM (Figura 2C).

Por outro lado, o revestimento obtido em $j = 10 \text{ A m}^{-2}$ não apresentou propriedade anticorrosiva satisfatória, o que provavelmente está relacionado com o fato de não ter sido depositado Sn. Nesse caso, o material depositado constituiu-se apenas por cobre, conforme verificado através da análise de ICP-OES (Tabela 2). Além disso, maiores uma superfície mais grosseira foi observada na micrografia apresentada na Fig. 2A, o que também pode ter contribuído para esse resultado.

Para interpretar melhor os resultados obtidos pela técnica de EIS, foram realizados as simulações dos dados, utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes, onde foi possível determinar informações pertinentes à resistência de transferência de carga (R_{tc}) e à capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE})⁽⁸⁾. A Figura 4A representa o circuito simples, utilizado para simular os dados para o ensaio em branco, onde R_e representa a resistência do eletrólito, R_{tc} é a resistência à transferência de carga, e EFC representa o elemento de fase constante, associado

com a capacitância da dupla camada elétrica. Já a Figura 4B representa o circuito elétrico equivalente referente aos revestimentos de Cu-Sn na superfície do substrato. Nestas condições, o R_f refere-se à resistência do filme e o EFC_f ao elemento de fase constante do filme. O ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1 %⁽⁹⁾.

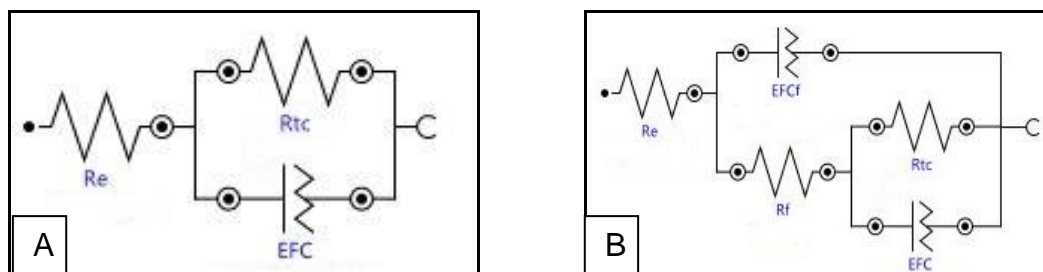


Figura 4 – Modelos de circuitos equivalentes utilizados para simular os dados de EIE para o aço carbono sem revestimento (A) e para os revestimentos Cu-Sn

Após a simulação dos dados de EIS, foram obtidos os valores de R_{tc} e C_{DCE} , apresentados na Tabela 3. Nessa tabela, também são mostrados os valores de N , que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo⁽¹⁰⁾, e os valores de R_f e C_{DCEf} , que são a resistência e capacitância da dupla camada elétrica do filme, respectivamente, obtidos através dos ensaios com o revestimento de Cu-Sn.

Tabela 3 - Valores de R_{ct} e de C_{DCE} obtidos a partir da simulação dos dados de EIE para o aço carbono e revestimentos Cu-Sn em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Amostras	R_e (Ω)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{DCE} ($F \text{ cm}^{-2}$)	N	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{DCEf} ($F \text{ cm}^{-2}$)	N_f
Branco	6,31	960,4	$3,24 \times 10^{-4}$	0,746	-	-	-
$j = 10 \text{ A m}^{-2}$	5,46	490	$1,70 \times 10^{-2}$	0,616	116,13	$8,73 \times 10^{-4}$	0,638
$j = 50 \text{ A m}^{-2}$	6,03	1151,5	$3,69 \times 10^{-5}$	0,771	37,09	$1,06 \times 10^{-3}$	0,779
$j = 80 \text{ A m}^{-2}$	5,28	1626,8	$4,74 \times 10^{-5}$	0,886	44,98	$1,69 \times 10^{-4}$	0,899
$j = 200 \text{ A m}^{-2}$	5,54	1102,5	$2,44 \times 10^{-5}$	1,100	66,15	$2,63 \times 10^{-3}$	0,832

Conforme visto na Tabela 3, os revestimentos produzidos nos valores de densidade de corrente $j = 50 \text{ A m}^{-2}$, $j = 80 \text{ A m}^{-2}$ e $j = 200 \text{ A m}^{-2}$, obtiveram valores de R_{tc} maiores e C_{DCE} menores que o do substrato de aço-carbono, o que indica uma maior resistência à corrosão, tal como verificado nos diagramas de Nyquist. Já o revestimento obtido no valor de $j = 10 \text{ A m}^{-2}$ não se caracterizou como um filme

protetor à corrosão, visto que esta condição obteve valores de R_{tc} menor e C_{DCE} maior que o ensaio em branco.

CONCLUSÕES FINAIS

Revestimentos de ligas metálicas de Cu-Sn foram produzidos em meio de citrato de sódio através da técnica de eletrodeposição utilizando diferentes valores de densidade de corrente. A eficiência de corrente catódica (E_f) para as condições estudadas foi maior que 80%, indicando que grande parte da densidade de corrente aplicada foi usada para o processo de deposição dos metais.

A técnica de ICP-OES confirmou que o Cu e Sn realmente foram eletrodepositados em diferentes quantidades, dependendo da densidade de corrente aplicada. O teor de estanho na liga tende a aumentar com esse parâmetro, sendo também observado por SEM que os filmes se apresentaram uniformes e com menor tamanho de grão, em função do aumento da densidade de corrente.

Na caracterização dos revestimentos por EIS, foi verificado que todas as condições apresentaram propriedades anticorrosivas, com exceção da condição $j = 10 \text{ A m}^{-2}$, possivelmente pelo fato de somente cobre ter sido depositado nesse caso. O aumento do teor de estanho na liga tende a aumentar a resistência à corrosão do revestimento, embora a morfologia da superfície também parece ter papel importante.

Sendo assim, a produção de ligas metálicas de Cu-Sn a partir de banhos eletrolíticos contendo citrato de sódio como complexante mostrou ser eficiente para a obtenção de revestimentos com proteção anticorrosiva.

REFERÊNCIAS

- 1 . SILVA, F.; DO LAGO, D.; D'ELIA, E.; SENNA, L. Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. *Journal of applied electrochemistry*, v. 40, n. 11, p. 2013-2022, 2010.
- 2 . LANDOLT, D. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 8, p. 1075-1090, 1994.

- 3 . SÜRME, Y.; GÜRTEEN, A. A.; BAYOL, E.; ERSOY, E. Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: dependence of alloy composition. *Journal of alloys and compounds*, v. 485, n. 1, p. 98-103, 2009.
- 4 . SILVA JR., J. C. S. Estudo de eletrodeposição de ligas Cu-Sn em meio de citrato de sódio. 2013. 143p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- 5 . FERREIRA, F.; SILVA, F.; LUNA, A.; LAGO, D.; SENNA, L. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Zn alloys in citrate medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, n. 4, p. 473-481, 2007.
- 6 . PAULA, M. S. Avaliação da corrosão microbiológica do aço carbono 1020 em água do mar sintética na presença de bactérias redutoras de sulfato. 2010. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 7 . GARCIA, J. R.; LAGO, D. C. B. D.; SENNA, L. F. D. Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath. *Materials Research*, v. 17, n. 4, p. 947-957, 2014.
- 8 . CARVALHO, L. A. D.; ANDRADE, A. R. D.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.
- 9 . SILVA, P. S. Avaliação de biocidas no controle da corrosão microbiologicamente induzida do aço carbono 1020 por bactérias redutoras de sulfato
2015. 147p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- 10 . GNEDENKOV, S.; SINEBRYUKHOV, S.; SERGIENKO, V. Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure/electrolyte interface: a review. *Russian journal of electrochemistry*, v. 42, n. 3, p. 197-211, 2006.

**PRODUCTION OF Cu-Sn ALLOYS COATINGS BY ELECTRODEPOSITION IN
SODIUM CITRATE MEDIUM**

ABSTRACT

The production of metallic alloys allows to obtain materials with attractive properties such as hardness, mechanical strength and most important corrosion resistance. For the production of these alloys are commonly used cyanide based baths, that currently tend to be replaced by complexing environmentally non-aggressive, because of its toxicity. This work aimed at the production of Cu-Sn alloys with anticorrosive properties using sodium citrate as complexing. The coatings were electrodeposited on carbon steel substrates in a bath containing $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and sodium citrate. The deposits were characterized by techniques of optical emission spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-OES), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). According to the EIS technique, it was found that all coatings exhibited satisfactory resistance to corrosion, with the exception condition $j = 10 \text{ A m}^{-2}$.

Key-words: Cu-Sn alloys, citrate, corrosion, electrodeposition