

---

## CAPÍTULO 7

“Os homens nascem ignorantes, mas são necessários anos de  
estudo para torná-los estúpidos.”

*George Bernard Shaw* (1856 – 1950), dramaturgo irlandês

“Experiência é o nome que damos aos nossos próprios erros.”

*Oscar Wilde* (1854 – 1900), escritor irlandês

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções a seguir são apresentados os resultados obtidos para a determinação da porosidade de revestimentos com a aplicação da técnica de polarização anódica. A técnica foi utilizada para comparar a porosidade de revestimentos de níquel obtidos em três potenciais de deposição diferentes e para cinco condições acabamento superficial diferentes (quatro condições de polimento mecânico e uma condição de polimento químico). As condições testadas foram:

- Para densidades de carga de deposição variável:
  - Acabamento mecânico, lixa 2000,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV (**Ver** Item 7.1);
  - Acabamento mecânico, lixa 600,  $E_{\text{DEP}} = -830$  mV (**Ver** Item 7.2.1);
  - Acabamento mecânico, lixa 600,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV (**Ver** Item 7.2.2);
  - Acabamento mecânico, lixa 600,  $E_{\text{DEP}} = -1030$  mV (**Ver** Item 7.2.3);
  - Polimento químico, lixa 600 seguida de polimento químico,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV (**Ver** Item 7.4);
- Para uma densidade de carga de deposição constante (**Ver** Item 7.5.2):
  - Acabamento mecânico, lixa 600,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV;
  - Acabamento mecânico, lixa 1000,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV;
  - Acabamento mecânico, lixa 1500,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV;
  - Acabamento mecânico, lixa 2000,  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV;

### 7.1. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO MECÂNICO DO ELETRODO DE TRABALHO (LIXA 2000)

Conhecidos os seguintes parâmetros: solução de passivação, faixa de potenciais em que a passivação ocorre, carga padrão de dissolução/passivação para o cobre, carga padrão de dissolução/passivação para o níquel e potenciais de deposição (selecionados

a partir da Figura 38); pôde-se dar início às medidas de determinação da porosidade.

Foi selecionado um potencial de deposição ( $E_{\text{DEP}}$ ) de -930 mV e foram realizados diversos depósitos de níquel sobre o substrato de cobre, ou seja, diferentes valores para a carga de deposição,  $Q_{\text{DEP}}$ , e para cada um destes depósitos, foi calculado o valor da densidade de carga de dissolução/passivação do substrato revestido,  $q_{\text{PASS}}$ . Conhecido  $q_{\text{PASS}}$  e utilizando-se a Equação 28 e/ou a Equação 29, determinou-se a porosidade do revestimento relacionada com a carga ou densidade de carga depositada.

As cargas de deposição utilizadas no processo de deposição, medidas utilizando-se o coulômetro do potenciostato, variaram de 5 até 80 mC, correspondendo a densidades de carga de deposição da ordem de 40 a 670 mC/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Neste item o eletrodo foi polido mecanicamente utilizando-se lixa 2000. Após o lixamento, o eletrodo era introduzido no banho tipo Watts para a deposição de níquel. Uma vez depositada a carga desejada, o eletrodo era analisado visualmente para se detectar a presença de falhas grosseiras no revestimento e, depois, rapidamente colocado na solução de dissolução/passivação. Nesta solução, o eletrodo era polarizado anodicamente a uma velocidade de varredura (VV) de 10 mV/s, numa faixa de potenciais de -500 a 200 mV e as curvas de densidade de corrente vs. potencial registradas.

#### **7.1.1. Potencial de Deposição = -930 mV**

A Tabela 18 apresenta os valores das densidades de carga de passivação e os índices de porosidade para o potencial de deposição de -930 mV. Para o cálculo dos índices de porosidade foram utilizadas a Equação 28 e a Equação 29.

TABELA 18 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000

Densidade de carga de deposição (mC/cm <sup>2</sup> )	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )		Porosidade (θ )		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.1.1.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	50,442	0	1	1	1
43,88	0,015	19,157	3,543	0,3798	0,3221	0,3095
53,32	0,0182	23,976	3,415	0,4753	0,4265	0,4076
47,98	0,0164	13,821	5,075	0,2740	0,2064	0,1734
59,15	0,0202	22,549	5,498	0,5714	0,5316	0,4625
127,8	0,0437	16,377	3,018	0,3247	0,2618	0,2648
129,1	0,0441	17,273	3,078	0,3424	0,2812	0,2814
132,0	0,0451	18,362	2,767	0,3640	0,3048	0,3092
133,4	0,0456	15,282	2,861	0,3030	0,2381	0,2462
140,1	0,0479	14,018	3,096	0,2779	0,2107	0,2165
210,9	0,0721	14,056	3,246	0,2787	0,2115	0,2143
217,6	0,0742	10,496	3,076	0,2081	0,1344	0,1471
215,4	0,0736	16,713	4,049	0,3313	0,2691	0,2511
208,6	0,0713	9,919	3,454	0,1966	0,1219	0,1282
299,6	0,1024	5,471	2,292	0,1085	0,0255	0,0630
300,0	0,1025	3,880	1,936	0,0769	0	0,0385
424,4	0,145	6,172	1,540	0,1224	0,0407	0,0918
426,1	0,1456	7,356	3,719	0,1458	0,0663	0,0721
679,9	0,2323	2,303	1,439	0,0457	0	0,0171
682,4	0,2332	4,579	2,09	0,0908	0,0062	0,0493

A Figura 45 apresenta as curvas de dissolução/passivação para um potencial de deposição ( $E_{DEP}$ ) de -930 mV. Pode ser observado nesta figura que à medida que a carga de deposição de níquel aumenta, a densidade de carga de dissolução/passivação diminui, indicando uma diminuição da área de cobre exposta ao eletrólito.

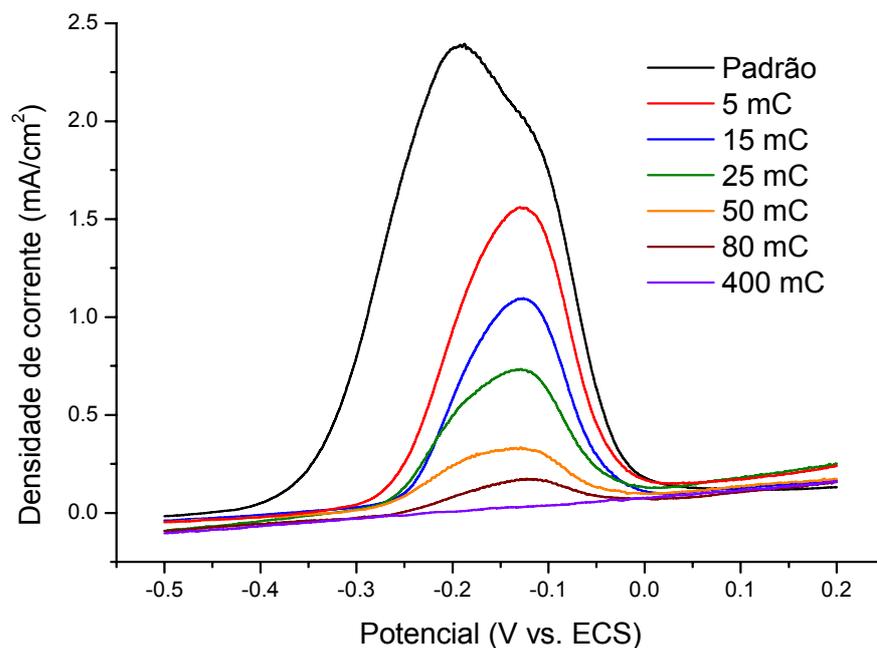


FIGURA 45 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Também verifica-se na Figura 45 que quando existe a presença do revestimento de níquel o potencial de início do processo de passivação do cobre desloca-se para valores mais positivos. No cobre sem revestimento o processo tem início em potenciais próximos de -350 mV. No caso do cobre revestido com níquel este potencial desloca-se para valores próximos de -250 mV. Isto deve-se, provavelmente, a algum efeito sinérgico que o níquel causa sobre o cobre<sup>(75)</sup> ou a efeitos de queda ôhmica provocados pela presença do níquel sobre a superfície do cobre que dificulta a formação do filme passivante.

### 7.1.1.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Para a aplicação da Equação 29 é necessário conhecer a densidade de carga de passivação do níquel a partir de cada uma das voltametrias de passivação do cobre. Esta densidade de carga foi calculada de acordo com a seção 4.2, na página 95. Os resultados obtidos são apresentados na coluna 4 da Tabela 18.

A hipótese testada para a curva de decaimento da densidade de carga de passivação do níquel foi a hipótese de um decaimento linear. Uma regressão linear é escrita geralmente da seguinte forma:

EQUAÇÃO 33

$$y = A.x + B$$

O ajuste linear foi proposto para diminuir o tempo gasto no cálculo da densidade de carga de passivação do níquel. Na condição atual, a carga de passivação do níquel é calculada a partir da curva de passivação do cobre revestido, integrando-se a base da curva (**Ver** item 4.2) numa faixa adequada de potenciais. Mas, uma vez conhecida a expressão que relaciona a densidade de carga de deposição de níquel com a densidade de carga de passivação do níquel, esta integração poderia ser eliminada e substituída por um cálculo simples utilizando a equação ajustada, de modo que seria necessário apenas uma voltametria do eletrodo revestido e uma integração para o cálculo da densidade de carga de passivação do cobre para o cálculo da porosidade de uma amostra de cobre revestida com níquel.

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da Figura 46, que foi construída com os valores da coluna 4 da Tabela 18, são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	4,4243	0,3162
B	-0,0069	0,0016

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 46. Esta expressão linear relaciona a densidade de carga de passivação do níquel,  $q_{PASS_{Ni}}$ , medida em  $mC/cm^2$ , à densidade de carga de deposição,  $q_{DEP}$  em  $mC/cm^2$ . Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até  $450 mC/cm^2$ .

Para  $E_{DEP} = -930 mV$ , polimento mecânico com lixa 2000, temos:

EQUAÇÃO 34

$$q_{PASS_{Ni}} = 4,4243 - 0,0069 \cdot q_{DEP}$$

Coefficiente de correlação, R: -0,7375

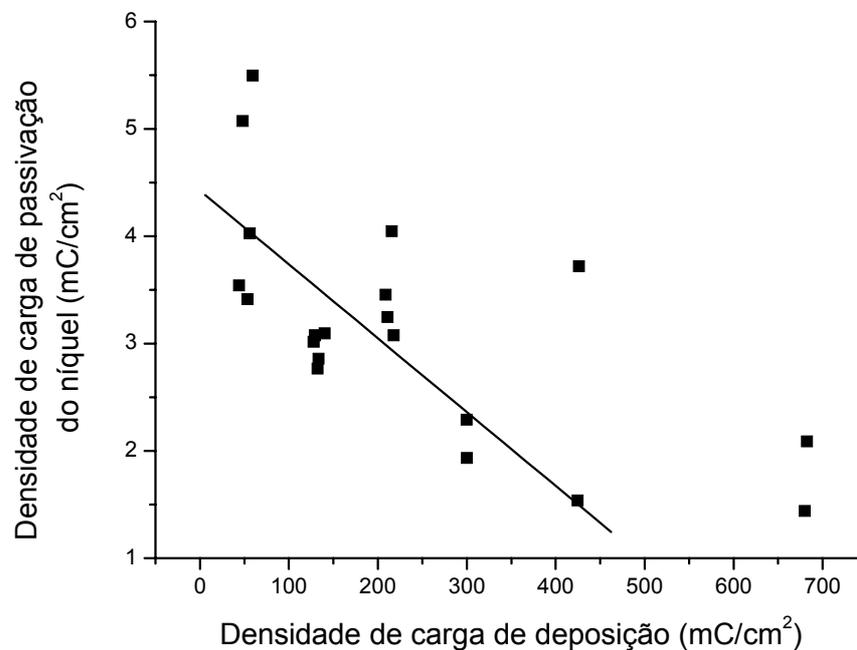


FIGURA 46 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

Através do coeficiente de correlação verifica-se que o ajuste linear não se ajusta adequadamente aos resultados. Em vista disso podemos apenas sugerir que existe uma tendência de diminuição da densidade de carga de passivação do níquel com o aumento da densidade de carga de deposição.

### 7.1.1.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A hipótese testada para a curva de decaimento da porosidade foi a hipótese de um decaimento exponencial de primeira ordem. Uma exponencial de primeira ordem é geralmente escrita da seguinte forma:

EQUAÇÃO 35

$$y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right)$$

#### 7.1.1.2.1. Utilização da Equação 29

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados de porosidade obtidos da Figura 47, construída com os valores da coluna 7 na Tabela 18, são apresentados na Tabela 20.

TABELA 20 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29),  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
$A_1$	0,9242	0,0532
$t_1$	92,5671	10,2536

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 47. Esta expressão exponencial relaciona a porosidade,  $\theta$ , medida como fração de área de cobre exposto, à densidade de carga de deposição,  $q_{DEP}$  em  $mC/cm^2$ .

Para  $E_{DEP} = -930$  mV, polimento mecânico com lixa 2000, temos:

EQUAÇÃO 36

$$\theta = 0,9242 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{92,56}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9014

A Figura 47 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para depósitos obtidos a -930 mV, para o eletrodo polido com lixa 2000. Esta figura foi obtida utilizando-se a Equação 29 (coluna 7 na Tabela 18).

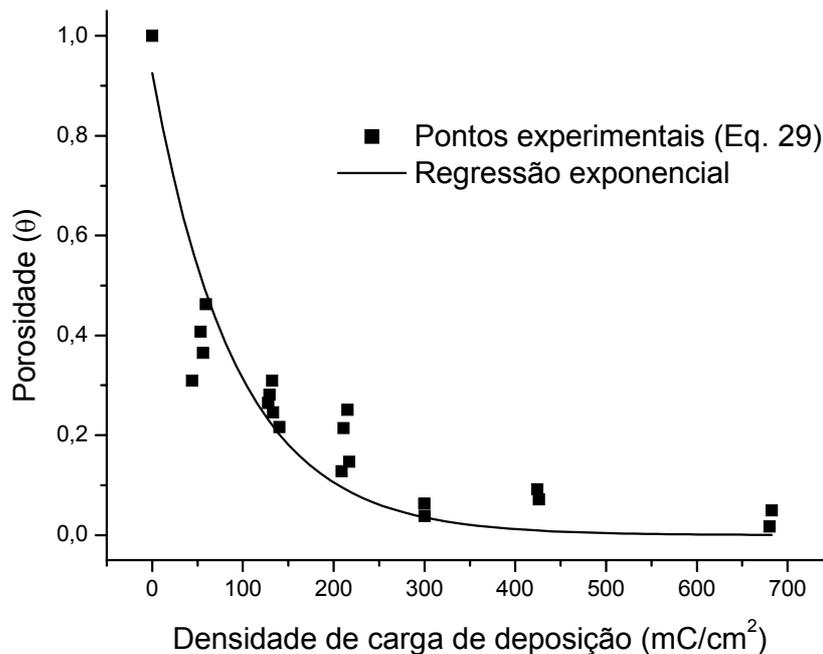


FIGURA 47 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO (EQUAÇÃO 29),  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Através da Figura 47 e do coeficiente de correlação R-quadrado, verifica-se que a hipótese de decaimento exponencial se ajusta adequadamente aos resultados.

### 7.1.1.2.2. Utilização da Equação 28

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados de porosidade obtidos da Figura 48, construída com os valores da coluna 6 na Tabela 18, são apresentados na Tabela 21.

TABELA 21 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 28),  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 2000

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
$A_1$	0,9356	0,04983
$t_1$	93,2494	9,5474

Para o  $E_{DEP} = -930$  mV, polimento mecânico com lixa 2000, temos:

EQUAÇÃO 37

$$\theta = 0,9356 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{93,25}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9194

A Figura 48 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição e uma regressão exponencial dos dados experimentais para depósitos obtidos a -930 mV, para o eletrodo polido com lixa 2000 (coluna 6 na Tabela 18).

Novamente, verifica-se que a hipótese de decaimento exponencial se ajusta adequadamente aos resultados experimentais. Entretanto, verifica-se na Figura 47 e na Figura 48 a existência de uma porosidade residual mesmo para densidades de carga de deposição da ordem de  $670 \text{ mC/cm}^2$ , correspondente a mais de 1600 monocamadas (considerando uma densidade de carga de deposição de  $0,4 \text{ mC/cm}^2/\text{camada}$ ). A porosidade residual detectada pela técnica foi da ordem de 1,5 a 5 %. Esta porosidade pode estar relacionada ao fato das tensões internas e defeitos serem um fenômeno

presente em todos os metais eletrodepositados, sendo que apenas sob condições especiais obtêm-se depósitos livres de defeitos.

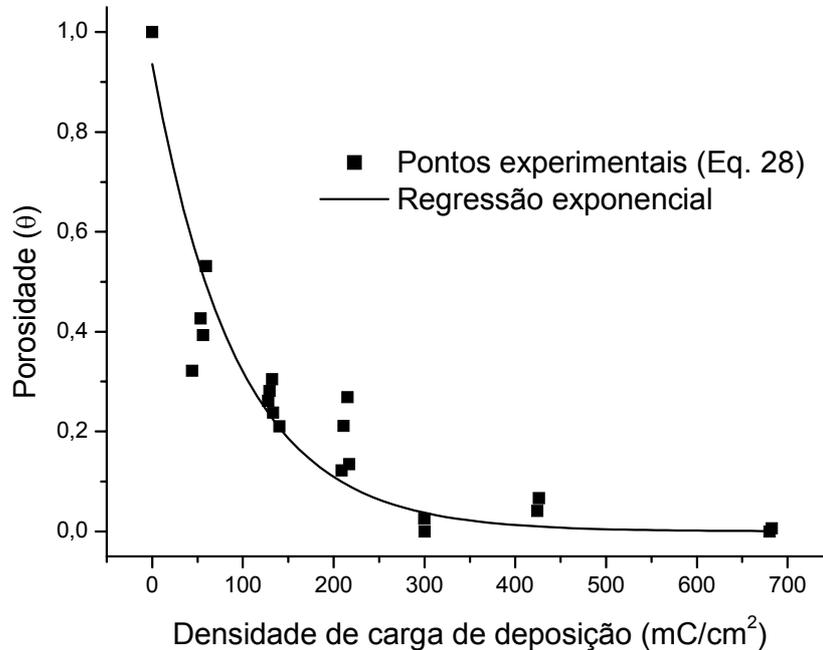


FIGURA 48 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO (EQUAÇÃO 28),  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Comparando-se as equações exponenciais ajustadas (Equação 36 e Equação 37) obtidas a partir das duas técnicas utilizadas (Equação 29 e Equação 28, respectivamente) verifica-se uma pequena diferença entre as curvas de decaimento. Esta diferença é da ordem de 3 %, valor que está dentro do erro experimental geralmente encontrado em medidas eletroquímicas utilizando eletrodos sólidos e polimento mecânico com lixas comerciais.

Os índices de porosidade calculados utilizando-se a Técnica 2 (Equação 29) foram, de maneira geral, menores do que os índices calculados utilizando-se a Técnica 1 (Equação 28). Por isso e pelo apresentado no parágrafo anterior, a Técnica 2 foi considerada mais eficiente, pois não necessita da curva padrão de passivação do níquel puro e não é necessário um procedimento iterativo para cálculo do índice de porosidade.

### 7.1.2. Análise por MEV

Para verificar a condição da superfície do eletrodo após a utilização da técnica proposta foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a aplicação da técnica de determinação da porosidade as ponteiros foram armazenadas em dessecador, sob vácuo e com sílica gel para diminuir a presença de umidade e evitar a deterioração das amostras. O tempo de armazenagem foi de cerca de 48 a 72 horas. As micrografias obtidas são apresentadas no Anexo 5.

Através das micrografias verifica-se que não existe ataque superficial do eletrodo de trabalho com a aplicação da técnica de polarização anódica. O aspecto das amostras após a polarização é idêntico ao aspecto de amostras que não foram submetidas ao procedimento eletroquímico (**Ver Anexo 6**).

## 7.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO MECÂNICO DO ELETRODO DE TRABALHO (LIXA 600)

Nesta etapa, foram obtidos depósitos potenciostáticos de níquel, com diversas densidades de carga de deposição diferentes e em três potenciais de deposição diferentes (-830 mV, -930 mV e -1030 mV), selecionados na região de reação de deposição do níquel.

Para cada potencial de deposição: -830, -930 e -1030 mV, foram realizados diversos depósitos de níquel sobre o substrato de cobre, ou seja, diferentes valores para a carga de deposição,  $Q_{DEP}$ . O eletrodo foi polido mecanicamente utilizando-se lixa 600 e seguiu a mesma seqüência utilizada para o eletrodo polido com lixa 2000.

### 7.2.1. Potencial de Deposição = -830 mV

A Tabela 22 apresenta os valores das densidades de carga de passivação e os índices de porosidade para o potencial de deposição de -830 mV.

TABELA 22 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Densidade de carga de deposição (mC/cm <sup>2</sup> )	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )		Porosidade (θ )		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.2.1.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	70,40	0	1	1	1
43,56	0,0149	55,37	8,139	0,7865	0,7726	0,6709
43,61	0,0149	60,75	8,073	0,8629	0,854	0,7483
131,18	0,0448	37,18	6,829	0,5281	0,4975	0,4311
166,05	0,0567	28,83	8,035	0,4095	0,3711	0,2954
211,85	0,0724	14,46	5,257	0,2054	0,1538	0,1307
213,03	0,0728	10,46	3,509	0,1486	0,0932	0,0987
296,13	0,1012	13,62	5,596	0,1935	0,1411	0,114
296,55	0,1013	6,100	3,824	0,0866	0,0273	0,0323
301,85	0,1032	14,58	4,778	0,2071	0,1556	0,1392
422,86	0,1445	15,59	4,076	0,2214	0,1709	0,1636
426,81	0,1459	8,20	3,521	0,1165	0,0591	0,0665
675,21	0,2307	9,996	5,376	0,142	0,0862	0,0656

A Figura 49 apresentada as curvas de dissolução/passivação para um potencial de deposição de -830 mV. Pode ser observado nesta figura que à medida que a densidade de deposição de níquel aumenta, a densidade de carga de passivação diminui, indicando uma diminuição da área de cobre exposta ao eletrólito.

Da mesma forma que para os revestimentos obtidos com polimento mecânico utilizando lixa 2000 e potencial de deposição de -930 mV, a Figura 49 apresenta um deslocamento do potencial de início da reação de passivação quando existe a presença

de uma camada de níquel sobre a superfície do eletrodo.

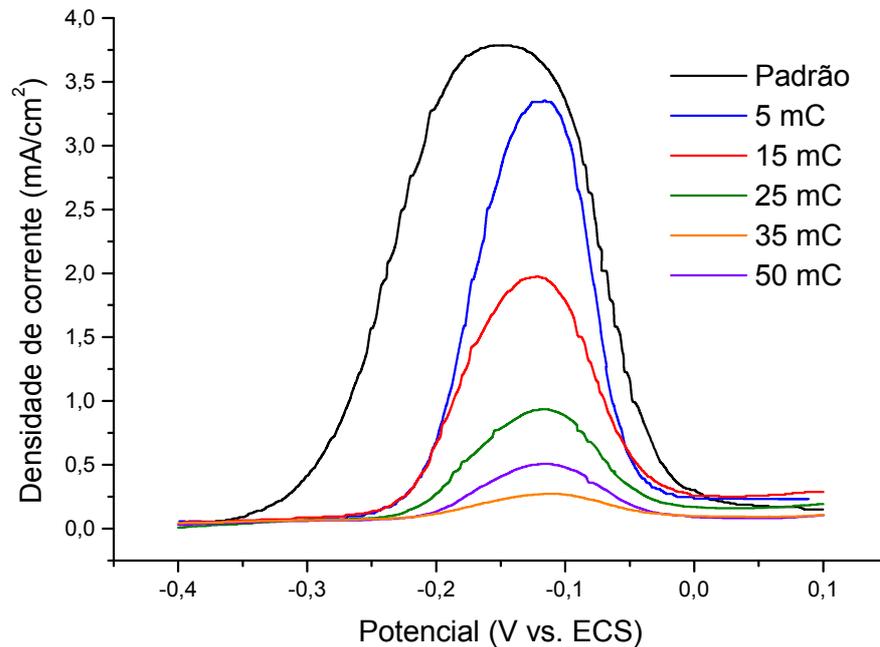


FIGURA 49 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

#### 7.2.1.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da coluna 4 da Tabela 22 são apresentados na Tabela 23.

TABELA 23 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	8,342	0,6929
B	-0,0118	0,0026

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 50. Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até 450 mC/cm<sup>2</sup>.

Para  $E_{\text{DEP}} = -830$  mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 38

$$q_{PASS_{Ni}} = 8,342 - 0,00118 \cdot q_{DEP}$$

Coeficiente de correlação, R: -0,8317

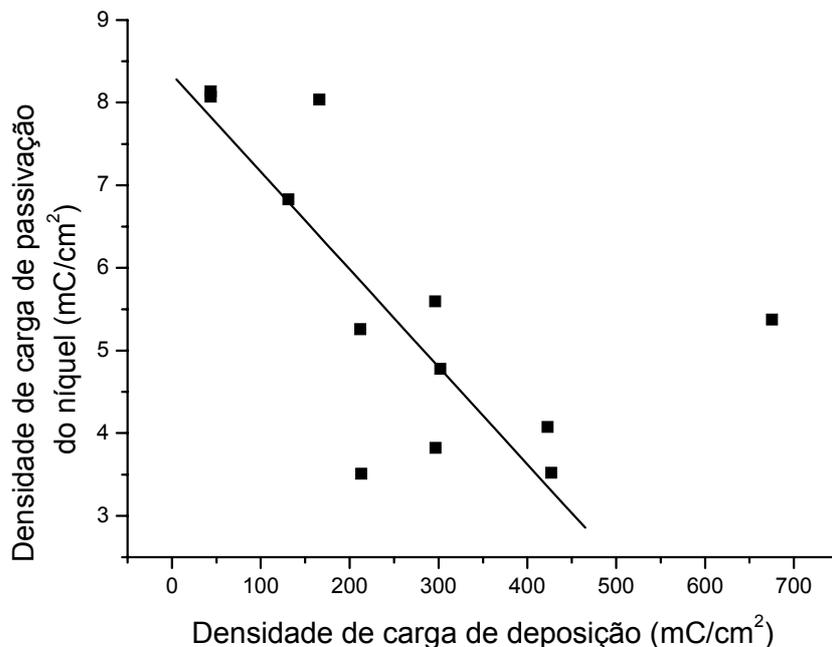


FIGURA 50 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE,  $E_{DEP}$ : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.1.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Figura 51 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -830 mV.

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados da coluna 7 da Tabela 22, são apresentados na Tabela 24.

TABELA 24 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
$A_1$	1,0003	0,0322
$t_1$	128,81	9,8591

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 51. Esta expressão exponencial relaciona a porosidade,  $\theta$ , medida como fração da área de cobre exposto, à densidade de carga de deposição,  $q_{DEP}$  em  $mC/cm^2$ .

Para o  $E_{DEP} = -830$  mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 39

$$\theta = 1,000 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{128,81}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9762

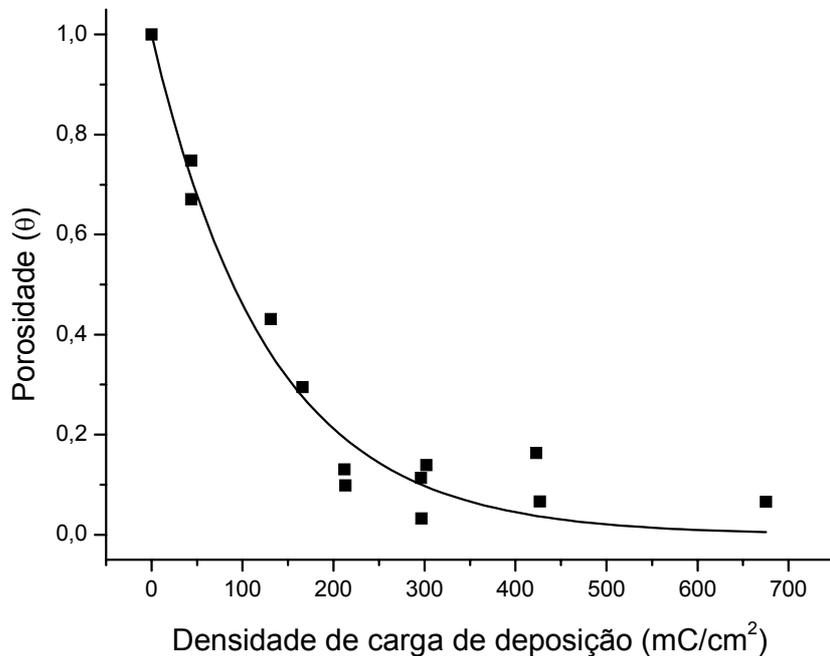


FIGURA 51 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{DEP}$ : -830 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.2. Potencial de Deposição = -930 mV

A Tabela 25 apresenta os valores das densidades de carga de deposição, densidades de carga de dissolução/passivação e os índices de porosidade obtidos para o potencial de deposição de -930 mV.

A Figura 52 apresenta as curvas de dissolução/passivação obtidas para o potencial de deposição de -930 mV.

TABELA 25 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Densidade de carga de deposição (mC/cm <sup>2</sup> )	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )		Porosidade (θ)		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.2.2.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	70,40	0	1	1	1
48,75	0,0167	31,10	7,386	0,4077	0,4055	0,3368
51,35	0,0175	27,30	5,319	0,3504	0,3480	0,3122
135,21	0,0462	9,565	4,023	0,0831	0,0797	0,0787
172,18	0,0588	12,60	4,577	0,1289	0,1256	0,1140
142,18	0,0486	11,57	5,495	0,1133	0,1100	0,0863
218,49	0,0747	9,503	6,652	0,0822	0,0788	0,0405
219,92	0,0752	8,615	4,644	0,0688	0,0653	0,0564
222,44	0,0760	10,65	6,646	0,0995	0,0961	0,0569
298,15	0,1019	7,290	4,439	0,0488	0,0453	0,0405
299,83	0,1025	7,612	3,947	0,0537	0,0502	0,0521
423,61	0,1448	4,867	2,611	0,0123	0,0086	0,0320
422,86	0,1445	7,860	2,690	0,0574	0,0539	0,0734
424,20	0,1450	4,329	3,045	0,0042	0,0005	0,0182
678,32	0,2318	6,205	4,175	0,0325	0,0289	0,0288
672,27	0,2297	7,747	5,417	0,0557	0,0522	0,0331

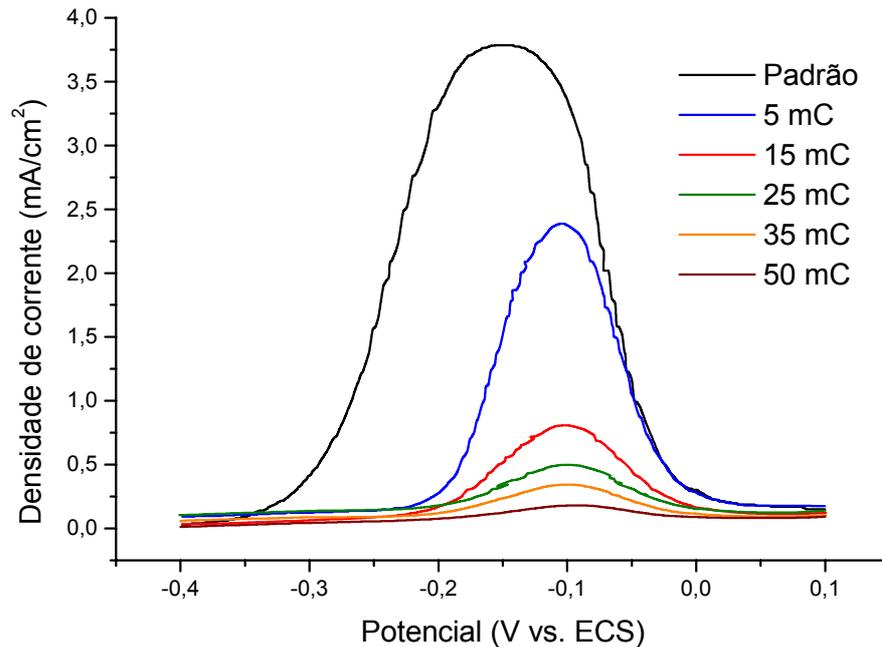


FIGURA 52 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.2.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da coluna 4 da Tabela 25, são apresentados na Tabela 26.

TABELA 26 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	6,816	0,6178
B	-0,0088	0,0023

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 53. Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até 450 mC/cm<sup>2</sup>.

Para  $E_{\text{DEP}} = -930$  mV e polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 40

$$q_{PASS_{Ni}} = 6,816 - 0,0088.q_{DEP}$$

Coeficiente de correlação, R: -0,7557

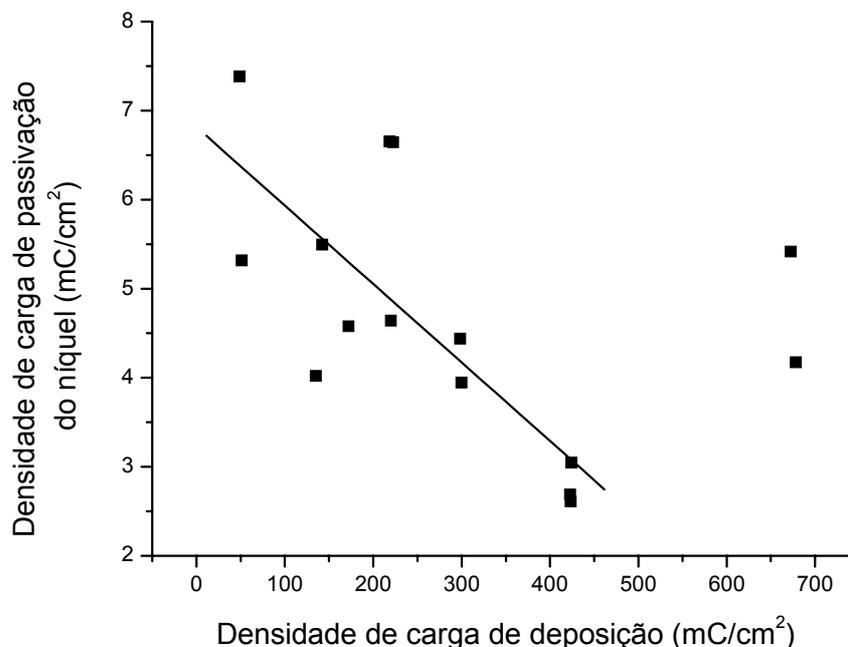


FIGURA 53 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.2.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Figura 54 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -930 mV.

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados da coluna 7 da Tabela 25, são apresentados na Tabela 27.

TABELA 27 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
$A_1$	0,9943	0,0242
$t_1$	48,939	3,6766

A Equação 41 apresenta a expressão que melhor se ajusta aos dados experimentais de decaimento da porosidade para o potencial de deposição de -930 mV.

Para  $E_{DEP} = -930$  mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 41

$$\theta = 0,9943 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{48,94}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9871

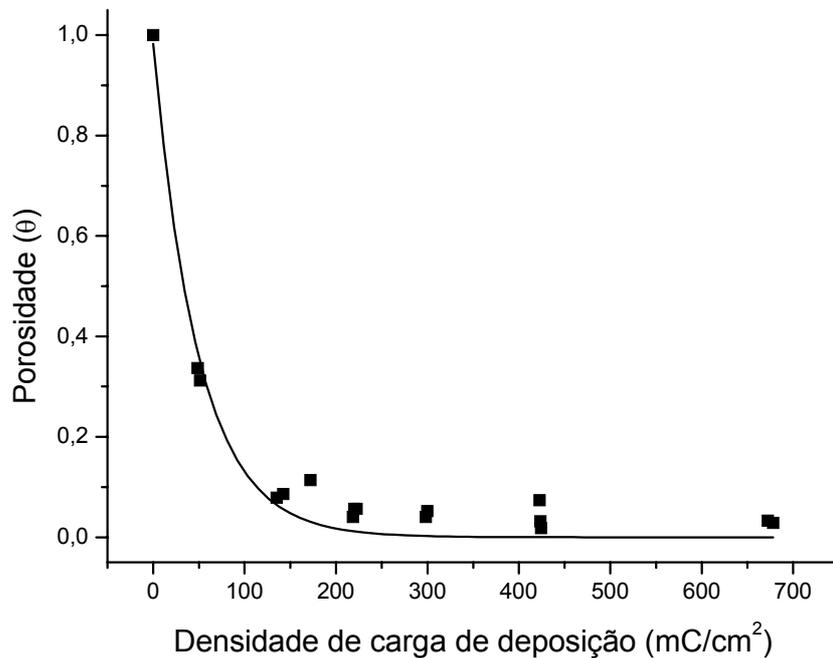


FIGURA 54 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.3. Potencial de Deposição = -1030 mV

A Tabela 28 apresenta os valores das densidades de carga de deposição, densidades de carga de dissolução/passivação e os índices de porosidade obtidos para o potencial de deposição de -1030 mV.

TABELA 28 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600

Densidade de carga de deposição (mC/cm <sup>2</sup> )	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )		Porosidade (θ )		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.2.3.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	70,40	0	1	1	1
60,18	0,0206	12,09	5,845	0,1717	0,1179	0,0887
42,45	0,0145	24,25	7,106	0,3445	0,3019	0,2435
51,77	0,0177	11,86	4,448	0,1685	0,1144	0,1053
146,97	0,0502	14,83	6,026	0,2107	0,1594	0,1251
148,82	0,0509	8,748	4,789	0,1243	0,0674	0,0562
137,90	0,0471	15,07	5,518	0,2141	0,163	0,1357
87,39	0,0299	20,61	11,085	0,2928	0,2468	0,1353
226,22	0,0773	9,298	3,949	0,1321	0,0757	0,076
249,66	0,0853	4,742	2,953	0,0674	0,0067	0,0254
228,74	0,0782	7,838	3,854	0,1113	0,0536	0,0566
312,44	0,1067	8,511	5,488	0,1209	0,0638	0,0429
286,64	0,0979	11,43	5,220	0,1624	0,1079	0,0882
318,07	0,1079	5,443	3,273	0,0773	0,0174	0,0308
439,58	0,1502	7,209	5,605	0,1024	0,0441	0,0228
440,17	0,1504	6,520	5,444	0,0926	0,0336	0,0153
420,17	0,1436	7,465	5,437	0,106	0,0479	0,0288
683,11	0,2334	5,427	4,711	0,0771	0,0171	0,0102
683,70	0,2336	7,894	6,836	0,1121	0,0544	0,015
695,63	0,2377	7,509	4,729	0,1067	0,0486	0,0395

A Figura 55 apresenta as curvas de dissolução/passivação obtidas para o

potencial de deposição de -1030 mV.

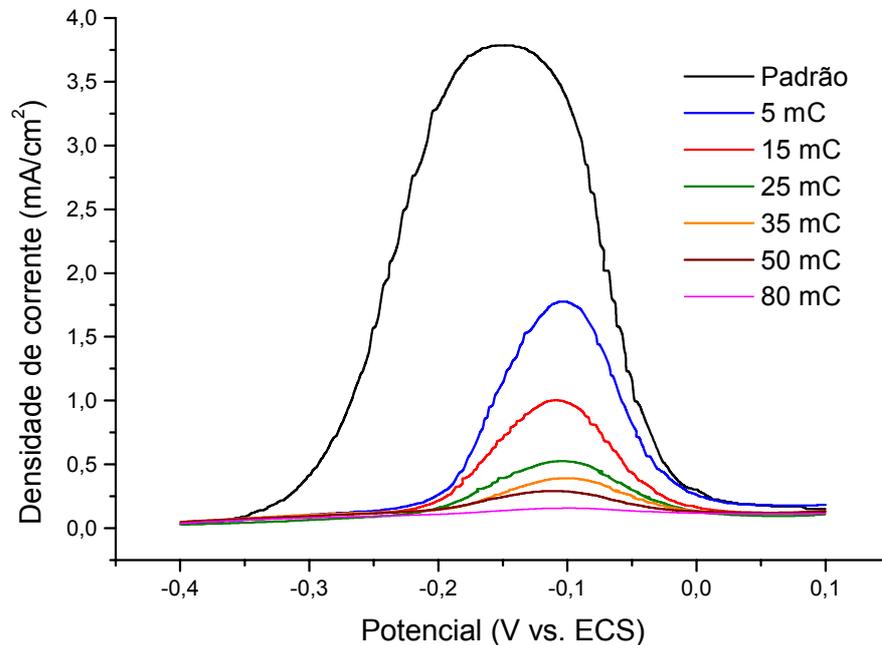


FIGURA 55 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.3.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores para os parâmetros da Equação 33, ajustados a partir dos dados da coluna 4 da Tabela 28, são apresentados na Tabela 29.

TABELA 29 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO LINEAR DA VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
A	6,1373	0,663
B	-0,0069	0,0032

A curva que melhor se ajusta aos dados é apresentada na Figura 56. Esta relação é válida para densidades de carga de deposição de até 400 mC/cm<sup>2</sup>.

Para  $E_{DEP} = -1030$  mV e polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 42

$$q_{PASS_{Ni}} = 6,1373 - 0,0069 \cdot q_{DEP}$$

Coefficiente de correlação, R: -0,5626

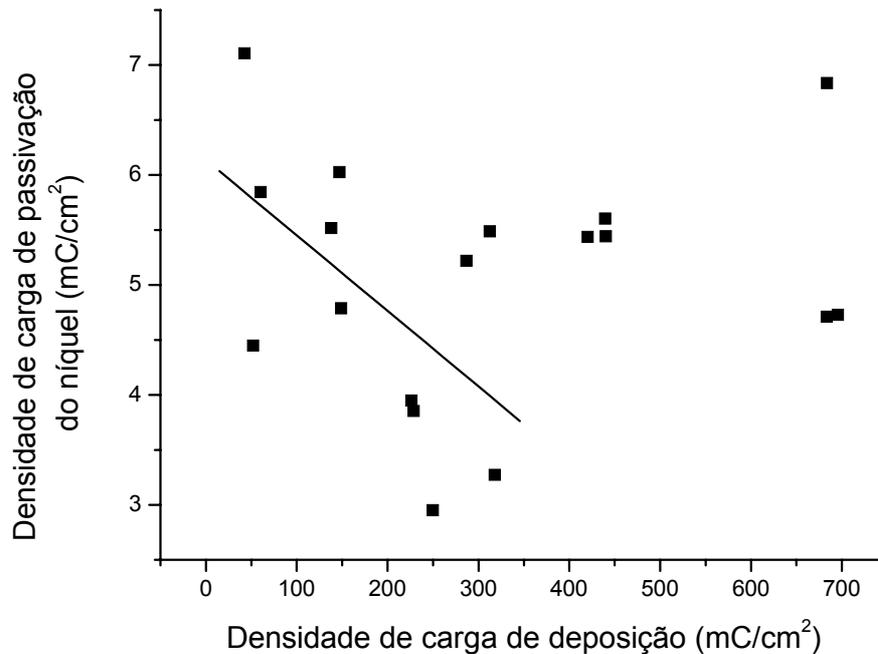


FIGURA 56 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE,  $E_{DEP}$ : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.2.3.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Figura 57 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -930 mV.

Os valores para os parâmetros da Equação 35, ajustados a partir dos dados da coluna 7 da Tabela 28, são apresentados na Tabela 30.

TABELA 30 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO LIXA 600

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
$A_1$	0,9982	0,0339
$t_1$	29,0402	3,1858

Para  $E_{DEP} = -1030$  mV, polimento mecânico com lixa 600, temos:

EQUAÇÃO 43

$$\theta = 0,9982 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{29,04}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9699

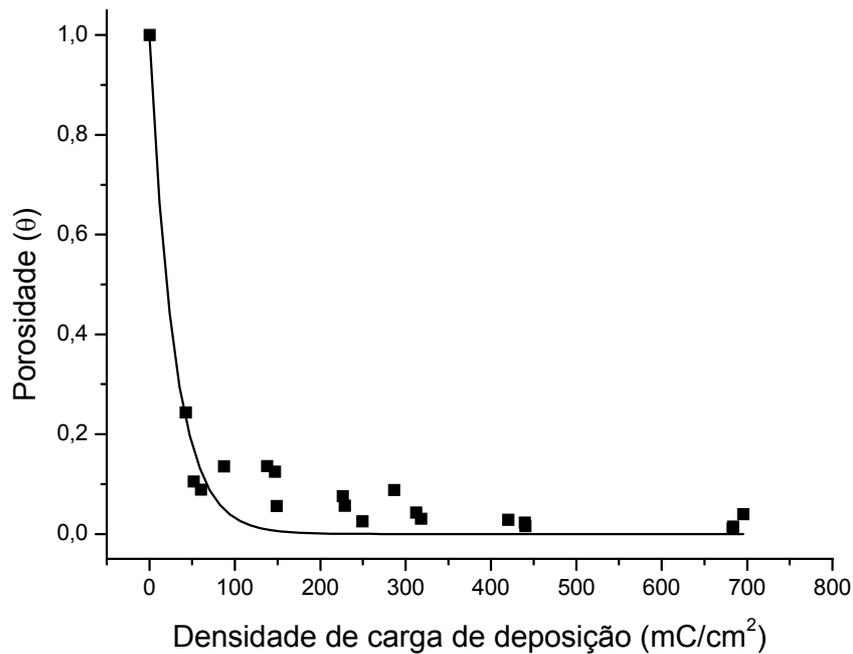


FIGURA 57 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{DEP}$ : -1030 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

#### 7.2.4. Análise por MEV

Para verificar a condição da superfície do eletrodo após a utilização da técnica proposta, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a aplicação da técnica de determinação da porosidade as ponteiros foram armazenadas em dessecador, sob vácuo e com sílica gel para diminuir a presença de umidade e evitar a deterioração das amostras. O tempo de armazenagem foi de cerca de 48 a 72 horas.

As micrografias obtidas são apresentadas no Anexo 7. Para todas as condições analisadas não houve um ataque das amostras durante a realização dos procedimentos eletroquímicos para a determinação da porosidade. Verifica-se que o aspecto superficial das amostras foi mantido, sem ataque, nem descolamento do revestimento.

### 7.3. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

Esta seção apresenta uma comparação dos resultados obtidos na seção 7.2. Foram selecionados os resultados referentes ao polimento mecânico do eletrodo com lixa 600 e comparados os efeitos do potencial de deposição sobre as curvas de decaimento da porosidade.

A Figura 58 apresenta os índices de porosidade e as curva de decaimento ajustadas para revestimentos obtidos com polimento mecânico (lixa 600) e nos três potenciais de deposição testados.

Observa-se na Figura 58 que para uma mesma densidade de carga de deposição o revestimento obtido a potencial mais negativo apresenta menor índice de porosidade. Esta menor porosidade está associada ao tamanho de grão do revestimento.

Foram obtidas imagens por MEV das amostras analisadas (**Ver Anexo 7**), no entanto, não foi possível avaliar o tamanho de grão em cada um dos potenciais de deposição utilizados. Mas, segundo FAN et al. (1991), o aumento do sobrepotencial de

deposição favorece uma maior taxa de nucleação e de crescimento, gerando grãos mais finos<sup>(6)</sup>. Comparado com um revestimento formado por grãos grandes, o revestimento formado por grãos finos é densamente empacotado, de modo que os poros formados nos contornos de grãos acontecerão em menor número<sup>(6)</sup>.

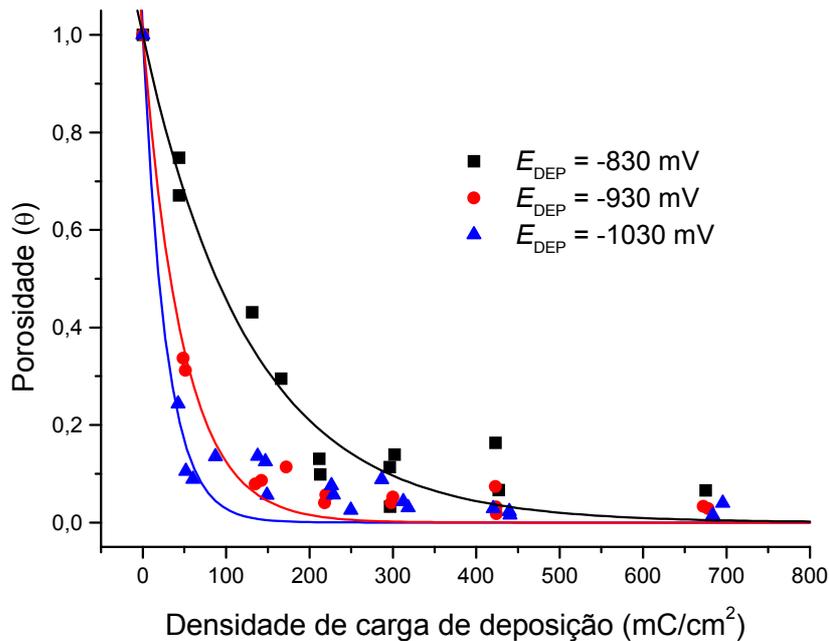


FIGURA 58 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Esta afirmação somente é válida para revestimentos obtidos a densidades de corrente situadas bem abaixo da densidade de corrente limite de deposição. De maneira geral, para revestimentos de níquel eletroquímico sobre bronze, temos:  $i/i_L < 0,6$  – para revestimentos sobre substrato polido mecanicamente, e  $i/i_L < 0,9$  – para revestimentos sobre substrato eletropolido<sup>(6)</sup>. Entretanto, à medida que a densidade de corrente de deposição se aproxima da densidade de corrente limite de deposição, a porosidade tende a aumentar, isto está associado ao efeito do transporte de massa sobre a distribuição da espessura do revestimento na superfície do substrato<sup>(6)</sup>.

## 7.4. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE – POLIMENTO QUÍMICO

### 7.4.1. Densidade de carga padrão de passivação

Da mesma forma que para o eletrodo preparado mecanicamente com lixa 600, foi determinada a densidade de carga padrão de passivação do eletrodo de cobre preparado com a utilização de lixa 600 e seguido de polimento químico.

Para o caso do eletrodo polido quimicamente, foi necessário alterar a faixa de potenciais na qual a integração da curva era realizada, pois, neste caso, houve um deslocamento do potencial de início da reação de dissolução do cobre. Este deslocamento no sentido anódico está, provavelmente, associado à existência de um filme de óxido residual sobre a superfície do eletrodo após o polimento químico<sup>(1)</sup>. Assim, de modo a integrar apenas valores de densidade de corrente anódicas, a integração foi iniciada no ponto de densidade de corrente igual a zero, correspondendo a um potencial em torno de -300 mV. O valor da densidade de carga padrão de passivação obtida, na faixa de potenciais de -300 a 100 mV, apresentada na Figura 59, foi de 63,50 mC/cm<sup>2</sup>. Os valores individuais são apresentados na Tabela 31.

TABELA 31 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO PARA O ELETRODO DE COBRE, PREPARADO COM LIXA 600 E SEGUIDO DE POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Polimento químico	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )	Erro (%)
Medida 1	66,471	4,69
Medida 2	64,176	1,07
Medida 3	62,736	-1,20
Medida 4	59,652	-6,05
Medida 5	64,444	1,49
Média	63,496	–

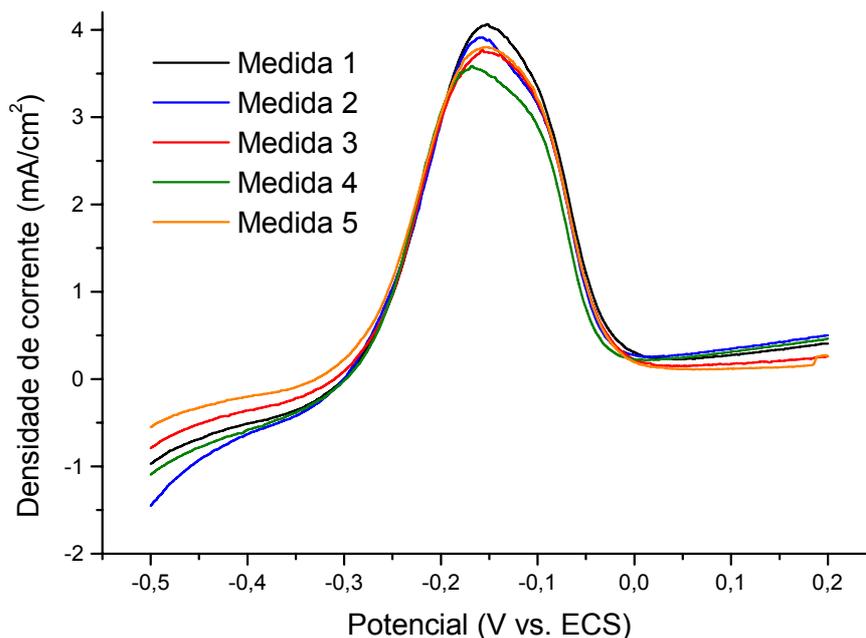


FIGURA 59 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Figura 60 apresenta uma comparação entre as curvas de passivação para o eletrodo de cobre com e sem polimento químico. Verifica-se o deslocamento no potencial de início da reação de dissolução do cobre. Este deslocamento indica um aumento da resistência à dissolução da superfície devido à formação de um filme protetor superficial. Este filme residual é resultante do polimento químico da superfície do eletrodo, fenômeno identificado por KERR et al. (1997) <sup>(10)</sup>.

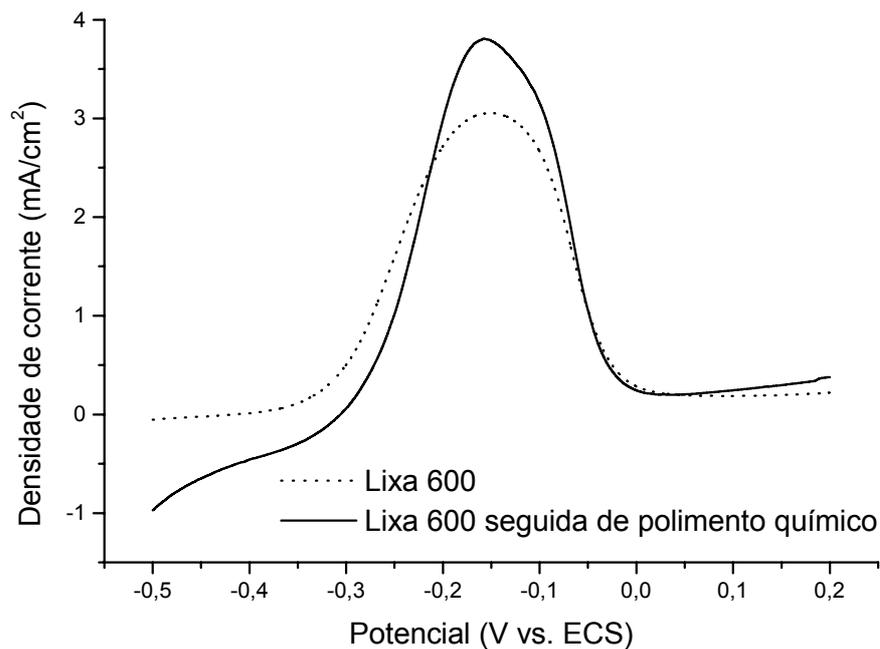


FIGURA 60 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE PASSIVAÇÃO PARA O COBRE POLIDO COM LIXA 600 E SEGUIDO OU NÃO DE POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

#### 7.4.2. Potencial de Deposição = -930 mV

A Tabela 32 apresenta os valores de densidades de carga de deposição, densidades de carga de dissolução/passivação e os índices de porosidade obtidos para o potencial de deposição de -930 mV.

TABELA 32 – DENSIDADES DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO E POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO

Densidade de carga de deposição (mC/cm <sup>2</sup> )	Espessura (μm) Equação 32	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )		Porosidade (θ )		
		Substrato (cobre)	Revestimento (níquel) (Ver 7.4.2.1)	Iteração 1 Equação 27	Iteração 4 Equação 28	Equação 29
0	0	63,50	0	1	1	1
45,479	0,0155	23,35	2,531	0,3677	0,3219	0,3279
48,8655	0,0167	39,53	2,977	0,6226	0,5952	0,5757
47,9244	0,0164	34,30	3,650	0,5402	0,5068	0,4827
44,5714	0,0152	38,22	3,315	0,6019	0,573	0,5497
130,084	0,0445	21,95	5,753	0,3457	0,2982	0,2551
127,7311	0,0437	18,88	5,766	0,2973	0,2464	0,2065
130,084	0,0445	16,42	6,981	0,2586	0,2048	0,1487
127,8151	0,0437	13,84	4,473	0,218	0,1612	0,1475
204,1176	0,0698	15,17	2,713	0,2389	0,1837	0,1962
211,2605	0,0722	21,56	6,891	0,3395	0,2916	0,231
212,3529	0,0726	16,30	4,456	0,2567	0,2028	0,1865
419,8319	0,1435	3,853	2,008	0,0607	0	0,0291
421,1765	0,1439	6,286	2,033	0,099	0,0336	0,067
676,3866	0,2311	4,780	2,098	0,0753	0,0082	0,0422
678,7395	0,2320	8,614	4,360	0,1357	0,0729	0,067

A Figura 61 apresenta as curvas de dissolução/passivação obtidas para o potencial de deposição de -930 mV. Verifica-se nesta figura, que entre a curva padrão e a curva de 5 mC existe um deslocamento para potenciais mais anódicos devido ao efeito de queda ôhmica provocado pelo revestimento. Para as demais curvas verifica-se que o filme atinge uma condição estacionária com relação a queda ôhmica, pois os valores de potenciais de pico se mantêm constantes.

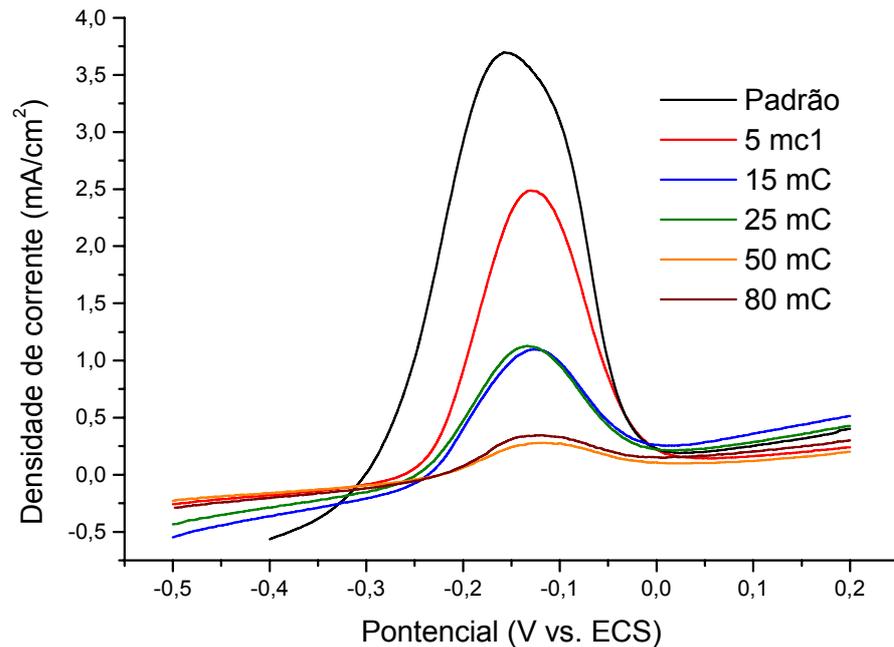


FIGURA 61 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS CARGAS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

#### 7.4.2.1. Densidade de Carga de Passivação do Níquel

Os valores da coluna 4 da Tabela 32 são apresentados na Figura 62. Uma característica desta figura foi a dispersão dos valores para a densidade de carga de passivação do níquel. Este comportamento é diferente do apresentado para as outras condições estudadas (polimento mecânico), nas quais a densidade de carga de passivação do níquel apresentou uma tendência de queda com o aumento da densidade de carga de deposição. Em virtude da dispersão dos resultados não foi efetuado o ajuste linear, como apresentado para os casos anteriores.

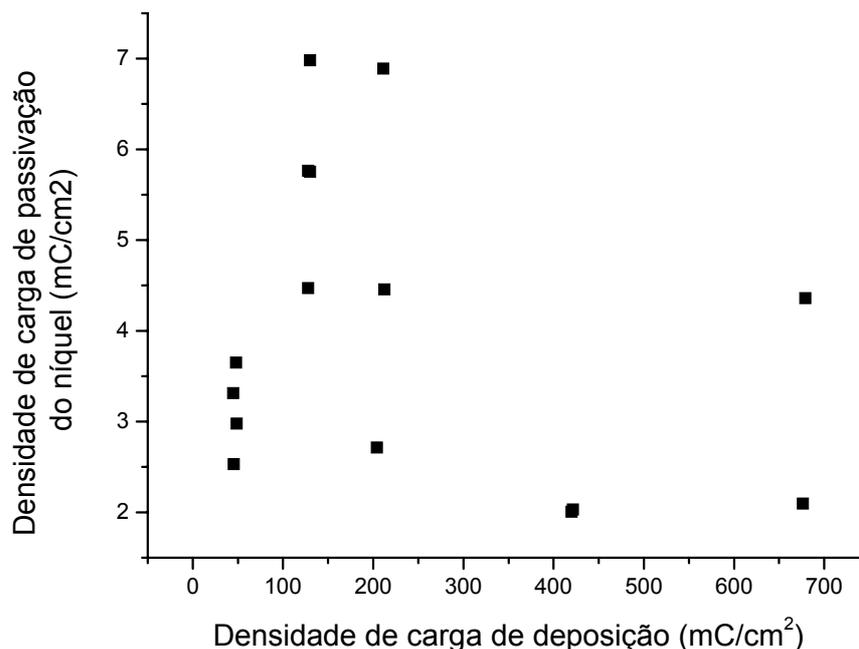


FIGURA 62 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO NÍQUEL COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, SUBSTRATO: COBRE,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO, 50 g/l, VV: 10 mV/s

#### 7.4.2.2. Curvas de Decaimento da Porosidade

A Tabela 33 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para os pontos experimentais de decaimento da porosidade para o potencial de deposição de -930 mV com polimento químico.

A Figura 63 apresenta o decaimento da porosidade vs. a densidade de carga de deposição de níquel e uma regressão exponencial dos dados experimentais para os depósitos obtidos a -930 mV e com polimento químico.

TABELA 33 – PARÂMETROS PARA REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
$A_1$	0,9657	0,0496
$t_1$	80,6631	8,0638

Para  $E_{DEP} = -930$  mV, polimento químico, temos:

EQUAÇÃO 44

$$\theta = 0,9657 \cdot \exp\left(\frac{-q_{DEP}}{80,66}\right)$$

Coefficiente de correlação, R-quadrado: 0,9316

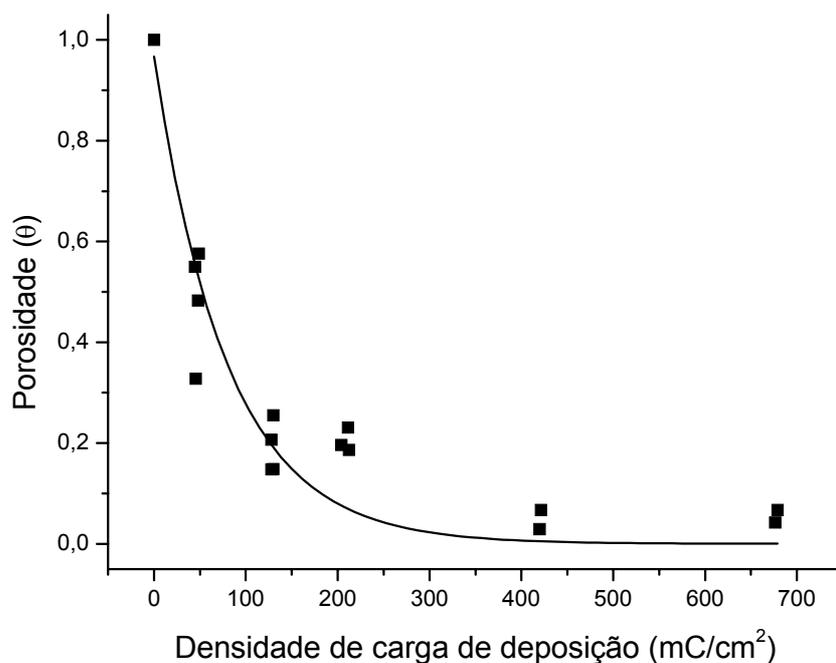


FIGURA 63 – CURVA DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{DEP}$ : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.4.3. Análise por MEV

Para verificar a condição da superfície do eletrodo após a utilização da técnica proposta foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a aplicação da técnica de determinação da porosidade as ponteiras foram armazenadas em dessecador, sob vácuo e com sílica gel para diminuir a presença de umidade e evitar a deterioração das amostras. O tempo de armazenagem foi de cerca de 48 a 72 horas.

As micrografias obtidas são apresentadas no Anexo 8. Da mesma forma que para os eletrodos preparados apenas com polimento mecânico, neste caso também não houve um ataque do revestimento com a aplicação da técnica voltamétrica. Um fato que chama a atenção, é a presença de pequenos cristais, provavelmente hidróxidos, sobre a superfície do eletrodo, formados durante o processo de deposição, para a condição de carga de deposição igual a 50 mC. Verifica-se na Figura 84 que o polimento químico atacou acentuadamente a borda do eletrodo de cobre, gerando problemas para o processo de deposição na regiões atacadas. Nestas regiões, em alguns casos, o cobre permaneceu exposto, mesma com altas densidades de carga de deposição.

## 7.5. INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

### 7.5.1. Comparação das Curvas de Decaimento da Porosidade

Esta seção apresenta uma comparação de dados obtidos a partir das seções 7.1, 7.2 e 7.4. Foram compilados os dados referentes ao potencial de deposição de -930 mV e comparados os efeitos do acabamento superficial sobre as curvas de decaimento da porosidade.

A Figura 64 apresenta uma comparação entre as curvas de decaimento da porosidade para revestimentos obtidos sobre o eletrodo preparado com lixa 2000 e com lixa 600. Verifica-se que revestimentos obtidos sobre substrato com maior rugosidade superficial apresentam porosidade menor para uma mesma densidade de carga de deposição. Esta porosidade menor pode estar associada ao mecanismo de deposição ou, os resultados podem ser influenciados pelo mecanismo de formação da camada de óxido, uma vez que segundo alguns autores, este mecanismo segue princípios semelhantes aos de deposição de metais, sendo necessário que existam defeitos superficiais para a formação de núcleos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e crescimento posterior dos cristais que irão formar a camada passivante.

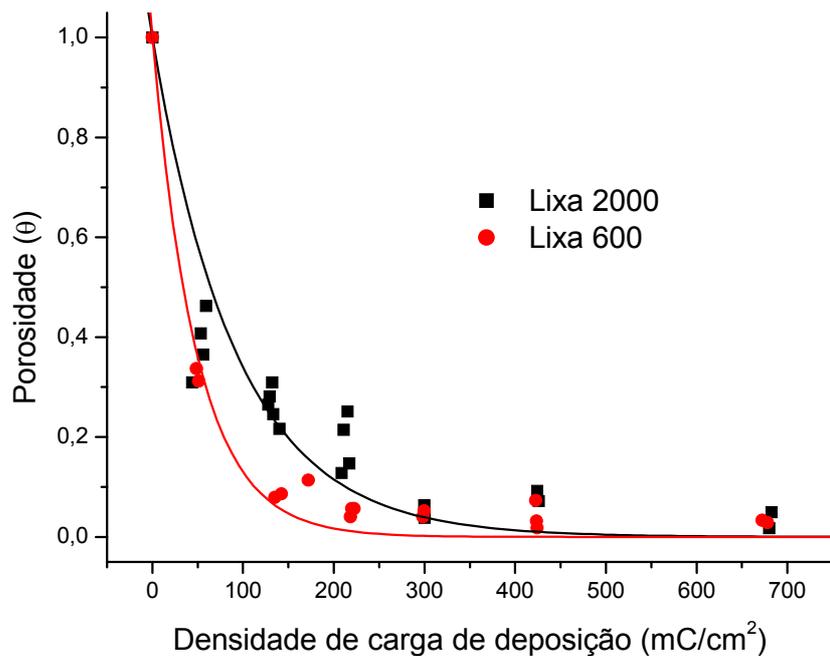


FIGURA 64 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, COMPARAÇÃO ENTRE POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000 E LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Na Figura 65 verifica-se que revestimentos obtidos sobre substrato polido mecanicamente com lixa 2000 e polido quimicamente apresentaram uma pequena

diferença com relação à curva de decaimento da porosidade. Verifica-se também que para uma mesma densidade de carga de deposição a porosidade de revestimentos obtidos sobre substrato polido com lixa 2000 é um pouco menor que a porosidade de revestimentos obtidos sobre substrato polido com lixa 600 e seguido de polimento químico. Esta conclusão está de acordo com o observado na Figura 64, onde a rugosidade aumenta à medida que a rugosidade do substrato diminui.

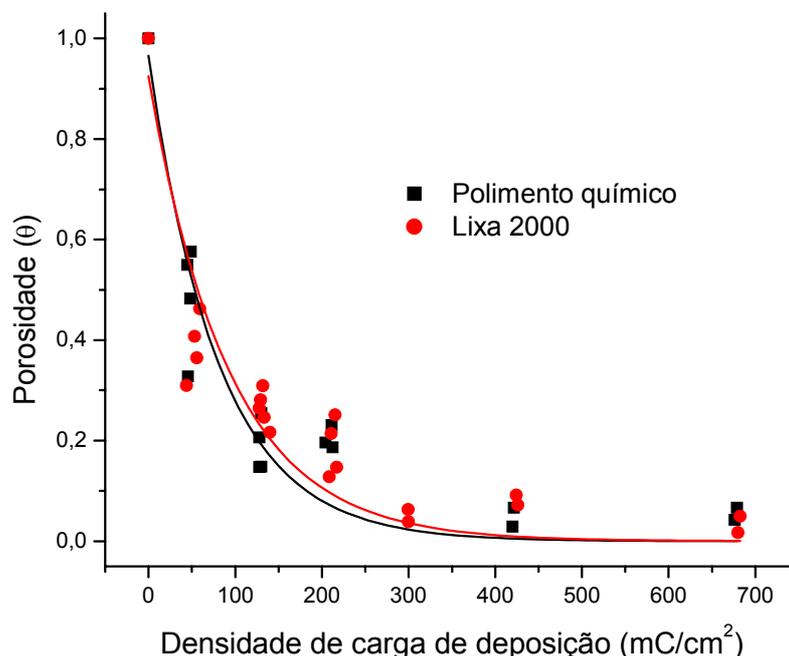


FIGURA 65 – CURVAS DE DECAIMENTO DA POROSIDADE VS. DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{DEP}$ : -930 mV, COMPARAÇÃO ENTRE POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 2000 E POLIMENTO QUÍMICO, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

### 7.5.2. Densidade de Carga de Deposição $\approx 130 \text{ mC/cm}^2$

Nesta etapa foram realizados depósitos com uma densidade de carga pré-determinada sobre o eletrodo de cobre preparado com condições de acabamento superficial diferentes. Foram estudadas quatro condições de polimento mecânico: lixas 600, 1000, 1500 e 2000.

Neste item as curvas foram registradas pelo menos em triplicata. O Anexo 9 apresenta tabelas com valores de densidades de carga de passivação e porosidade para o eletrodo de cobre preparado com condições de polimento mecânico distintas: lixas 600, 1000, 1500 e 2000.

A Figura 66 apresenta curvas de passivação para o cobre, obtidas para um polimento mecânico utilizando lixa 600. As curvas obtidas utilizando-se polimento mecânico com lixas 1000, 1500 e 2000 apresentaram comportamento semelhante e, por isso, não são apresentadas.

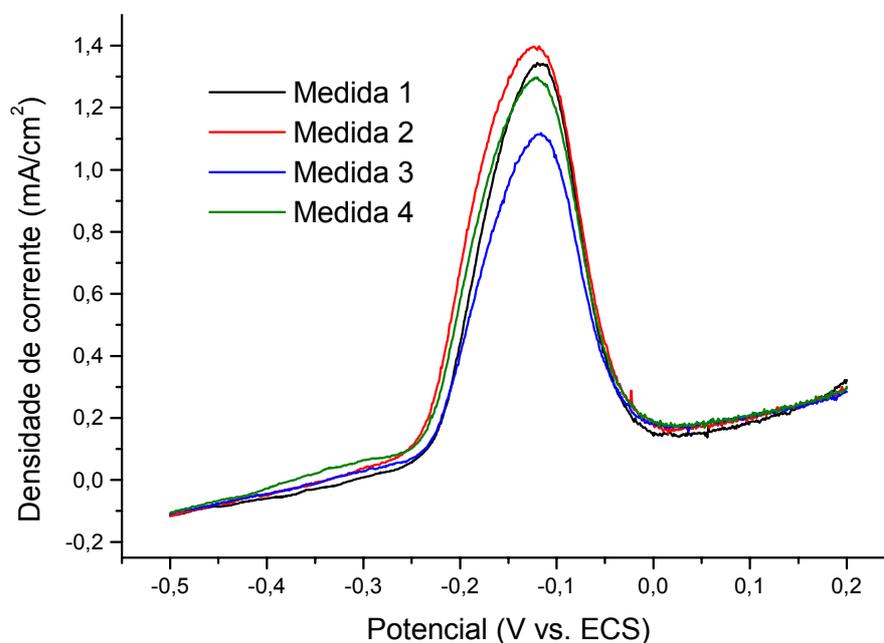


FIGURA 66 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE, DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO 132,8 mC/cm<sup>2</sup>,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

O valor da densidade de carga de passivação para um depósito de 132,8 mC/cm<sup>2</sup> (equivalente a um depósito de 15,8 mC) para o eletrodo polido utilizando lixa 600, foi obtido através da interpolação desta carga de deposição entre os pontos obtidos experimentalmente (**Ver** Figura 67). As curvas utilizadas para a interpolação dos valores correspondentes às outras condições de acabamento superficial não são apresentadas.

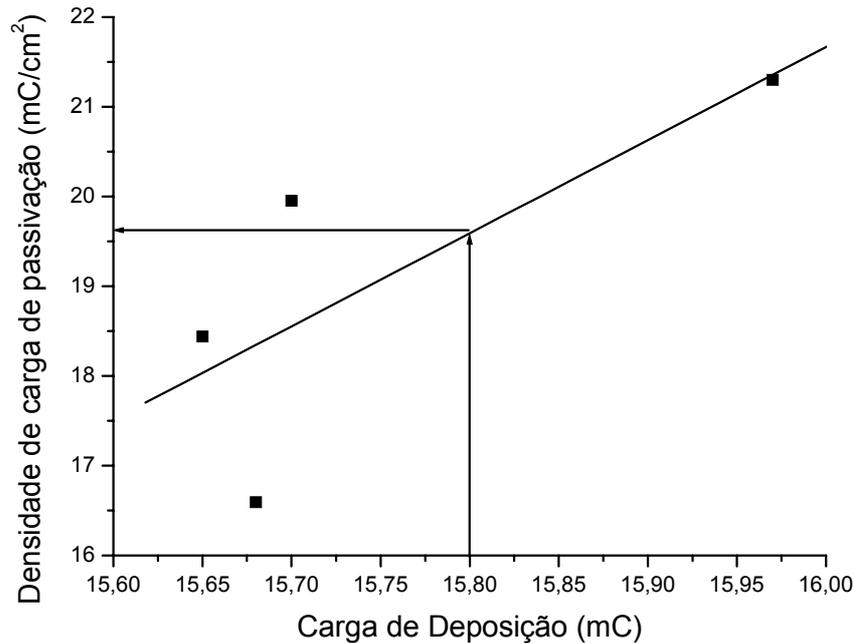


FIGURA 67 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VS. CARGA DE DEPOSIÇÃO,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA 600, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

A Tabela 34 apresenta valores de  $R_a$  obtidos para o eletrodo de cobre polido mecanicamente com lixas variando de 600 a 2000.

TABELA 34 – VARIAÇÃO DE  $R_a$  COM A GRAMATURA DA LIXA UTILIZADA

Gramatura da lixa	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
600	0,647	0,525	0,524	0,5653
1000	0,094	0,113	0,096	0,1010
1500	0,182	0,209	0,196	0,1957
2000	0,194	0,22	0,184	0,1993

Os perfis de rugosidade obtidos para cada uma das condições de lixamento testadas são apresentadas no Anexo 10. De acordo com os resultados da Tabela 34 e do Anexo 10, verifica-se que a rugosidade superficial aumenta na seguinte ordem: 1000 < 1500 < 2000 << 600. Este comportamento inesperado pode ser atribuído ao tipo de lixa

empregada. Embora todas fossem da marca Norton, algumas granulometrias eram de produção nacional e outras importadas.

Compilando dados da Tabela 32 e das tabelas do Anexo 9 e combinando com a Tabela 34 e admitindo que  $Ra$  para o eletrodo polido quimicamente possui superfície especular, isto é  $Ra$  próximo de zero, podemos construir a Tabela 35.

TABELA 35 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29) COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL, DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO  $132,8 \text{ mC/cm}^2$ ,  $E_{\text{DEP}}$ :  $-930 \text{ mV}$ , SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO  $50 \text{ g/l}$ ,  $VV$ :  $10 \text{ mV/s}$

Acabamento superficial	$Ra$ ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade ( $\theta$ )
Lixa 600	0,56533	0,3096
Lixa 1000	0,101	0,3370
Lixa 1500	0,19567	0,3396
Lixa 2000	0,19933	0,3899
Polimento químico	$\approx 0$	0,1850*

\* Valor interpolado a partir da Equação 44.

A Figura 68 foi construída utilizando os valores da Tabela 35. A Figura 68 apresenta a variação da porosidade com a rugosidade superficial do substrato para uma densidade de carga de deposição de  $132,8 \text{ mC/cm}^2$ . Verifica-se que para os extremos de rugosidade estudados (eletrodo polido quimicamente e eletrodo polido com lixa 600) os resultados indicam índices de porosidade mais baixos. Para rugosidade superficiais intermediárias ( $Ra$  da ordem de 0,1 a 0,2) verifica-se um aumento do índice de porosidade medido.

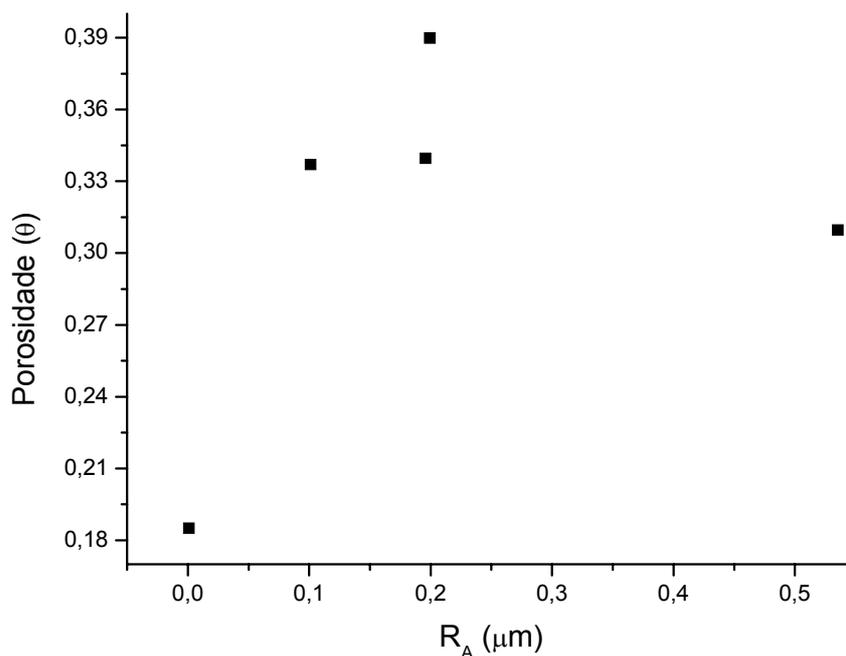


FIGURA 68 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE (EQUAÇÃO 29) COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL,  $q_{\text{DEP}}$ : 132,8 mC/cm<sup>2</sup>,  $E_{\text{DEP}}$ : -930 mV, POLIMENTO QUÍMICO E POLIMENTO MECÂNICO COM LIXAS 600, 1000, 1500 E 2000, SOLUÇÃO: SULFITO DE SÓDIO 50 g/l, VV: 10 mV/s

Os trabalhos encontrados na literatura sugerem uma diminuição da porosidade à medida que a rugosidade superficial diminui<sup>(9) (12) (53) (54)</sup>. Os resultados obtidos concordam parcialmente com essa afirmação. Observando apenas os quatro primeiros pontos na Figura 68, verifica-se um crescimento da porosidade com o aumento da rugosidade superficial, apenas o resultado obtido com o eletrodo polido com lixa 600 não segue esta tendência.