
CAPÍTULO 8

“Trabalhando arduamente 8 horas por dia você poderá se tornar chefe, e
trabalhar 12 horas por dia”.

Robert Frost (1875 – 1963), poeta americano

”E melhor ser pessimista do que otimista. O pessimista fica
feliz quando acerta e quando erra.”

Millôr Fernandes (76 anos), humorista brasileiro

8. CONCLUSÕES

8.1. SOBRE A TÉCNICA

A técnica de polarização anódica voltamétrica proposta para a avaliação da porosidade de superfícies metálicas é adequada para a determinação da porosidade de revestimentos de níquel sobre substrato de cobre. A técnica apresentou sensibilidade permitindo uma avaliação precisa da porosidade e também possibilita a obtenção de revestimentos com porosidade controlada uma vez que define uma relação entre a densidade de carga de deposição e a fração de porosidade.

A técnica pode ser aplicada sem a necessidade de um procedimento de preparação superficial muito sofisticado. De acordo com as micrografias apresentadas, mesmo para um substrato bastante irregular e para um revestimento obtido sem niveladores ou outros agentes orgânicos, a técnica foi sensível à níveis de porosidade baixos, em torno de 1 %.

A solução que apresentou os melhores resultados, para o sistema em estudo – níquel eletroquímico sobre cobre, foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3). Esta solução apresentou o comportamento desejado, com um pico de passivação bem definido para o cobre e uma pequena taxa de dissolução para o níquel. Análises de EAA indicaram a presença de níquel na solução após a passivação do eletrodo revestido em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento.

A concentração da solução de sulfito selecionada foi de 50 g/l, $\text{pH} \approx 10$. Concentrações maiores melhoram a sensibilidade da técnica pois aumentam a razão entre a densidade de carga de passivação do cobre e do níquel, mas foram descartadas devido ao custo de aquisição dos reagentes, uma vez que a solução não era reutilizada.

A velocidade de varredura selecionada foi de 10 mV/s. Velocidades menores

melhoram a sensibilidade da técnica pois aumentam a razão entre a densidade de carga de passivação do cobre e do níquel, mas foram descartadas pois também aumentam o tempo de análise e as voltametrias apresentavam um ruído mais intenso do que nas outras condições.

Utilizando-se eletrodos preparados com diferentes granulometrias de lixas comerciais e com polimento químico, verificou-se que a densidade de carga padrão de passivação do cobre independe da rugosidade superficial do eletrodo.

Utilizando-se eletrodos de cobre de diferentes diâmetros, verificou-se que a densidade de carga padrão de passivação do cobre independe do diâmetro do eletrodo de cobre. De onde conclui-se que, para a faixa de diâmetros testadas não existe influência das bordas para o caso de um eletrodo revestido, sobre a densidade de carga de dissolução/passivação calculada.

A solução de polimento químico selecionada não apresentou os resultados esperados, pois houve um ataque preferencial da borda dos eletrodos, gerando problemas para a deposição posterior de níquel. Verificou-se que o polimento químico desloca o potencial de início da reação de dissolução do cobre para valores mais anódicos. Este deslocamento está associado à existência de um filme de óxido residual sobre a superfície do eletrodo após o polimento químico⁽¹⁾.

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.

8.2. SOBRE A POROSIDADE

A curvas de decaimento da porosidade para todos os casos testados apresentaram um decaimento exponencial com relação à carga depositada e, conseqüentemente, com relação à espessura do revestimento. Em todos os casos testados o coeficiente de correlação R^2 (R-quadrado) apresentou valores superiores a 90 %, indicando uma boa correlação entre os resultados experimentais e o modelo proposto.

Pode-se observar que a porosidade quando calculada pelas equações obtidas a partir dos dados experimentais (Equação 39, Equação 41 e Equação 43) tende a zero (0,1 %) para densidades de carga de deposição da ordem de 900 mC/cm², 350 mC/cm² e 200 mC/cm² para os potenciais de deposição de -830 mV, -930 mV e -1030 mV, respectivamente, para o eletrodo polido com lixa 600.

A técnica detectou a existência de uma porosidade residual para densidades de carga da ordem de 670 mC/cm², correspondente a mais de 1600 monocamadas (considerando 0,4 mC/cm²/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.

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⁽⁷⁵⁾ ou a efeitos de queda ôhmica provocados pela presença do níquel sobre a superfície do cobre que dificulta a formação do filme passivante.

Observando os resultados, verifica-se que revestimentos obtidos a potenciais mais negativos apresentaram porosidade menor para uma mesma densidade de carga de deposição. Esta porosidade menor está associada ao sobrepotencial de deposição aplicado que favorece uma maior taxa de nucleação, gerando grãos mais finos e densamente empacotados. Segundo FAN et al. (1991) esta afirmação 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 ⁽⁶⁾.

Observando os resultados 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 Cu_2O e crescimento posterior dos cristais que irão formar a camada passivante.

8.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos utilizando microeletrodos, simulando poros com diâmetros da mesma ordem de grandeza dos encontrados nos eletrodos revestidos, visando verificar a influência de fenômenos de difusão esférica sobre a densidade de carga de passivação do cobre.

Realizar estudos utilizando eletrodo rotatório, visando eliminar influência de fenômenos difusivos sobre o mecanismo de passivação e garantindo controle por ativação (transferência de carga).

Realizar estudos com velocidades de varredura de 5 mV/s ou menores, pois nestas condições é possível aumentar a sensibilidade da técnica, além de nos aproximarmos de condições estacionárias.

Comparar a técnica com outras técnicas de determinação quantitativa da porosidade, visando conhecer o limite de sensibilidade e a precisão da técnica.

Estudar o efeito do sulfito de sódio sobre as curvas anódicas e catódica do cobre se comparado às curvas obtidas em meio aquoso sem sulfito de sódio. Determinar o potencial de corrosão do cobre na solução de sulfito de sódio.

Adaptar a aplicação da técnica de dissolução anódica voltamétrica a outros sistemas substrato/revestimento, verificando a possibilidade de utilização da mesma para a determinação quantitativa da porosidade de filmes não-metálicos sobre substrato metálico.