

CONTROLE DE POROSIDADE DE ELETRODEPÓSITOS DE NÍQUEL SOBRE COBRE POR TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA

Haroldo A. Ponte*

Universidade Federal do Paraná - Brasil. hponte@ufrp.br

Alexandre M. Maul

Universidade Federal do Paraná - Brasil. ammaul@engquim.ufpr.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma técnica para a obtenção e controle da porosidade efetiva de revestimentos de níquel sobre cobre. A análise da porosidade efetiva é feita de forma quantitativa através da aplicação de técnica de dissolução anódica voltamétrica do cobre exposto através dos poros do revestimento. Esta porosidade está relacionada às condições de obtenção do revestimento, mais especificamente à condição de densidade de corrente aplicada, ou de potencial, e densidade de carga possibilitando a obtenção de revestimentos com porosidade efetiva controlada. Esta técnica está baseada na comparação entre as densidades de carga envolvidas nos processos de passivação do substrato, livre de recobrimento, que fornece um valor para porosidade de 100%, e aquela envolvida no processo de passivação do substrato com recobrimento. Também torna-se possível, relacionar o nível de tensões internas do revestimento com a densidade de corrente aplicada no processo de eletrodeposição.

ABSTRACT

This work presents a technique for the obtaining and control of the effective porosity of nickel coatings on copper. The analysis of the effective porosity is made by the application of technique of anodic dissolution voltammetry of the copper exposed through the pores of the coating in a quantitative way. This porosity is related to the electrodeposition conditions of the coating, more specifically to the condition of applied current density, or of potential, and charge density with the possibility to the obtain coatings with controlled effective porosity. This technique is based on the comparison among the charge densities involved in the processes of passivation of the substrate, free from recobrimento, that supplies a value for porosity of 100%, and that involved in the process of passivation of the coated substrate. It becomes also possible, to relate the level of internal stress of the coating with the applied current density in the eletrodeposition process.

* Autor para quem devem ser enviadas as correspondências

INTRODUÇÃO

Com o aumento do interesse nas tecnologias de obtenção de filmes finos, surge a necessidade de desenvolvimento de técnicas mais confiáveis de medida da porosidade bem como do nível de tensões de revestimentos. Basicamente pode-se dividir as técnicas de medida de porosidade em duas categorias: 1) técnicas em que os poros individuais são detectados por métodos de observação física, química ou eletroquímica; e 2) técnicas em que a porosidade total é obtida através de medidas de permeação de gases, análises químicas ou eletroquímicas.

As técnicas baseadas na observação e contagem de poros, entretanto, não são sensíveis a poros de pequenas dimensões impossibilitando a detecção de pequenas trincas no revestimento bem como da porosidade interna dos revestimentos. Já a técnica baseada em medidas eletroquímicas possibilitam uma medida da porosidade efetiva dos revestimentos. Esta técnica pode ser dividida em quatro categorias: medidas de potencial de circuito aberto [1,2], medidas de corrente anódica [3-7], medidas de resistência de polarização [8] e medida da carga obtidas durante processo de polarização anódica potenciodinâmica [9].

Neste trabalho será utilizada uma técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica em que são medidas as cargas do processo de passivação do substrato. Esta técnica possibilita a determinação da porosidade efetiva num tempo de análise de cerca de um minuto, o mesmo utilizado por Roos [9]. Entretanto, as cargas envolvidas nesta análise são da ordem de 100 vezes menor que as necessárias para a determinação da porosidade segundo a técnica adotada por Roos [9] de forma que os danos causados à amostra durante a análise, aqui proposta, é menor. Uma outra característica desta técnica é que o revestimento se mantém inativo durante o processo, não sofrendo dissolução e não contribuindo, portanto, para um aumento da porosidade obtida.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho consiste na polarização anódica voltamétrica do sistema substrato/revestimento e a medida da densidade de carga relativa ao processo de passivação do substrato. A comparação entre as densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato isento de eletrodepósito, Q_p^0 e aquela envolvida na passivação do substrato revestido, Q_p fornece a porosidade, θ , conforme a expressão:

$$\theta = (Q_p / Q_p^0).100$$

A polarização anódica é executada numa solução em que o substrato sofre passivação e o revestimento se mantém inerte, pelo menos na faixa de potencial de passivação do substrato [10-12].

Para o desenvolvimento deste trabalho foi selecionado o revestimento de níquel sobre cobre sendo que tanto o cobre quanto o níquel utilizados tinham grau de pureza de 99,9 %. A eletrodeposição do níquel foi feita de forma potencioestática com potenciais selecionados a partir de análise voltamétrica da deposição do níquel sobre o cobre. O eletrólito utilizado para a deposição de níquel foi um banho de Watts sem aditivos

orgânicos composto por NiSO_4 1,55 M, H_3BO_3 0,48 M e NiCl_2 0,35 M com pH corrigido para 4,0 com H_2SO_4 2 M. O eletrólito utilizado para o processo de polarização anódica voltamétrica foi uma solução de sulfito de sódio 0,5 M. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções foram mantidas numa temperatura de 20 °C através do uso de cela com camisa termostatizada. Todos os potenciais estão com relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), o contra eletrodo utilizado foi uma espiral de platina e o eletrodo de trabalho, de cobre, tinha uma área de 0,15 cm². Os equipamentos utilizados para a execução deste trabalho foram um potenciostato/galvanostato PAR 273 acoplado a um registrador X, Y1, Y2, t. As cargas foram calculadas através da digitalização das curvas de E contra i e i contra t.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira etapa deste trabalho foi feita uma análise voltamétrica do comportamento do cobre e níquel na solução a ser utilizada no processo de polarização anódica voltamétrica (Na_2SO_3 0,5 M). Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na Fig.1. Estes resultados indicam que na faixa de potenciais em que ocorre o processo de dissolução e passivação do cobre, isto é, de -400 mV a 50 mV, não há reação significativa de dissolução do níquel. A reação de dissolução do níquel só se torna significativa a partir de potenciais mais catódicos que 400 mV.

Uma vez confirmada a viabilidade de utilização da solução selecionada para a análise da porosidade, procedeu-se a determinação da densidade de carga padrão de passivação Q_p^o , ou seja, a densidade de carga envolvida no processo de passivação do eletrodo de cobre isento de revestimento. O valor desta carga máxima de passivação foi relacionada a um depósito com porosidade unitária. O valor da densidade de carga padrão obtido, correspondente à área da curva de reação de dissolução e passivação do cobre, apresentada na Fig. 1, foi de 113,5 mC/cm².

Na segunda etapa deste trabalho, foram obtidos depósitos potencioestáticos de níquel, com diversas densidades de carga, para três potenciais (-835 mV, -865 mV e -895 mV) selecionado na região de reação de deposição do níquel.

As carga nominais utilizadas no processo de deposição variaram de 10 mC até 120 mC e foram controladas através da integração das curvas de variação de corrente com o tempo, apresentadas na Fig.2. Os valores obtidos para as densidades de carga de deposição e de passivação estão apresentadas nas Tabelas 1-3.

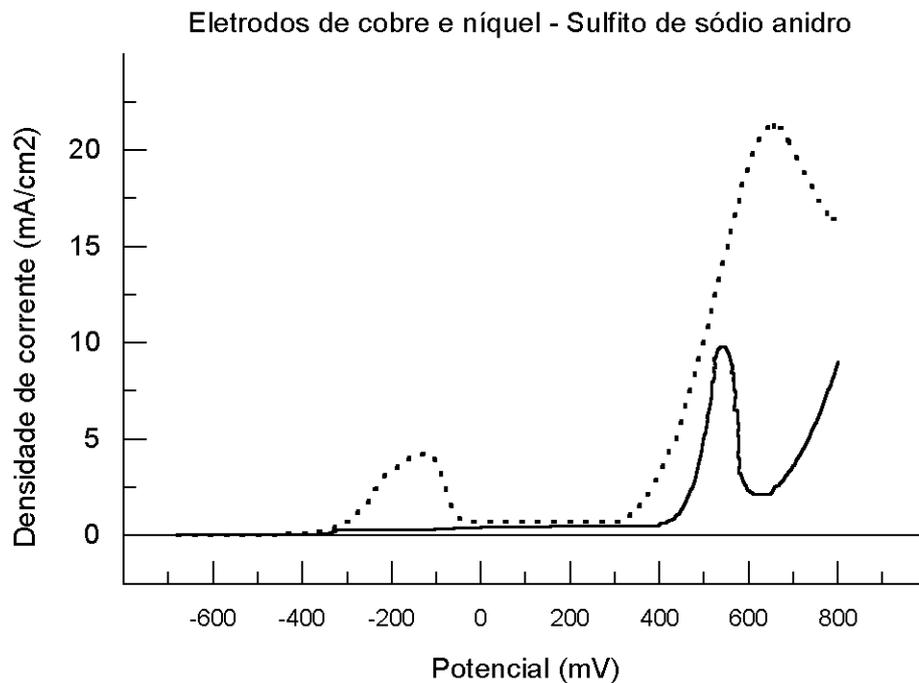


Figura 1. Voltamograma : eletrodos de cobre e de níquel - Na_2SO_3 0,5 M. Eletrodo de cobre (.....), eletrodo de níquel (____). Potencial contra ECS.

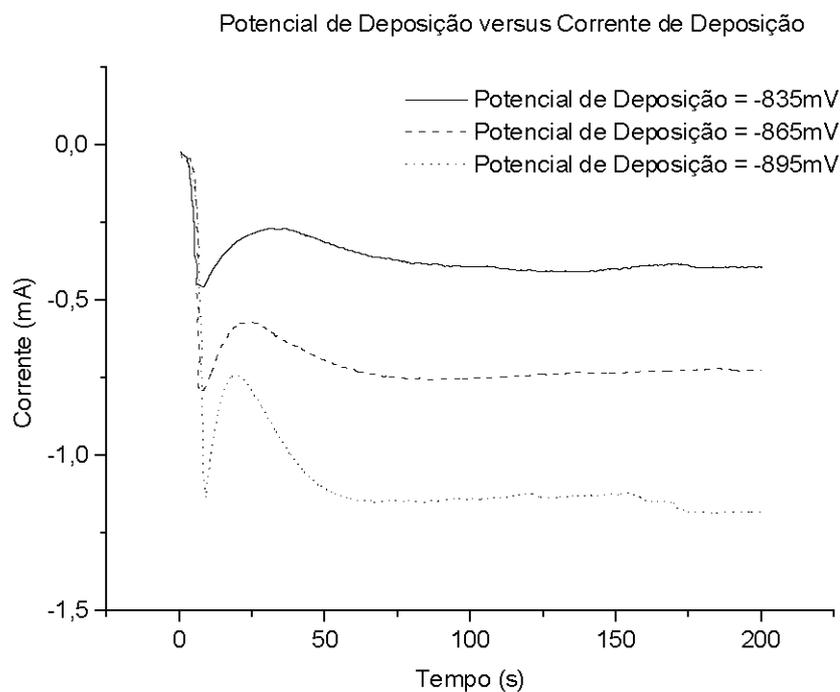


Figura 2. Curvas da variação da corrente com o tempo para o processo de deposição potenciostática de níquel sobre cobre a distintos potenciais de deposição na solução de Watts.

Uma vez obtida a densidade de carga padrão, iniciou-se a etapa de determinação da porosidade dos revestimentos obtidos a diferentes densidades de carga de deposição Q_p , para cada condição de potencial de deposição, conforme apresentada nas Tabelas 1-3.

Tabela 1

Q_{nom}	Q_{dep}	Q_p	θ
0	0	113,5	1
10	63,7	78,7	0,69
10	60,8	83,7	0,74
20	135,3	83,3	0,73
20	124,5	83,4	0,73
30	177,2	49,8	0,44
40	302,8	33,5	0,29
50	278,6	50,3	0,44
60	350	37,9	0,33
60	338,2	28,6	0,25
80	453,4	14,7	0,13
100	615,8	16,1	0,14
120	711,8	11,2	0,10

Tabela 2

Q_{nom}	Q_{dep}	Q_p	θ
0	0	113,5	1
10	62,8	65,7	0,58
10	68,5	82,3	0,72
20	123,2	66,5	0,58
20	129,1	55,0	0,48
30	182,8	63,8	0,56
40	239,4	34,6	0,30
40	239,1	55,6	0,49
50	301,4	21,1	0,18
60	350,6	43,5	0,38
60	353,7	26,7	0,23
80	480,3	18,7	0,16
100	592,9	9,4	0,08
120	716,7	8,0	0,07

Tabela 1. Valores de cargas nominal, densidade de carga de deposição, de passivação e de porosidade. Potencial de deposição de -835 mv. Carga nominal Q_{nom} (mC), Densidade de carga de deposição Q_{dep} (mC/cm²). Densidade de carga de passivação Q_p (mC/cm²), e porosidade θ .

Tabela 2. Valores de cargas nominal, densidade de carga de deposição, de passivação e de porosidade. Potencial de deposição de -865 mv. Carga nominal (mC), Densidade de carga de deposição Q_{dep} (mC/cm²). Densidade de carga de passivação Q_p (mC/cm²), e porosidade θ .

Tabela 3. Valores de cargas nominal, densidade de carga de deposição, de passivação e de porosidade. Potencial de deposição de -895 mv. Carga nominal (mC), Densidade de carga de deposição Q_{dep} (mC/cm²). Densidade de carga de passivação Q_p (mC/cm²), e porosidade θ .

Tabela 3

Q_{nom}	Q_{dep}	Q_p	θ
0	0	113,6	1
10	62,8	94,4	0,83
10	66,9	81,8	0,72
20	121,3	68,6	0,60
20	125,2	73,8	0,65
30	184,1	53,3	0,47
40	243,6	46,1	0,40
50	304,0	20,6	0,18
60	359,2	20,0	0,18
60	358,2	20,5	0,18
80	464,4	9,1	0,08
100	591,1	10,3	0,09
120	707,5	9,6	0,08

Os valores de Q_p foram obtidos a partir do cálculo das áreas correspondentes ao processo de dissolução e passivação do cobre observado nos voltamogramas apresentados nas Figs. 3-5.

Observa-se, nestas figuras, que há um deslocamento do potencial de início do processo de passivação do cobre para valores mais catódicos, isto é, de -320 mV para -280 mV, quando há depósito de níquel sobre o cobre. Isto deve-se, provavelmente, a algum efeito sinérgico que o níquel causa sobre o cobre.

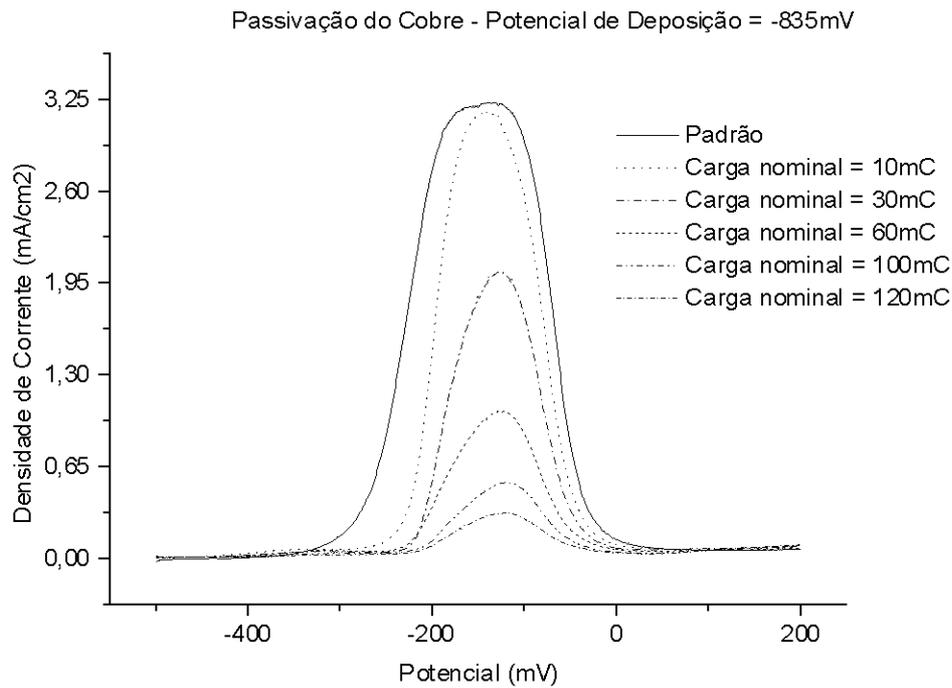


Figura 3. Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel. Potencial de deposição -835 mV.

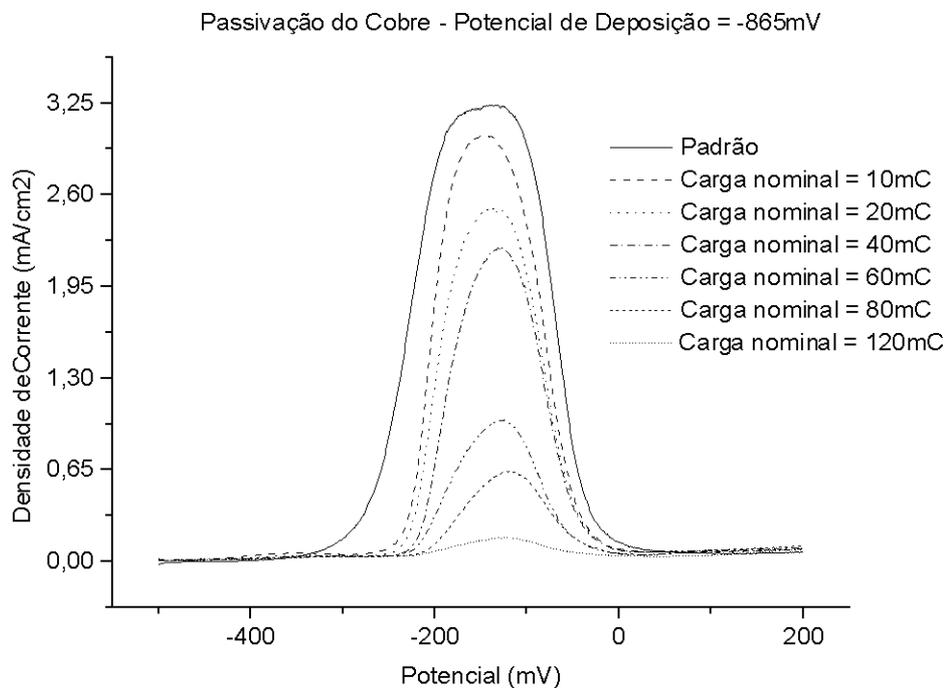


Figura 4. Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel. Potencial de deposição -865 mV.

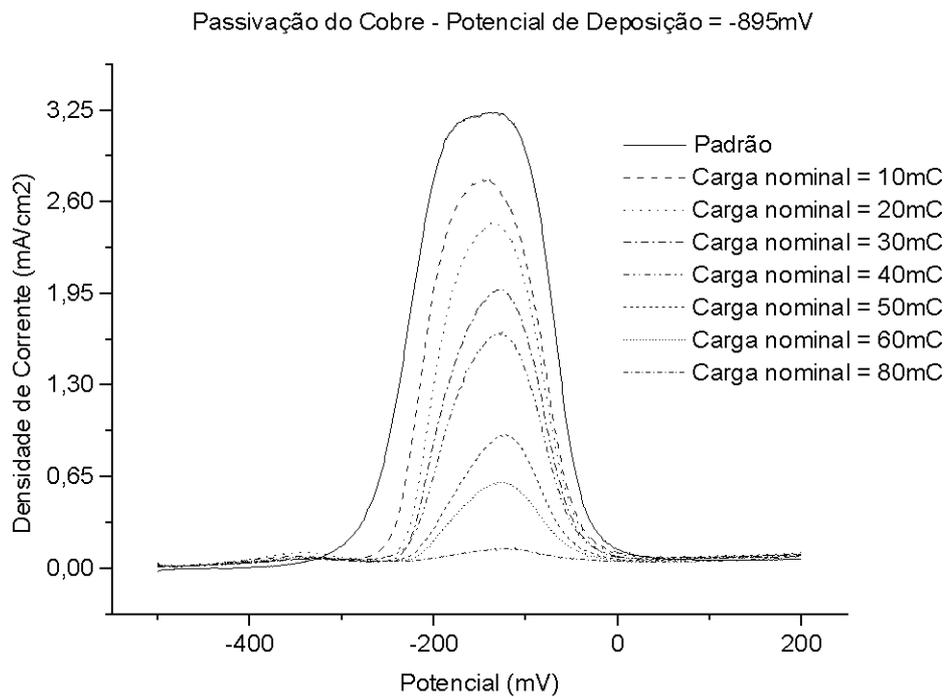


Figura 5. Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel. Potencial de deposição -895 mV.

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 1-3 e aplicando-se a equação da porosidade obtém-se uma curva que relaciona a densidade de carga depositada de níquel com a porosidade, conforme apresentada na Fig. 6.

Através do tratamento dos dados obtém-se três expressões exponenciais que relacionam o índice de porosidade em fração, θ , à densidade de carga de deposição, Q_{dep} em mC/cm^2 . Sendo:

$$\text{Potencial de deposição} = -835mV \quad \theta = \exp\left(\frac{-Q_{dep}}{293,6}\right)$$

$$\text{Potencial de deposição} = -865mV \quad \theta = \exp\left(\frac{-Q_{dep}}{249,2}\right)$$

$$\text{Potencial de deposição} = -895mV \quad \theta = \exp\left(\frac{-Q_{dep}}{228}\right)$$

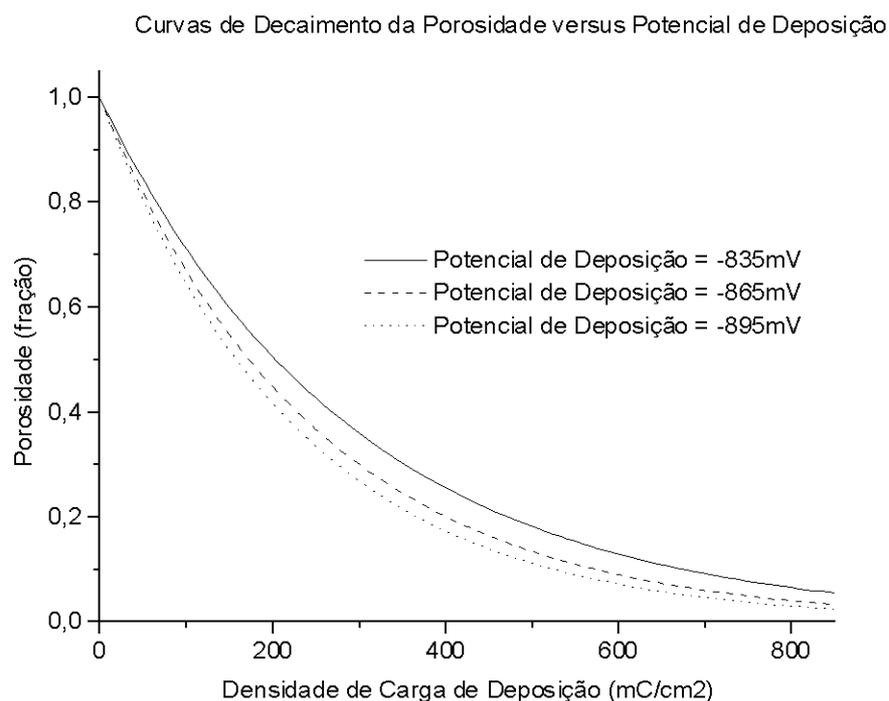


Figura 6. Densidade de carga de deposição contra a porosidade.

Outro fato que pode ser observado é que a porosidade, quando calculada pela equação obtida a partir dos dados experimentais (Eq. 2), tende a zero para densidades de carga maiores que 800 mC/cm². Este fato, entretanto, não foi observado experimentalmente pois, mesmo aumentando a espessura do depósito (pelo aumento de densidade de carga de deposição), observou-se um densidade de carga de passivação residual indicando a existência de porosidade. Isto indica que, experimentalmente, a curva de decaimento da porosidade segue uma assíntota, aproximando-se de zero (depósito compacto), mas não alcançando-o. Esta porosidade pode estar relacionada à formação de depósitos com trincas ou a poros provocados por inclusão de impurezas no depósito e é detectada devido à alta sensibilidade da técnica utilizada.

Observa-se, entretanto, que, para uma mesma densidade de carga de deposição, o revestimento obtido a potencial mais negativo apresenta menor porosidade. Esta menor porosidade deve estar associada à maior densidade de corrente aplicada que favorece uma maior taxa de nucleação e, conseqüentemente, um revestimento com menor nível de tensões.

CONCLUSÃO

A técnica utilizada, para medida da porosidade de revestimento, apresentou alta sensibilidade permitindo uma avaliação mais precisa da porosidade. Esta técnica 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. Também é possível se verificar que depósitos obtidos a maiores densidades de corrente apresentam menor porosidade nível de tensões.

A relação exponencial entre a porosidade efetiva obtida e o tempo, corresponde ao previsto para o caso em que o recobrimento ocorre de forma independente de processos de nucleação [13], isto é :

$$\theta = \exp(-Kt)$$

REFERÊNCIAS

- 1- Hoar, T.P., J. Electrodepositors'Tech. Soc. 14, 33 (1938)
- 2- Morrissey, R.J., J. Electrochem. Soc., 117, 742 (1970)
- 3- Evans, U.R. e Shome, S.C. J. Electrodepositors'Tech. Soc. 26, 137 (1950)
- 4- Evans, U.R. e Shome, S.C. J. Electrodepositors'Tech. Soc. 27, 45 (1951)
- 5- Evans, U.R. e Shome, S.C. J. Electrodepositors'Tech. Soc. 27, 65 (1951)
- 6- Freitag, W.O., J. Electrochem. Soc., 117, 1239 (1970)
- 7- Hannula, Simo-Pekka et alli, Metal Finishing, Junho, 89 (1989)
- 8- Clarke, M. e Chakrabarty, A.M., Trans. Inst. Met. Finish., 48, 99 (1970)
- 9- Roos, J.R., Celis, J.P., Fan, Chonglun, J. Electrochem. Soc., 137, 1096 (1990)
- 10- Carlos, I.A., Tese de Doutorado, São Carlos, USP- IFQSC, DQFM (1990).
- 11- Ponte, H.A., Tese de Doutorado, São Carlos, UFSCar-DEMA (1994).
- 12- Ponte, H.A. e Maul, A.M., In CDRom do Interfinish, SP-SP (1997). Doc.42.
- 13- Evans, U.R., Trans. Faraday Soc.. 41, 365 (1945)