Análise da Influência das Condições de Eletrodeposição na Porosidade de Revestimentos de Níquel Sobre Cobre

Haroldo de Araújo Ponte [1]
Ana Carolina Tedeschi Gomes [2]
Alexandre Michel Maul [3]

RESUMO

Buscando uma melhor compreensão da influência de parâmetros de eletrodeposição na continuidade de revestimentos, aplicou-se uma técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica - DAV para a caracterização de poros e trincas do depósito, θ . Esta técnica está baseada na comparação entre as densidades de carga de passivação do substrato isento de revestimento e com revestimento. O sistema utilizado foi o níquel/cobre e os revestimentos foram obtidos utilizando banho de níquel tipo Watts sob condições galvanostáticas. Analisando a variação de θ com a densidade de carga fornecida (d_q) observa-se que, com o aumento da densidade de corrente, há um decaimento mais acentuado da curva até um mínimo para uma densidade de carga de 1200 mC/cm^2. Esta variação no valor das descontinuidades do revestimento com a densidade de carga de deposição indica que, para pequenas espessuras, as descontinuidades podem estar sendo causadas por falta de revestimento. Já para maiores espessuras, pode estar havendo uma significativa influência das tensões internas, que geram desagregação do revestimento e/ou trincas.

Palavras-Chaves : 1) Porosidade de revestimentos, 2) trincas de revestimentos, 3) Descontinuidades de revestimentos

(1) hponte@engquim.ufpr.br - Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19011, 81531-990, Curitiba - PR, Brasil. Grupo de Eletroquímica Aplicada - GEP
(2) ana@engquim.ufpr.br
(3) ammaul@engquim.ufpr.br

INTRODUÇÃO

Um metal eletrodepositado normalmente está submetido a forças de tração ou de compressão. Isto ocorre devido ao desajuste entre os parâmetros de rede da estrutura do material eletrodepositado em relação ao do substrato. O dimensionamento do valor desta força tem apresentado considerável interesse industrialmente uma vez que esta pode causar o surgimento de trincas ou desagregação do revestimento com conseqüências negativas para as propriedades do revestimento produzido [1-3]

Um dos principais efeitos de condições de eletrodeposição de alta densidade de corrente é a obtenção de revestimentos com estruturas características de dendritas ou pulverulenta. Esta morfologia está associada ao processo de eletrocristalização e a interações entre substrato e revestimento que, para o caso do sistema cobre/níquel, não apresentam efeitos significativos devido à proximidade entre seus parâmetros de rede e mesma estrutura cristalina (CFC).

A principal causa de descontinuidades no sistema em estudo (Cu/Ni) torna-se, portanto, falhas de revestimento (porosidade) ou sua desagregação. Estas descontinuidades podem ser quantificadas através da utilização de técnicas eletroquímicas que medem porosidade tornando possível uma correlação entre tensão e descontinuidade (porosidade) [4-6].

O objetivo deste trabalho é o de relacionar condições de eletrodeposição, de baixa e alta densidade de corrente, relativas à densidade de corrente limite do processo, bem como de densidade de carga (espessura) à morfologia e à descontinuidades dos eletrodepósitos. Para tanto será utilizada técnica eletroquímica de voltametria anódica para avaliação das descontinuidades.

EXPERIMENTAL

A técnica eletroquímica utilizada no desenvolvimento deste trabalho foi de voltametria anódica, a qual consiste na polarização anódica do sistema substrato /revestimento e na medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato.

Para a aplicabilidade desta técnica é necessário que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação, que o substrato passive quando polarizado anodicamente e que o revestimento permaneça inerte ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que ocorre a passivação do substrato [4,6-8].

Neste trabalho foi selecionado o revestimento de níquel sobre cobre. Os eletrodos de níquel e de cobre utilizados na definição das condições iniciais apresentavam grau de pureza de 99,9 %. O eletrodo de trabalho de níquel consistia de um pequeno cilindro de níquel embutido com resina de base epóxi, tipo Araldite™ em um tubo de vidro Pirex™ e soldado a um fio de cobre, o qual servia de contato elétrico. O eletrodo de cobre foi construído utilizando o mesmo procedimento que o do níquel. A área do eletrodo de níquel exposta ao eletrólito foi de 0,226 cm^2 e do eletrodo de cobre foi de 0,156 cm^2. O contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina de 1 mm de diâmetro na forma de uma espiral e como eletrodos de referência foram construídos eletrodos de

$Pt/Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{(sat)}$, com um potencial de +241,5 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Os equipamentos utilizados para a execução deste trabalho foram um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273, acoplado a um computador com o programa M 270.

A eletrodeposição do níquel foi feita de forma galvanostática com 3 densidades de correntes distintas (1, 3 e 6 A/dm^2) e 5 intervalos de tempo (10, 20, 30, 40 e 50 s) para cada densidade utilizada. O eletrólito utilizado para a deposição de níquel foi um banho tipo Watts sem aditivos orgânicos composto por sulfato de níquel ($NiSO_4.6\ H_2O$) 0,91 M, cloreto de níquel ($NiCl_2.6\ H_2O$) 0,19 M e ácido bórico (H_3BO_3) 0,48 M. O eletrólito utilizado para o processo de polarização anódica voltamétrica foi uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) 0,5 M. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e a solução mantida à temperatura ambiente (25 °C ± 3 °C). A água utilizada para a preparação de soluções, lavagem de material, lavagem do eletrodo e durante todo o experimento foi água destilada. Para a preparação do eletrodo foram utilizadas lixa com gramatura 600. A velocidade de varredura utilizada na dissolução anódica foi de 10 mV/s.

A comparação entre as densidades de carga de passivação do substrato isenta de eletrodepósito (densidade de carga padrão de passivação) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido fornece a porosidade, conforme a expressão:

$$\theta_i = (Q_{pass} - (1 - \theta_{i-1})Q_{rev}) / Q^0_{pass}) * 100 \quad (1)$$

Onde:

θ_i = porosidade na i-ésima iteração;

θ_{i-1} = porosidade na iteração anterior;

Q_{ver} = carga de dossolução/passivação do revestimento puro;

Q^0_{pass} = carga de dissolução/passivação do substrato isento de revestimento;

Q_{pass} = carga de dissolução/passivação do substrato revestido;

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para análise da porosidade (Eq.1) foi necessário, inicialmente, fazer um estudo do comportamento voltamétrico do níquel e do cobre na solução de dissolução para verificar as regiões de reação anódica. Como comentado, a condição necessária é que o substrato seja passivado e que o revestimento se mantenha inerte durante o processo de passivação do substrato.

Para o eletrodo de cobre (Fig.1), sem o revestimento de níquel, verifica-se que o início do processo de passivação ocorre num potencial de aproximadamente –0,43 V. O pico do processo está em cerca de –0,25 V, o que corresponde a uma densidade de corrente perto de 3400 $\mu A/cm^2$. Já para o caso do níquel (Fig.2), observa-se um início de reação anódica num potencial em torno de –0,50 V, porem, a densidade de carga envolvida neste processo inicial de dissolução do níquel é de 25 $\mu A/cm^2$. Desta forma, será considerada desprezível a influência da reação de dissolução do níquel. O potencial em que começa a haver reação de dissolução significativa é de cerca de + 0,15 V.

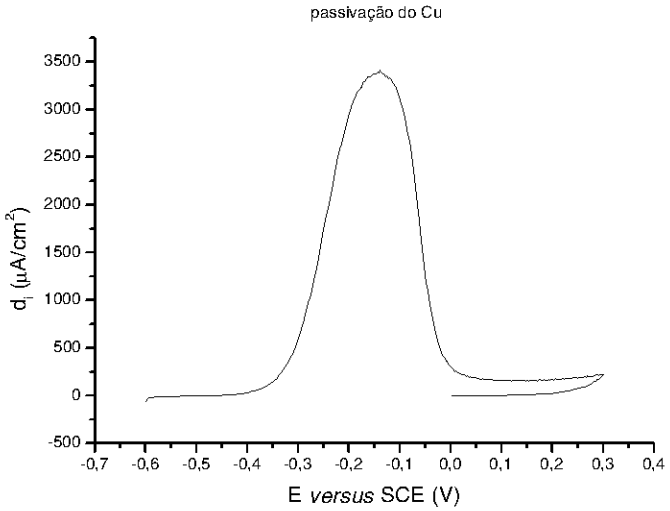

Figura – 1. Voltamograma: eletrodo de cobre – Na_2SO_3, Velocidade de varredura de 10 mV/s.

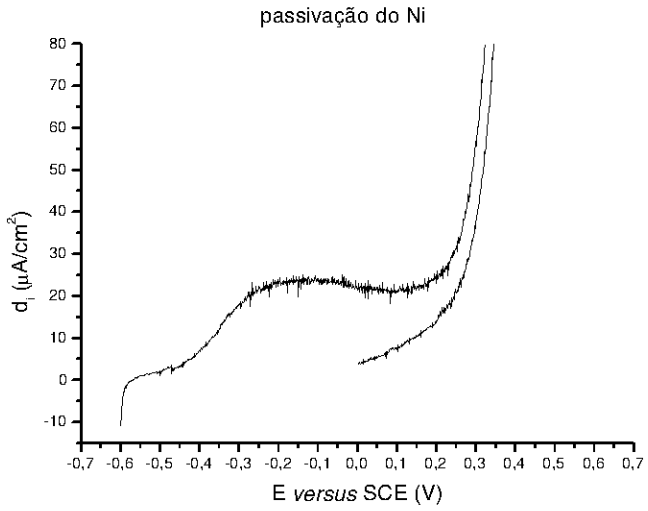

Figura – 2. Voltamograma: eletrodo de níquel – Na_2SO_3, Velocidade de varredura de 10 mV/s.

O depósito de níquel sobre o eletrodo de cobre foi realizado nas condições especificadas e cada condição foi repetida 3 vezes de modo a garantir a precisão dos resultados.

Um voltamograma típico para o processo de dissolução dos sistemas Ni/Cu, está apresentado na Fig.3 onde se observa a variação da densidade de carga envolvida no processo de passivação do cobre com a densidade de carga de deposição.

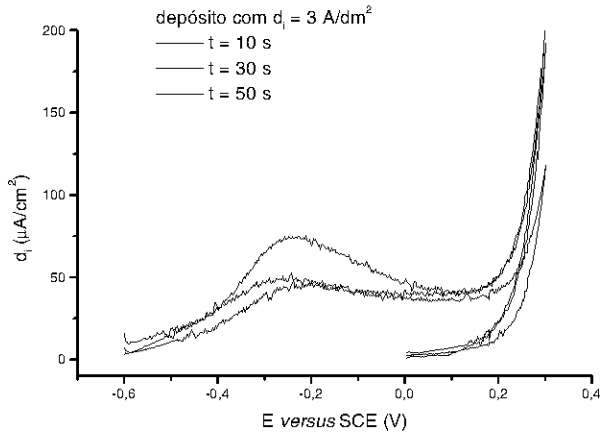

Figura – 3. Voltamograma: sistema Ni/Cu – Na_2SO_3, Velocidade de varredura de 10 mV/s.

Para a análise das descontinuidades do revestimento, foi feito o cálculo da área da curva até o ponto de pico obtendo-se a densidade de carga, q, correspondente à metade processo de passivação. A porosidade do depósito (θ) foi obtida pela aplicação da Eq.(1). O gráfico abaixo representa a variação da porosidade em relação ao tempo de deposição (densidade de carga), para cada densidade de corrente aplicada.

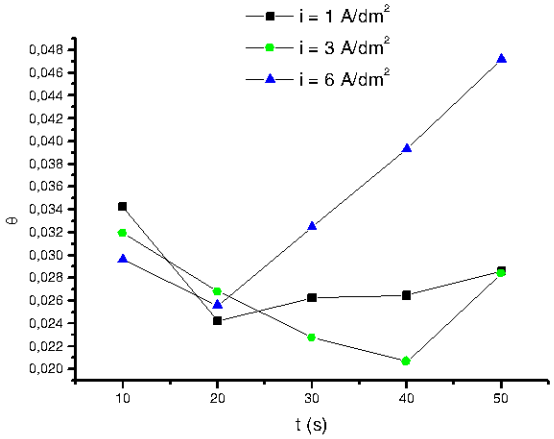

Figura – 4: variação da porosidade em relação ao tempo de depósito

Analisando as curvas, percebe-se que estas possuem um mínimo. Isso significa que, a partir de um certo ponto, a porosidade do revestimento aumentou. Isso pode ser conseqüência de possíveis trincas formadas no revestimento, provenientes das tensões internas.

Para verificar a influência da espessura do revestimento na porosidade, fez-se um gráfico relacionando a variação da porosidade com a densidade de carga utilizada para a deposição (q_d). Os resultados obtidos estão apresentados na Fig.5.

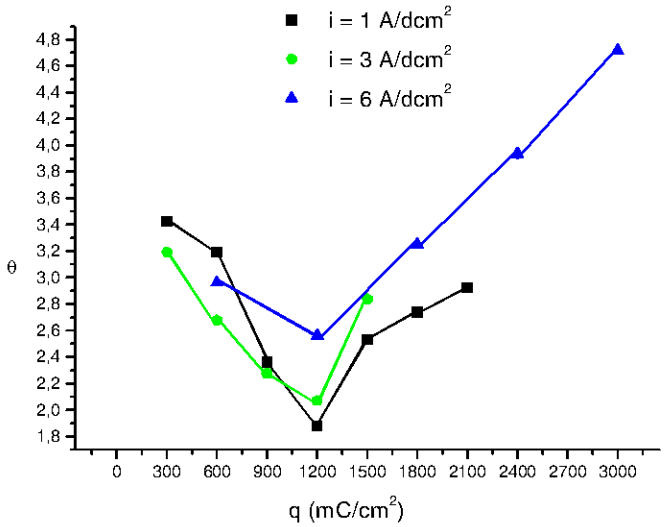

Figura – 5: variação da porosidade em relação a densidade de carga do depósito

O gráfico acima nos mostra que a suposta formação de trincas ocorre quando q_d é maior que 1200 mC/cm^2 para todas as densidades de deposição analisadas. Este resultado indica que há uma correlação entre a espessura do revestimento e níveis de tensões que geram trincas.

CONCLUSÃO

Observa-se que, para o caso estudado, com o aumento da densidade de carga aplicada na deposição, há um decréscimo da porosidade até um valor limite de 1200 mC/cm^2. Esta porosidade é conseqüente de falta de revestimento devido às irregularidades existentes na superfície do substrato e às condições de depósito, assim como ao procedimento utilizado para executá-lo.

Após este valor limite, nota-se que a porosidade do revestimento volta a aumentar. Este comportamento pode estar sendo causado por tensões internas, que geram desagregação do revestimento e/ou trincas.

REFERÊNCIAS

[1] P. Leisner e E.M. Benzon, *Trans. Inst. Metal Finishing*, v. 75, n. 2, p. 88-92. 1997.
[2] I.M. Notter e D.R. Gabe, *Corrosion Science*, v. 34, n. 5, p. 851-870. 1993.
[3] I.M. Notter e D.R. Gabe, *Trans. Inst. Metal Finishig,* v. 68, p. 59-94. 1990.
[4] H.A. Ponte, A.M. Maul, Análise por técnica eletroquímica as porosidade de revestimento sobre superfícies metálicas. *In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*, *COBEM* 1999, Águas de Lindóia.

[5] H.A. Ponte, A.M. Maul, Controle da porosidade de eletrodepósitos de níquel sobre cobre por técnica de dissolução anódica voltamétrica. *In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materias - 13 CBECIMAT*, 1998, Curitiba.
[6] I.A. Carlos São Carlos, 1990. Tese (Doutoramento) - USP-IFQSC, DQFM, Universidade Federal de São Carlos.
[7] H.A. Ponte, *Tese de Doutoramento*, São Carlos, UFSCar-DEMA . 1994.
[8] H.A. Ponte, A.M. Maul, *Interfinish Latino-Americano, EBRATS 97*, São Paulo – SP. 1997.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do CNPq e da CAPES, através da concessão de bolsa de iniciação científica e de mestrado, e aos Departamentos de Física, Química e Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná, os quais disponibilizaram os equipamentos necessários para a execução do projeto. Agradecemos também aos integrantes do Grupo de Eletroquímica Aplicada – GEA, desta mesma universidade, pelo apoio e fornecimento de informações.