

# ANÁLISE QUANTITATIVA DA POROSIDADE DE ELETRODEPÓSITOS POR DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA. I - ELETRODEPÓSITOS DE NÍQUEL SOBRE COBRE.

*Haroldo A. Ponte (Universidade Federal do Paraná - Brasil)\*  
Alexandre M. Maul (Universidade Federal do Paraná - Brasil)*

## RESUMO

O presente trabalho apresenta a aplicação de uma técnica de medida de porosidade de revestimentos sobre substrato metálico que permite uma análise quantitativa e uma previsão da porosidade total do revestimento. 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. Através da aplicação desta técnica observa-se uma relação exponencial entre a densidade de carga de deposição, ou espessura do depósito, e a porosidade de forma a permitir uma previsão da porosidade do revestimento.

## ABSTRACT

The present work shows the application of a technique for porosity quantitative evaluation of electrodeposits on metallic substrates and a prediction of the global electrodeposit porosity. This technique is based in the comparison of the charge density involved in the passivation process of the substrate free of electrodeposit, corresponding to a 100% of porosity, with that of the passivation process of the electrodeposited substrate. Through the application of this technique it is observed an exponential relationship between the charge density of electrodeposition and the porosity that enable to do the control of the electrodeposits porosity level.

## INTRODUÇÃO

Atualmente a porosidade em eletrodepósitos é analisada, de uma maneira geral, qualitativamente por três técnicas: Teste com Ferrocianeto, Teste Eletrográfico e Teste com Água Quente.

Na primeira técnica a amostra é mantida, por algum tempo, em contato com um papel filtro embebido em cloreto de sódio que em seguida é posto numa solução de ferrocianeto de potássio indicando, através de pontos com coloração azul, os poros. Este teste é mais adequado para a análise de porosidade de filmes de níquel sobre aço.

Na segunda técnica, se tem o mesmo procedimento que na primeira sendo que no início se aplica uma densidade de corrente entre a amostra e uma placa de alumínio que pressiona o papel filtro embebido em cloreto de sódio contra a amostra. esta densidade de corrente aplicada acelera o processo e dá maior sensibilidade ao teste para poros de menor dimensão. De uma maneira geral apenas 50% dos poros são detectados por estas técnicas [1,2].

Na terceira técnica, a amostra é atacada por água aquecida a 80oC com aeração forçada, por até 6 horas e em seguida deixada secar. Os poros são observados como pontos de corrosão.

Entretanto estas técnicas não são sensíveis a poros de pequenas dimensões impossibilitando a detecção de pequenas trincas no revestimento bem como a porosidade

interna dos revestimentos. Uma técnica alternativa para o estudo da porosidade de filmes esta baseada em medidas eletroquímicas que podem ser divididas em tres categorias : medidas de potencial de circuito aberto [3], medidas de corrente anódica [4,5,6] e medidas de resistência de polarização [6]. Outra técnica eletroquímica que pode ser utilizada é a medida da carga envolvida no processo de passivação do substrato, através dos poros do revestimento. Esta técnica, entretanto, tem que levar em consideração os diversos mecanismos envolvidos nos processos de dissolução e passivação, Isto é, mecanismo formação de filmes de óxido [7-14] ou de de adsorção [7, 15-17].

O primeiro deles sugere que a passivação é devida à formação, na interface metal/solução, de um filme tridimensional de óxido com uma composição química bem definida que retarda a dissolução do metal [8-14]; a segunda sugere que a passivação é devida à formação de camadas monomoleculares desordenadas de íons ou átomos, que podem ser oxigênio ou compostos contendo oxigênio na superfície do metal [15-17]. Hoje sabe-se que a primeira teoria aplica-se a metais ativos (que em certos meios se corroem) e a segunda se aplica aos metais nobres, de difícil corrosão, e em regiões de baixos potenciais de oxidação.

Para a execução deste trabalho considerou-se um sistema em que o processo de passivação ocorria por formação de óxido, por mecanismo de estado sólido, e que eram contínuos e de espessura constante. Esta consideração, entretanto, pode acarretar um erro na medida final da porosidade uma vez que os filmes passivantes podem ser descontínuos e com espessura variável.

Como discutido no item anterior, o conhecimento dos mecanismos envolvidos nos processos de passivação dos metais é de fundamental importância para uma melhor avaliação da medida obtida de porosidade de filmes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia a ser utilizada consiste, basicamente, na comparação entre as densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato isento de eletrodepósito,  $Q_p^o$  e aquela envolvida na passivação do substrato recoberto por um filme eletrodepositado,  $Q_p$ . Desta forma a porosidade,  $\theta$ , será dada pela expressão:

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

(1)

onde os valores de  $Q_p^o$  e  $Q_p$  são obtidos através de dissolução anódica voltamétrica, da amostra, num eletrólito que passive o substrato e que seja inerte ao eletrodepósito, pelo menos na faixa de potencial de passivação do substrato [18,19].

O sistema eleito para estudo foi o de eletrodeposição potencioestática de níquel sobre substratos de cobre com grau de pureza de 99,9%. O eletrólito utilizado para a deposição de níquel foi um banho de Watts sem aditivos orgânicos. O eletrólito utilizado para o processo de dissolução 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 26 °C através do uso de cela com camisa termostaticada. Os potenciais estão com relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e os equipamentos utilizados foram um potencioestato/galvanostato PAR 273 acoplado a um registrador X, Y1, Y2, t.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira etapa deste trabalho foi um estudo das condições de deposição. Para tanto foi feito um estudo voltamétrico do cobre no banho de Watts e do cobre e níquel numa

solução de branco composta por  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,48 M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M e NaCl 1 M com mesma força iônica e pH (vide Figuras 1,2,3).

Na Figura.1, onde se tem o voltamograma para a reação de deposição de níquel sobre cobre, observa-se um primeiro pico, num potencial em torno de -150 mV, correspondente à reação de redução de óxido de cobre na superfície do eletrodo. Este mesmo pico também pode ser observado no voltamograma do cobre na solução de branco (Figura.2). A reação de deposição de níquel tem início num potencial em torno de -900 mV.

Nas Figuras 2 e 3 pode ser observado que a reação de redução do hidrogênio sobre o eletrodo de cobre tem início num potencial em torno de -1.100 mV e que sobre o eletrodo de níquel esta reação tem início num potencial em torno de -900 mV. Portanto conclui-se que durante o processo de deposição de níquel sempre estará ocorrendo reação de redução de hidrogênio.

A partir deste resultado, elegeu-se um potencial de -950 mV para o processo de deposição de níquel, a fim de se evitar um maior efeito da reação paralela de redução de hidrogênio .

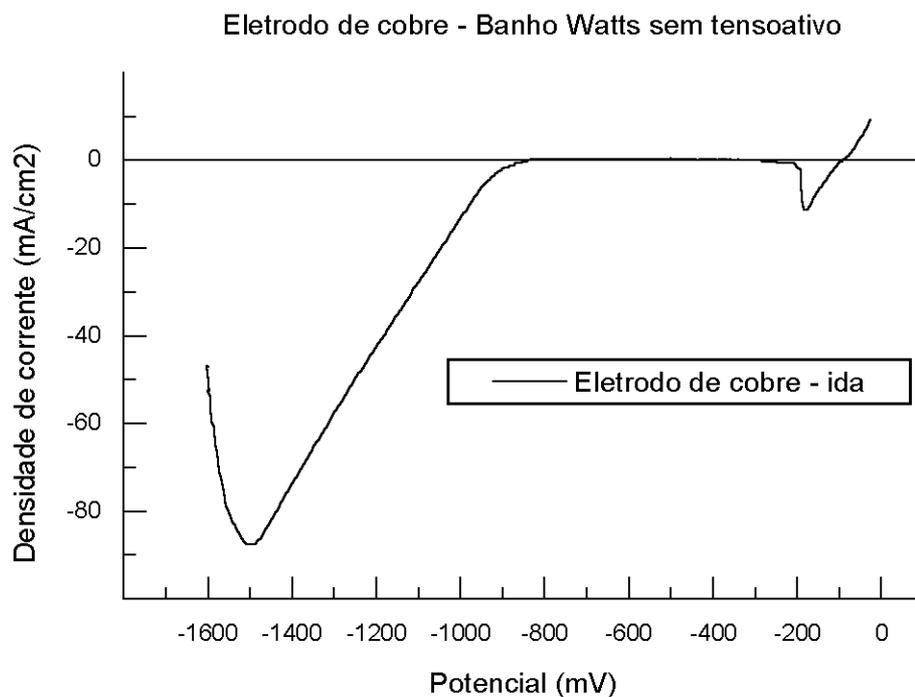


Figura 1. Voltamograma do cobre na solução de Watts sem tensoativo

Eletrodo de cobre - Ácido bórico, ácido sulfúrico e cloreto de sódio

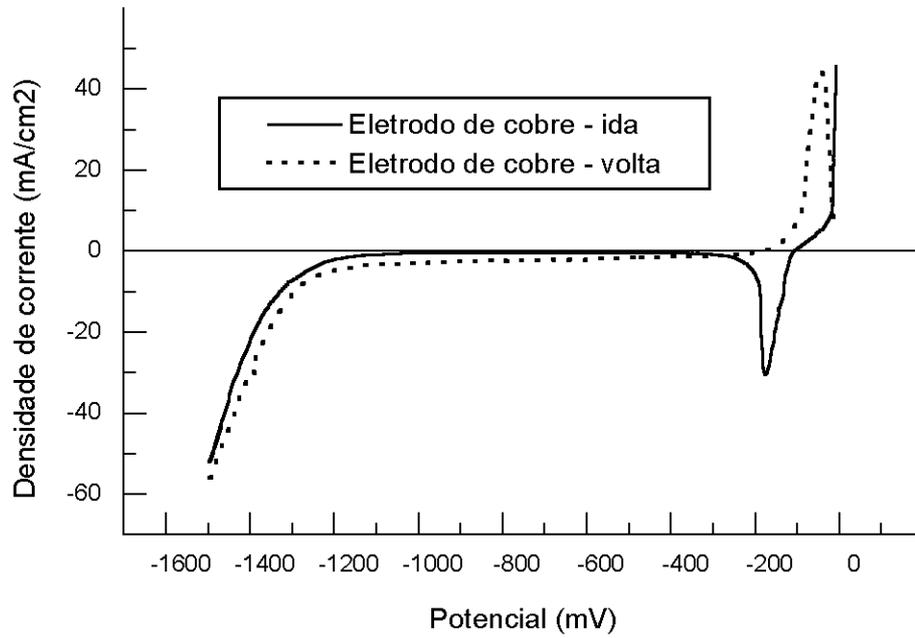


Figura 2. Voltamograma do cobre:  $H_3BO_3$ ,  $H_2SO_4$ , NaCl

Eletrodo de níquel - Ácido bórico, ácido sulfúrico e cloreto de sódio

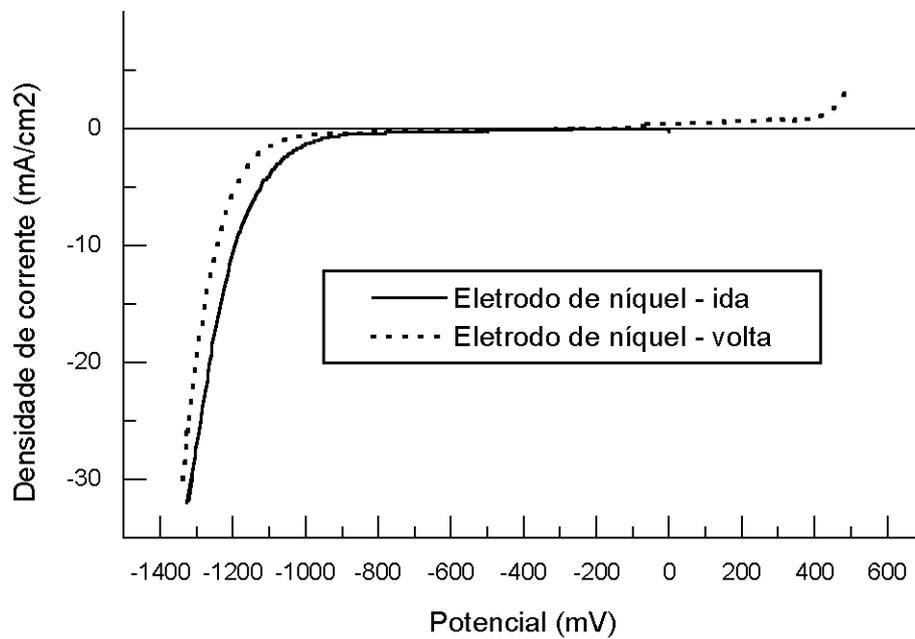


Figura 3. Voltamograma do níquel -  $H_3BO_3$ ,  $H_2SO_4$ , NaCl

Numa segunda etapa foi feito um estudo das condições para a determinação das densidades de cargas envolvidas no processo de passivação do substrato. A condição necessária era que o revestimento de níquel se mantivesse inerte à solução, na região de potencial de interesse, e que o processo de passivação ocorresse sobre o substrato de cobre pelo mecanismo de formação de filme de óxido (que deveria ser contínuo).

Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados na Figura 4 e indicam que na faixa de potenciais em que ocorre o processo de passivação do cobre, isto é, de  $-400$  mV a  $0$  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 determinada a solução de passivação e a faixa de potenciais em que a passivação ocorre, procedeu-se a determinação da densidade de carga padrão de passivação  $Q_p^o$ , ou seja, a densidade de carga necessária para passivar o eletrodo de cobre sem nenhum depósito, equivalendo a um depósito com porosidade unitária. O valor da densidade de carga padrão obtido, correspondente à área de reação de passivação do cobre, apresentada na Figura 4, foi de  $487,56$  mC/cm<sup>2</sup>. Este alto valor de densidade de carga é um indicativo de que o processo ocorre por formação de filme de óxido e não por adsorção, como considerado previamente. Também tem-se que levar em consideração que esta densidade de carga está relacionada à área geométrica do eletrodo e não à área real.

Uma vez conhecida a densidade de carga padrão, iniciou-se a etapa de determinação da porosidade de eletrodepósitos obtidos a diferentes densidades de carga de deposição  $Q_p$ . Foi estabelecida a obtenção de vários depósitos com densidade de carga nominal de deposição variando de  $10$  até  $130$  mC/cm<sup>2</sup>, em intervalos de  $10$  mC/cm<sup>2</sup>.

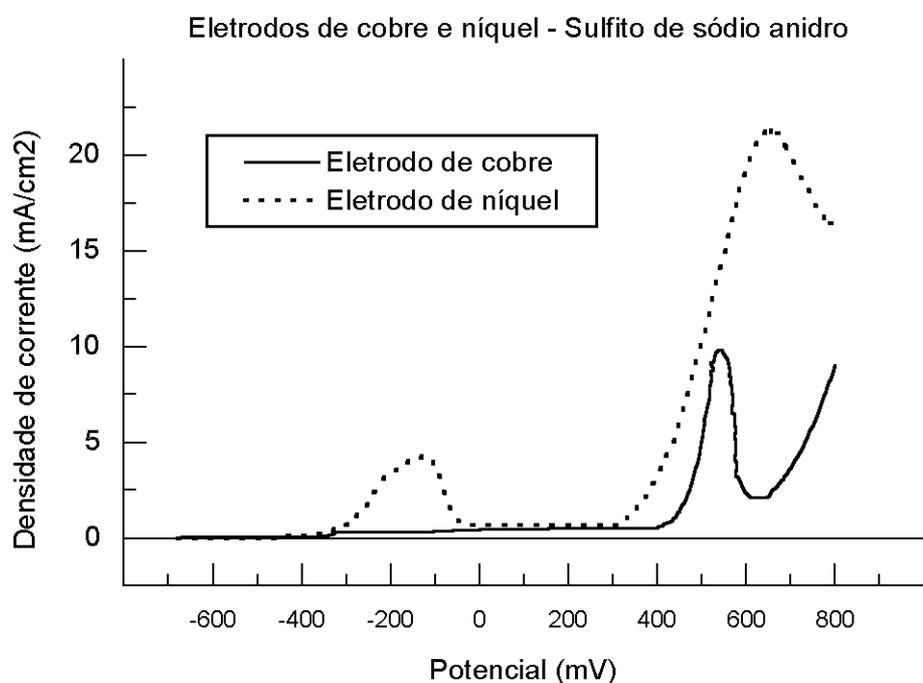


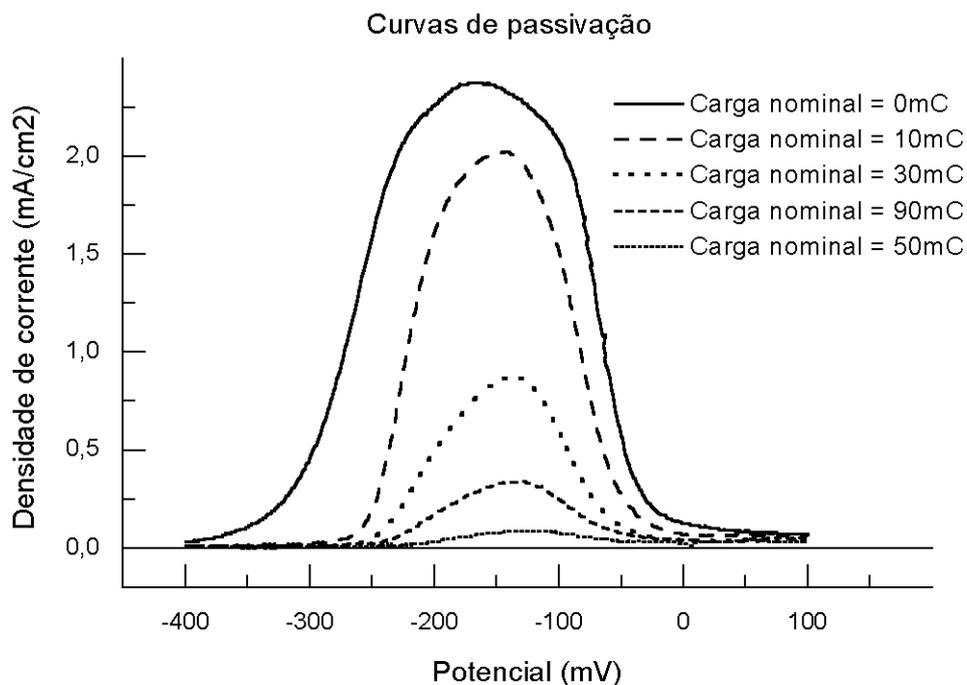
Figura.4. Voltamograma : eletrodos de cobre e de níquel - Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,5 M. Eletrodo de cobre (.....), eletrodo de níquel (\_\_\_\_\_)

Os resultados obtidos para as densidades de carga de passivação  $Q_p$  em relação às de deposição estão apresentadas na tabela abaixo.

**Tabela 1. Valores de densidade de carga de deposição e de passivação**

Carga nominal (mC)	Densidade de carga de deposição (mC/cm <sup>2</sup> )	Densidade de carga de passivação (mC/cm <sup>2</sup> )
10	-48,229	291,692
20	-126,639	201,798
30	-143,114	110,373
40	-189,932	72,626
50	-237,735	49,727
60	-283,968	45,843
70	-347,444	31,791
80	-372,483	20,169
90	-532,103	16,677
100	-482,166	30,822
130	-619,937	30,582

Estes resultados foram obtidos a partir do cálculo das áreas correspondentes ao processo de passivação observado nos voltamogramas como os apresentados na Figura.5. Observa-se nesta figura que há um deslocamento do potencial de início do processo de passivação, para valores mais catódicos, isto é, de -400mV para -250mV, quando há depósito de níquel. Isto deve-se, provavelmente, ao efeito sinérgico que o níquel causa sobre o cobre.

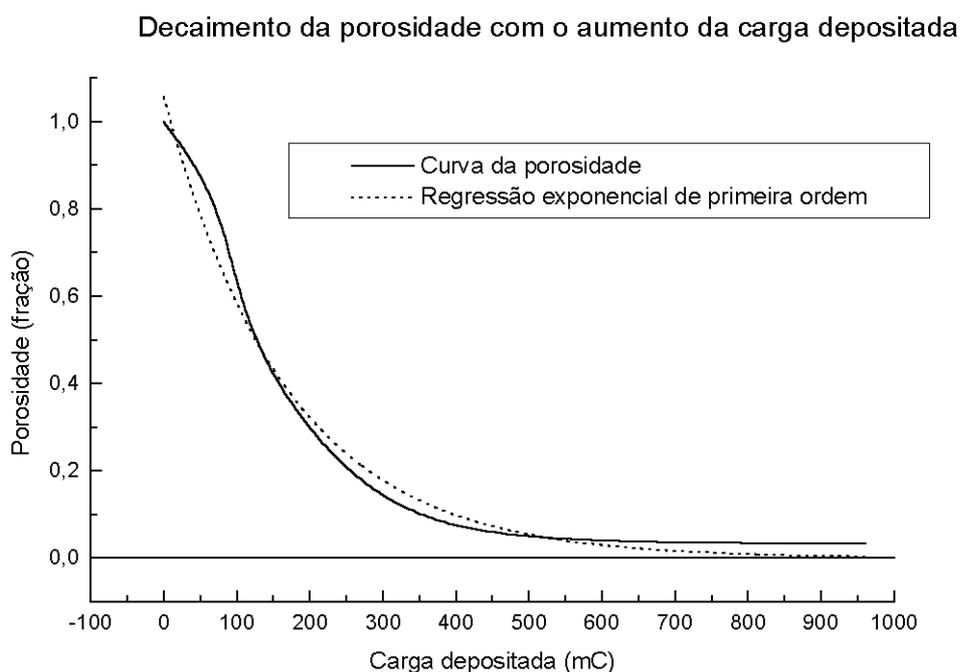


**Figura 5.** Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 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 Figura 6.

Atraves o tratamento dos dados obtém-se uma expressão exponencial que relaciona o índice de porosidade em fração,  $\theta$ , à densidade de carga de deposição,  $Q_{dep}$  em  $mC/cm^2$ .

$$\theta = \exp\left(-\frac{Q_{dep}}{168}\right) \quad (2)$$



**Figura 6.** Densidade de carga de deposição vesus 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  $800 mC/cm^2$ . 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 assintota, 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.

## 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 exponencial entre a densidade de carga de deposição e a fração de porosidade.

## REFERÊNCIAS

- 1 - N.V. PARTHASARADHY, Practical Electroplating Handbook, Prentice Hall, New Jersey, (1989) pp.298-299.
- 2 - F. LOWENHEIM, Modern Electroplating, John Wiley & Sons (1974) pp. 1-63.
- 3 - R.J. MORRISSEY, J. Electrochem. Soc., 117, 742 (1970)
- 4 - W.O. FREITAG, J. Electrochem. Soc., 117, 1239 (1970)
- 5 - Simo-Pekka, HANNULA et alli, Metal Finishing, Junho, 89 (1989)
- 6 - J.R. ROOS, J.P. CELIS, E FAN CHONGLUN, J. Electrochem. Soc., 137, 1096 (1990)
- 7 - H.H. UHLIG, In- Passivity of Metals (R.P. FRANKENTHAL & J. KRUGGER, eds) New York, Princeton, (1979) pp. 1-28.
- 8 - N. BOCCHI, Tese de Doutorado. São Carlos, USP, IFQSC, DQFM, (1986).
- 9 - FLEISCHMANN & H.R. THIRSK, J. Electrochem. Soc., 110, 688 (1963)
- 10 - N. NAGAYAMA & M. COHEN. J.Electrochem. Soc., 109, 781 (1962)
- 11 - N. NAGAYAMA & M. COHEN. J.Electrochem. Soc., 110, 670 (1963)
- 12 - J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY & B. RAO, J.Electrochem. Soc., 113, 1133 (1966)
- 13 - U.R. EVANS, Z. Electrochem., 62, 619 (1958)
- 14 - W.J. MÜLLER, Trans. Faraday Soc., 27, 737 (1931)
- 15 - Ya.M. KOLOTYRKIN, Z. Electrochem. 62, 664 (1958)
- 16 - H.H. UHLIG. Z. Electrochem. 62, 626 (1958)
- 17 - H.H. UHLIG. Corrosion y Control de Corrosion. Bilbao, Urno, (1975) pp.79-82.
- 18 - I.A. CARLOS, Tese de Doutorado, São Carlos, USP- IFQSC, DQFM (1990).
- 19 - H.A. PONTE, Tese de Doutorado, São Calrlos, UFSCar-DEMA (1994).