

Haroldo de Araújo Ponte<sup>(1)</sup>, Ana Carolina Tedeschi Gomes<sup>(2)</sup>, Alexandre Michel Maul<sup>(3)</sup>

(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

## 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,  $q$ . 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  $q$  com a densidade de carga fornecida ( $d_c$ ) 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<sup>2</sup>. 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.

## 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 com conseqüências negativas para as propriedades do revestimento produzido.

Em eletrodepósitos muito finos, estas tensões de compressão e tração causam a ruptura dos revestimentos na forma de trincas que podem ser consideradas como poros passantes. Estes poros podem ser quantificados através da utilização de técnicas eletroquímicas. Devido à relação entre as tensões e a porosidade conseqüente, tem se tornado possível uma correlação entre estes parâmetros [1, 2].

O objetivo desta pesquisa é diferenciar a possível influência dos poros e das trincas na descontinuidade do depósito.

## EXPERIMENTAL

Sistema analisado: Cu/Ni

Área do eletrodo de cobre: 0,156 cm<sup>2</sup>

Área do eletrodo de níquel: 0,226 cm<sup>2</sup>

Banho para deposição: Banho Watts sem aditivos

NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 240 g

NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 45 g

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 30 g

Solução de passivação: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 50 g/l

Técnica de deposição: Galvanostática

Aparelhagem: Potenciostato/galvanostato PAR 273 A e seu respectivo software M270

## TÉCNICA DE ANÁLISE

O depósito de níquel sobre o eletrodo de cobre foi realizado no modo galvanostático do equipamento PAR 270 em três densidades de corrente diferentes (1, 3, 6 A/dm<sup>2</sup>) e em tempos distintos. Cada sistema Cu/Ni sofreu uma dissolução, no modo potenciodinâmico, fornecendo um gráfico de densidade de corrente,  $i$ , versus potencial,  $E$ . Para a análise das descontinuidades do revestimento, integrou-se esta curva obtendo-se a densidade de carga,  $q$ , necessária para passivação. A porosidade do depósito é então adquirida pela relação

$$\theta_i = (q_{pass} - (1 - \theta_{i-1})q_{rev}) / q_{pass}^0 * 100$$

onde  $q_{pass}^0$ ,  $q_{pass}$  e  $q_{rev}$  são as densidade de carga necessárias para passivar o eletrodo de cobre sem revestimento, com revestimento de níquel e o eletrodo de níquel puro, respectivamente.  $\theta_i$  é a porosidade na  $i$ ésima iteração e  $\theta_{i-1}$  é a porosidade na iteração anterior.

## RESULTADO

Passivação dos eletrodos de cobre e de níquel:

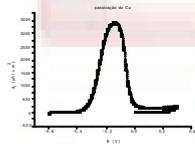


Figura 1 - Passivação do eletrodo de cobre sem revestimento

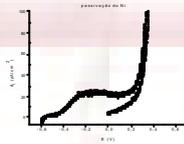


Figura 2 - Passivação do eletrodo de níquel puro

Integração:  
 $i = 1 \rightarrow 229$   
 $x = -0,6 \rightarrow -0,144$   
área ( $q$ ) = 378,07179

Integração:  
 $i = 1 \rightarrow 442$   
 $x = -0,6 \rightarrow -0,159$   
área ( $q$ ) = 4,73045

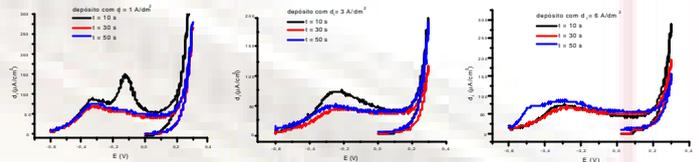


Figura 3 - Voltametrias obtidas no processo de dissolução do sistema Cu/Ni a 1, 3 e 6 A/dm<sup>2</sup>, para tempos de depósito de 10, 20 e 30 segundos.

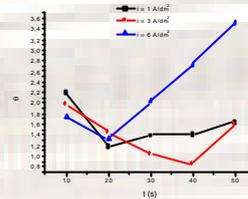


Figura 4 - Comportamento da porosidade em relação ao tempo de depósito

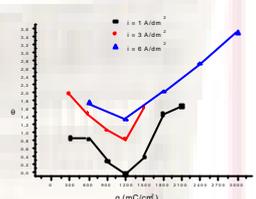


Figura 5 - Comportamento da porosidade em relação à densidade de carga de depósito



Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura para depósito com  $q_{deposito} = 600$  mC/cm<sup>2</sup>

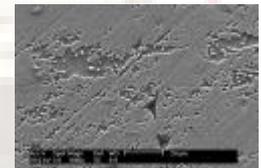


Figura 7 - Microscopia Eletrônica de Varredura para depósito com  $q_{deposito} = 1800$  mC/cm<sup>2</sup>



Figura 8 - Microscopias Eletrônicas de Varredura para depósito com  $q_{deposito} = 1200$  mC/cm<sup>2</sup>

## CONCLUSÃO

Quando aplica-se uma densidade de carga abaixo de 1200 mC/cm<sup>2</sup>, a porosidade é provavelmente proveniente das irregularidades da deposição, como a rugosidade do substrato, a oclusão da solução de depósito e a má distribuição dos núcleos, e decresce com o aumento de  $q$ .

Acima de 1200 mC/cm<sup>2</sup>, a descontinuidade é possivelmente formada por trincas, devido às tensões internas, e cresce com o aumento de  $q$ .

## BIBLIOGRAFIA

[1] H A PONTE, A M MAUL, Análise por técnica eletroquímica as porosidade de revestimento sobre superfícies metálicas. In: XV CONGRESSO BR ASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 1999, Águas de Lindóia.

[2] 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 CEBCIMAT, 1998, Curitiba.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do CNPq, através da concessão de bolsa de iniciação científica, ao programa PRH-ANP pelo fornecimento de equipamentos, 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 e aos integrantes do Grupo de Eletroquímica Aplicada - GEA, desta mesma universidade, pelo apoio e fornecimento de informações.