

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Eletrodeposição de liga de cobre e estanho em substrato de aço-carbono, empregando eletrólito de citrato de sódio**

Rodrigo F. Kubrusly<sup>a</sup>, Lilian F. de Senna<sup>b</sup>, Dalva C.B. do Lago<sup>c</sup>, Aderval S. Luna<sup>d</sup>

### **Abstract**

Metallic alloys based on copper and tin is called bronze. One of the bronze alloys most used in industries shows, basically, composition close to 95 % m/m of copper and 5 % m/m of tin, with some other elements of minor contents. Baths for the alloy electroplating, based on solutions containing Cu (II) and Sn (II) ions, are used to produce coatings with characteristics similar to those of commercial bronze, improving the appearance of parts and protecting them from corrosion. To enhance the joint deposition of the metals which are forming the alloy, it is used sodium citrate, a complexing agent which makes potentials of copper and tin closer. In this work, solutions containing  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.02 mol/L),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.20 mol/L) and sodium citrate (0.80 mol/L) were prepared for electrodeposition and were used to produce Cu-Sn alloy coatings on steel substrate. It was evaluated the effects of current density (I) and the stirring rate (A) in the process of the alloy electrodeposition. It was found that both parameters influenced the stability of the solution, the adhesion of the deposit on the substrate, and the anticorrosion characteristics of the alloy.

**Keywords:** electrodeposition, Cu-Sn alloy, sodium citrate

### **Resumo**

Ligas metálicas que têm como base o cobre e o estanho são denominadas bronze. Uma das ligas de bronze mais empregadas industrialmente apresenta, basicamente, composição próxima a 95 % m/m de cobre e 5 % m/m de estanho, com alguns outros elementos de liga de teor minoritário. Banhos para eletrodeposição da liga, à base de soluções contendo íons Cu (II) e Sn (II), são usados para produzir revestimentos com características próximas às do bronze comercial, melhorando a aparência de peças, protegendo-as da corrosão. Para aprimorar a deposição conjunta dos metais que formam a liga, usa-se citrato de sódio, um agente complexante, que promove a aproximação dos potenciais de redução do cobre e do estanho. Neste trabalho, foram preparadas soluções para a eletrodeposição contendo  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,02 mol/L),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,20 mol/L) e citrato de sódio (0,80 mol/L) para a produção dos revestimentos de liga Cu-Sn sobre substratos de aço. Foram avaliados os efeitos

<sup>a</sup> Aluno de Iniciação Científica, graduando em Engenharia Química - UERJ

<sup>b</sup> Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA - UERJ

<sup>c</sup> Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA - UERJ

<sup>d</sup> Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA - UERJ

---

da densidade de corrente ( $i$ ) e velocidade de agitação ( $A$ ) no processo de eletrodeposição da liga. Verificou-se que ambos os parâmetros influenciaram a estabilidade da solução, a aderência do depósito sobre o substrato e as características anticorrosivas da liga.

**Palavras-chave:** eletrodeposição, liga de Cu-Sn, citrato de sódio

## Introdução

---

Revestimentos de ligas de Cu-Sn apresentam grande interesse em função de suas propriedades, originando uma larga capacidade de aplicação industrial, especialmente em indústrias de eletrônicos. Tais ligas também têm sido comercialmente utilizadas como revestimentos aplicados sobre diferentes metais, como o aço, para protegê-los contra a corrosão e melhorar sua aparência (1).

Apesar de ser uma técnica muito antiga, a eletrodeposição de ligas metálicas pode ser considerada uma grande inovação na produção de novos materiais funcionais, na forma de revestimentos (2). A produção de revestimentos de ligas metálicas por eletrodeposição permite a obtenção de camadas que, comparativamente aos depósitos de metais isolados, apresentam propriedades com faixas de atuação mais amplas, podendo, dessa forma, satisfazer melhor as características mecânicas, físicas, elétricas, magnéticas e eletroquímicas para uma determinada faixa de composição química (3,4).

Porém, para que a eletrodeposição da liga ocorra, é necessário que a diferença entre os potenciais de redução dos metais formadores da liga (neste caso, Cu e Sn) seja diminuída e a deposição de ambos os metais ocorra simultaneamente no catodo. Esta deposição simultânea ocorre, geralmente, com a adição de agentes complexantes, muito deles com elevada toxicidade, como é o caso do cianeto de sódio. Em função disso, a busca por eletrólitos alternativos e menos agressivos ambientalmente para a eletrodeposição de ligas de metais, tem motivado a proposição de inúmeras composições de banhos, visando principalmente corrigir dificuldades inerentes ao processo tradicional sem, no entanto, comprometer a qualidade final dos depósitos produzidos (4,5).

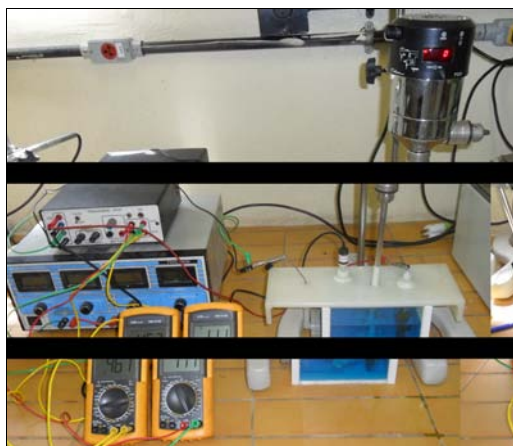
Neste trabalho, foram produzidos revestimentos de liga Cu-Sn a partir de banhos contendo citrato de sódio, a temperatura ambiente, sob agitação constante, variando-se a velocidade de agitação e a densidade de corrente aplicada. Objetiva-se, assim, contribuir para uma melhor compreensão dos processos de eletrodeposição de ligas Cu-Sn obtidas a partir destes eletrólitos.

## Metodologia

---

Curvas de polarização catódica foram levantadas, galvanostaticamente, à temperatura ambiente, com velocidade de agitação variando entre 0 e 500 rpm, empregando um potenciostato/galvanostato PT – 05, desenvolvido especialmente para o presente estudo. Como eletrodos de trabalho foram utilizados discos de aço-carbono, com área exposta de  $4,90 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ . Uma placa de bronze foi usada como contraeletrodo, o qual era previamente decapado em uma solução de ácido nítrico, lavado, posteriormente, com água destilada e álcool etílico, sendo finalmente seco antes de ser inserido na célula. O potencial foi lido

contra um eletrodo de referência de calomelano mercurioso saturado (ECS). Os ensaios foram realizados na célula apresentada na Figura 1. A composição do eletrólito é descrita na Tabela 1. Tal composição foi escolhida com base em ensaios anteriores realizados com outros metais em banhos similares. Os valores de pH e condutividade apresentaram valores de 5,01 e 44,6 mS/cm, respectivamente.



**Figura 1** – Sistema usado para obtenção das curvas de polarização e dos experimentos de eletrodeposição

**Tabela 1** – Composição química do banho

Composição (mol/L)		
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Na <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
0,20	0,020	0,80

Com base nos resultados das curvas de polarização catódica, foram selecionados, estrategicamente, quatro valores de densidade de corrente ( $i$ ) para a eletrodeposição da liga. Para a realização destes ensaios, dois valores de velocidade de agitação ( $A$ ) foram utilizados, conforme as condições apresentadas na Tabela 2. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após a eletrodeposição, os revestimentos foram solubilizados em HNO<sub>3</sub> a 20 % v/v, sendo posteriormente analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (*Perkin-Elmer Analyst 300*). Avaliou-se então a influência dos parâmetros de deposição estudados ( $i$  e  $A$ ) sobre as variáveis  $E_f$  e teores dos metais na liga (%m/m Cu e %m/m Sn).

**Tabela 2** – Valores de densidade de corrente e velocidade de agitação utilizados para os ensaios de eletrodeposição

Ensaio	Densidade de corrente (A/m <sup>2</sup> )	Velocidade de agitação (rpm)
1	4	100
2	10	100
3	40	100
4	80	100
5	4	400
6	10	400
7	40	400
8	80	400

## Resultados e discussão

### Curvas de Polarização

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização catódica do eletrodo de aço-carbono na solução do banho indicado na Tabela 1. O objetivo desses ensaios foi selecionar as densidades de corrente apropriadas para os ensaios de eletrodeposição, além de verificar a possível influência da agitação sobre o processo catódico. Todas as curvas apresentam diferentes inclinações em várias regiões de densidade de corrente, o que poderia estar associado a diferentes mecanismos de deposição (6). É possível perceber que o parâmetro  $A$  exerce certa influência sobre o perfil das curvas, pois é verificada uma despolarização do eletrodo de aço com o aumento da agitação. Conforme aumenta a agitação, há o favorecimento do transporte (7), principalmente dos íons  $\text{Cu (II)}$ , o que deve favorecer a um aumento do teor de cobre (% m/m Cu) no revestimento produzido. Contudo, ainda não é possível ter uma afirmação definitiva a respeito deste efeito.

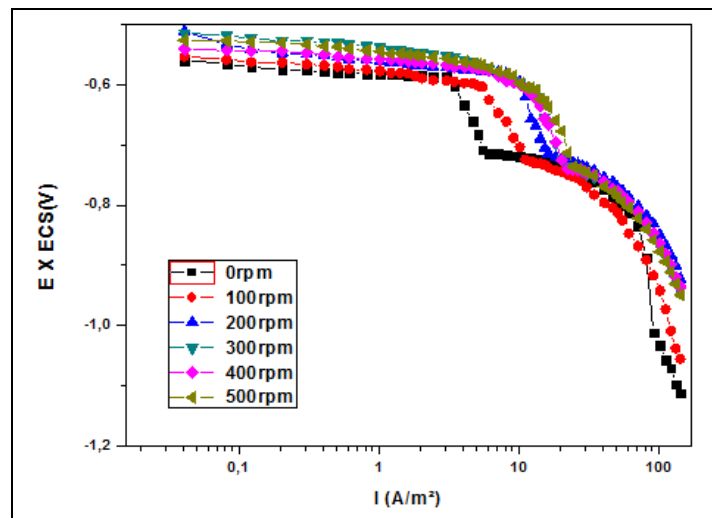
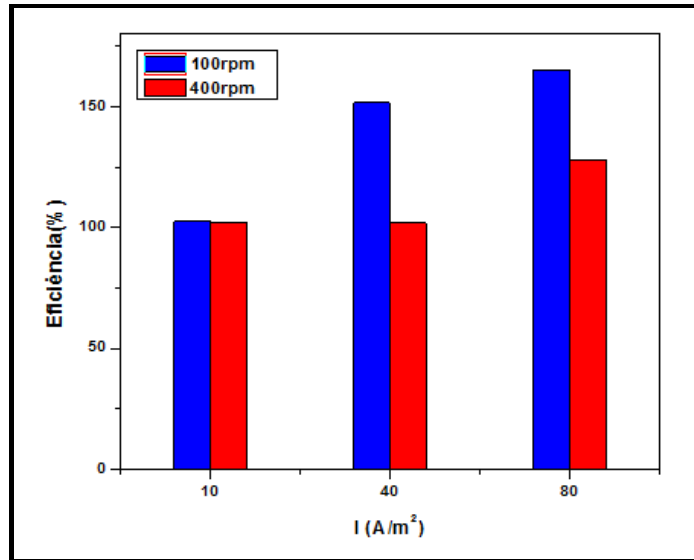


Figura 2 – Curvas de polarização catódica com variação da agitação

### Ensaio de Eletrodeposição

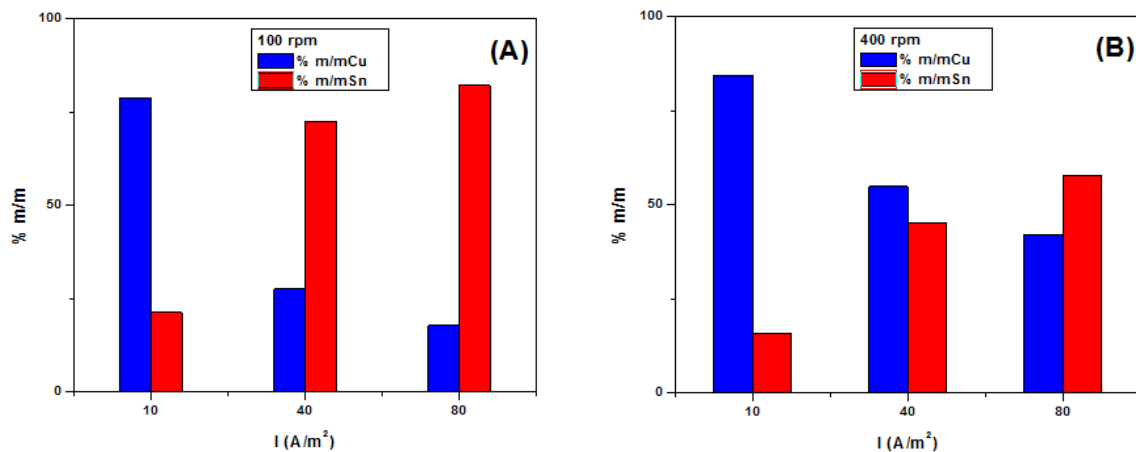
A partir das curvas de polarização, foram selecionados, como já descrito anteriormente, quatro valores de densidade de corrente para a eletrodeposição da liga sobre aço-carbono. A Figura 3 apresenta os resultados de eficiência de corrente catódica dos revestimentos produzidos dos banhos da Tabela 1. Vale ressaltar, que ensaios com valor de  $i = 4 \text{ A/m}^2$ , mostraram resultados não satisfatórios devido à liga  $\text{Cu-Sn}$  não ser aderente ao aço, sendo os mesmos então, descartados do arranjo experimental e, conseqüentemente, dos cálculos de eficiência. Todos os ensaios têm como resultados valores de  $E_f$  maiores do que 100 %, o que provavelmente pode ser explicado por um tempo de exposição maior à solução de ensaio do que o previsto pela Lei de Faraday, em virtude de dificuldades em montar ou desmontar o sistema. Outra possibilidade seria a adsorção do ligante à superfície do substrato, gerando um valor de massa em acréscimo e que também não seria previsto pela lei em questão (8). Nota-

se, também, que maiores valores de eficiência são favorecidos para maiores valores de densidade de corrente,  $80 \text{ A/m}^2$ , e menores níveis de agitação (100 rpm). A coloração dos revestimentos produziu variou de branco a marrom, em função das condições aplicadas, apresentando homogeneidade, manchas e ausência de brilho metálico.



**Figura 3** – Eficiência catódica de corrente na liga depositada a partir dos banhos na Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada

A Figura 4 apresenta os teores de cobre e estanho na liga depositada em função da densidade de corrente, para o banho da Tabela 1.

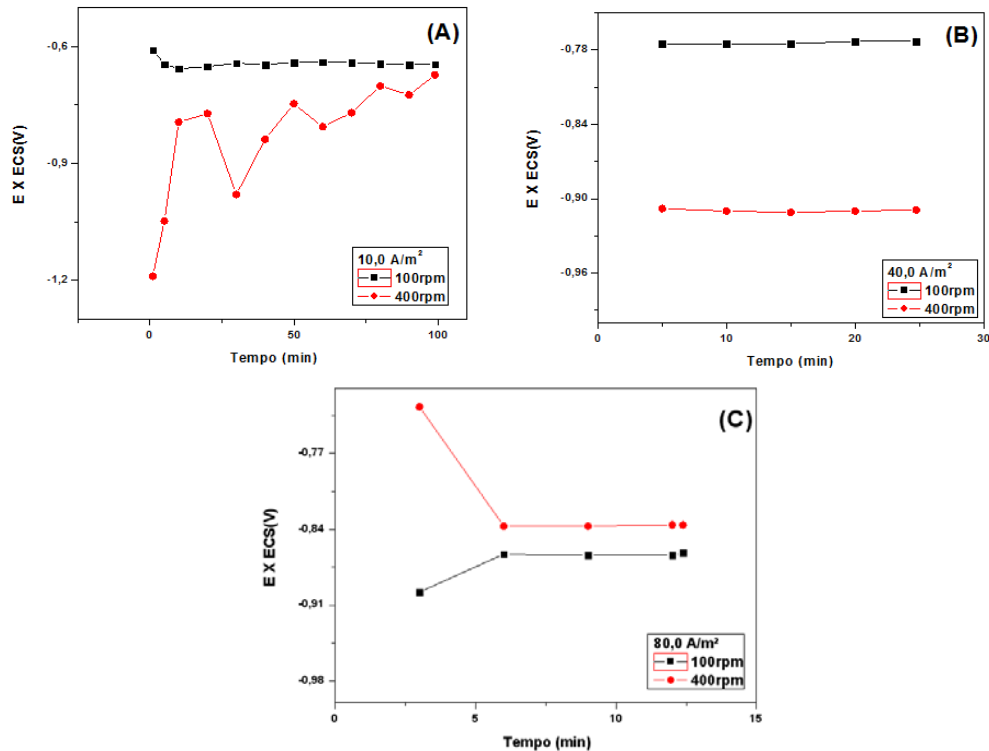


**Figura 4** – Teor dos elementos na liga depositada a partir dos banhos da Tabela 1. (A) Agitação de 100 rpm; (B) Agitação de 400 rpm

Os resultados mostram que nas condições em que os ensaios foram realizados não foram obtidas composições que se aproximassem daquela do bronze comercial (95 % m/m de cobre e 5 % m/m de estanho). A Figura 4A mostra que a composição mais próxima foi obtida nas condições de  $10 \text{ A/m}^2$  e 400 rpm (84,43 % m/m de cobre e 15,57 % m/m de estanho). As Figuras 4A e 4B mostram uma tendência interessante, pois, têm-se um máximo de teor de

cobre depositado na menor densidade de corrente ( $10,0 \text{ A/m}^2$ ) estudada, independente da velocidade de agitação usada. Além disso, observa-se que com o aumento de  $i$ , o teor de cobre depositado diminui enquanto que o teor de estanho aumenta. Contudo, com o aumento de  $A$ , depósitos com maior quantidade de cobre são obtidos, confirmando o efeito verificado nas curvas de polarização da Figura 2. Esses resultados mostram, portanto, a importância dos parâmetros  $i$  e  $A$  quando se trata de  $\%m/m$  de metal depositado.

Os transientes galvanostáticos para os processos de deposição da liga sobre aço, a partir das soluções estudadas da Tabela 1, são apresentados na Figura 5, para os valores de  $i$  estudados.



**Figura 5** – Transientes Galvanostáticos desenvolvidos no banho. (A)  $i = 10,0 \text{ A/m}^2$ ; (B)  $i = 40,0 \text{ A/m}^2$ ; (C)  $i = 80,0 \text{ A/m}^2$ .

Observa-se que, nos valores de  $i$  estudados, o aumento de  $A$  causa uma polarização no potencial de redução da liga, com exceção da deposição realizada em  $80,0 \text{ A/m}^2$ . Isso mostra que o início da deposição em menores valores de  $i$  tende a ocorrer em condições mais catódicas com o aumento de  $A$ . Contudo, em  $i = 10,0 \text{ A/m}^2$ , ocorre uma despolarização com o tempo de deposição, o que pode ser relacionado com deposições ocorrendo em outra superfície que não o aço original (p. ex: Cu, liga) (9). Por outro lado, quando  $i = 80,0 \text{ A/m}^2$ , verifica-se uma despolarização do substrato com  $A$ . Chaissang e colaboradores (10) mostraram que o aumento do potencial catódico favoreceria a incorporação direta do complexo de Cu-Citrato na superfície do eletrodo de aço. O aumento de  $A$  poderia permitir que este complexo pudesse mais facilmente atingir à superfície e ser reduzido. Contudo, novos experimentos ainda são necessários para que uma conclusão mais concreta a respeito desse tópico seja obtida.

---

## Conclusões

---

As curvas de polarização mostram que o uso do agente complexante (citrato de sódio) como ligante permite a deposição de ligas Cu-Sn, pois tende a aproximar os potenciais de redução dos metais formadores da liga. Regiões onde a deposição de camadas ricas em cobre (potenciais menos negativos que -0,6 V vs ECS) ou estanho (potenciais mais negativos que -0,8 V vs ECS) também foram observadas. Por outro lado, o aumento da agitação causou despolarização nas curvas de polarização.

Os depósitos de liga Cu-Sn produzidos a partir do eletrólito de citrato de sódio foram, em sua maioria, aderentes. Altos valores de  $E_f$  (acima de 100 %) foram encontrados, sendo mais precisamente favorecidos pelo maior valor de densidade de corrente (80,0 A/m<sup>2</sup>) e pelo menor nível de agitação (100 rpm) estudados. Com relação ao teor de cobre e estanho, o primeiro teve um valor máximo a partir da menor valor de densidade de corrente estudada (10,0 A/m<sup>2</sup>) e menor nível de agitação (100 rpm). Já o segundo, teve seu valor mínimo a partir da menor valor de densidade de corrente estudada (10,0 A/m<sup>2</sup>) e maior nível agitação (400 rpm).

---

## Referências bibliográficas

---

- (1) HAN, C.; LIU, Q.; IVEY, G.D. Nucleation of Sn and Sn-Cu alloys on Pt during electrodeposition from Sn-citrate and Sn-Cu-citrate solutions. **Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)**, 2009.
- (2) ADAMIAN, R. **Novos Materiais: tecnologia e aspectos econômicos**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2009.
- (3) FERREIRA, F. B. A.; SILVA, F. L. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 473-481, 2007.
- (4) VAGRAMYAN, T.A. **Electrodeposition of alloys: mechanism of simultaneous reaction of metal ions**. Israel Program of Scientific Translation Ltd. Jerusalem, 1970.
- (5) SENNA, L. F.; DÍAZ, S. L.; SATHLER, L. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1155, Dec. 2003.
- (6) GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, London: Ellis Horwood Limited, 1985.
- (7) BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**, New York, John Wiley & Sons, 1982.
- (8) BARCELOS, A. M.; BRAGA, A. V. C.; D'ELIA, E.; do LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Estudos voltamétricos sobre a influência de ligantes e aditivos na eletrodeposição de ligas cobre-zinco. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Foz do Iguaçu, p. 1-10, 2010.
- (9) PAUNOVIC, M., SCHLESINGER, M. **Electrochemical deposition** – 2. Ed., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

- (10) CHASSAING, E.; QUANG, K. V.; WIART, R. Kinetics of copper electrodeposition in citrate electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 16, n. 4, p. 591-604, Jul. 1986.