

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

ESTUDO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Cu-Sn EM MEIO DE CITRATO DE SÓDIO

João Carlos S. S. Júnior^a,
Lilian Ferreira de Senna^b, Dalva Cristina Baptista do Lago^c

Abstract

Coatings of Cu-Sn alloys show great interest due to their properties, creating a large capacity of industrial application, especially in electronics components and materials industries. Such alloys have also been commercially used as coatings on different metals, such as steel, to protect them against corrosion and improve their appearance. In the present work, coatings were produced on carbon steel substrate from the bath containing $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the 10:1 ratio, by employing the chronoamperometry technique. Five different potential values (-0.39 V, -0.67 V, -1.00 V, -1.20 V and -1.94 V (Ag/AgCl)) were applied, obtaining layers which ranged from pale pink colorations to dark brown. The cathodic current efficiency (E_f) decreased as the applied potential became more negative. In the same direction, there was an increase of tin content in the deposited alloy and smaller grain sizes. However, when the potential became more negative (-1.20 V and -1.94 V (Ag/AgCl)) it was observed the presence of crystallites of different sizes and dendrite structure. Coatings with improved corrosion resistance in 0.5 mol/L NaCl solution were produced in the potential of -1.00 V and -1.20 V (Ag/AgCl), which compositions were 99.40 % m/m Cu / 0.60 % m/m Sn and 97.70 % m/m Cu / 2.30 % m/m Sn, respectively. The XRD analysis permitted to verify that these coatings consisted mainly of α -CuSn phase.

Keywords: Electrodeposition. Cu-Sn alloys, Sodium citrate.

Resumo

Revestimentos de ligas de Cu-Sn apresentam grande interesse em função de suas propriedades, originando uma grande capacidade de aplicação industrial, especialmente em indústrias de componentes e materiais eletrônicos. Tais ligas também têm sido comercialmente utilizadas como revestimentos em metais diferentes, como o aço, para protegê-los contra a corrosão e melhorar sua aparência. No presente trabalho, foram produzidos revestimentos de ligas sobre substrato de aço-carbono, a partir de soluções contendo $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na razão de 10:1, além de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1,00 mol/L, em pH = 6,0, empregando a técnica de cronoamperometria. Cinco diferentes valores de potencial (-0,39 V, -0,67 V, -1,00 V, -1,20 V e -1,94 V (Ag/AgCl)) foram aplicados, obtendo-se camadas cujas colorações variaram do rosa claro ao marrom escuro, sempre sem brilho. A eficiência de corrente catódica (E_f) decresceu conforme o potencial aplicado se tornou mais negativo. Nesta mesma direção, verificou-se um aumento do teor de estanho na liga depositada e menores tamanhos de grão. Porém, quando o potencial tornou-se mais negativo (-1,20 V e -1,94 V (Ag/AgCl)), observou-se a presença de cristalitos de diferentes tamanhos e

^a MSc, Engenharia Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

^b DSc, Professor Adjunto - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

^c DSc, Professor Associado - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

de estrutura dendrítica. Revestimentos com melhores resistências à corrosão em solução de NaCl 0,5 mol/L foram produzidos nos potenciais de -1,00 V e -1,20 V (Ag/AgCl), cujas composições foram 99,40 % m/m Cu / 0,60 % m/m Sn e 97,70 % m/m Cu / 2,30 % m/m Sn, respectivamente. As análises por DRX permitiram verificar que estes revestimentos eram constituídos, principalmente, da fase α -CuSn.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Ligas de Cu-Sn. Citrato de sódio.

Introdução

Os revestimentos de ligas metálicas, na maioria dos casos, apresentam melhores propriedades mecânicas (dureza e resistência ao desgaste) do que os metais puros que as compõem, tendo maior aplicabilidade industrial (1). Ligas metálicas que tem como base o cobre e o estanho são denominadas bronze, compostas basicamente de cobre e estanho (aproximadamente 95 % m/m de cobre e 5 % m/m de estanho), tendo em menor quantidade outros elementos como níquel, fósforo, chumbo, alumínio, zinco, entre outros. O estanho aumenta a resistência e dureza do bronze se comparado ao cobre puro.

Banhos para eletrodeposição da liga, à base de soluções contendo íons Cu^{2+} , Sn^{2+} e oxalato, cianeto ou citrato como agentes complexantes, são usados para produzir revestimentos com características próximas às do bronze comercial, melhorando a aparência de peças, protegendo-as da corrosão (2).

Revestimentos de liga Cu-Sn são amplamente usados na indústria microeletrônica por apresentarem boa soldabilidade, maleabilidade, ductibilidade e são utilizados para o acabamento decorativo de vários artigos metálicos. As variações na composição de estanho afetam significativamente e alteram as características e propriedades mecânicas da liga (3).

Neste trabalho, foram produzidos revestimentos de liga de Cu-Sn sobre aço-carbono AISI 1020 a partir de banhos contendo citrato de sódio como agente complexante. Técnicas voltamétricas e cronoamperométricas foram utilizadas para a produção dos revestimentos, os quais foram submetidos a ensaios de corrosão em NaCl 0,5 mol/L e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Espera-se contribuir para a melhor compreensão dos processos de eletrodeposição destes revestimentos a partir das condições de deposição selecionadas e, com isso, verificar os parâmetros que influenciam diretamente no processo de codeposição dos metais da liga.

Metodologia

Curvas de Polarização Catódica

Curvas de polarização catódicas foram levantadas a temperatura ambiente, em um potenciostato/galvanostato *Autolab* PGSTAT 302 N (Figura 1), em um intervalo de potencial entre o potencial de circuito aberto e -2,00 V (Ag/AgCl), a partir da solução contendo 0,2 mol/L de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,02 mol/L de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, além de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1,00 mol/L. O valor de pH foi ajustado para 6,0 com solução 0,5 mol/L de NaOH.

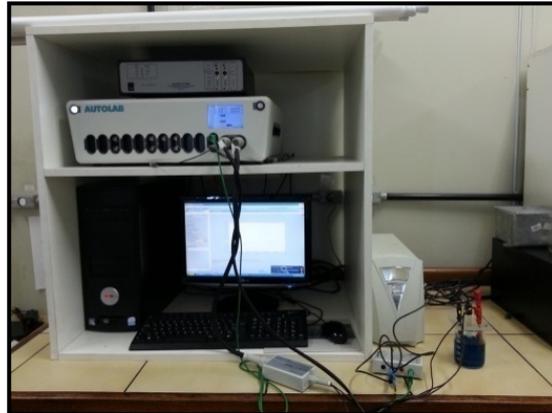


Figura 1 - Sistema utilizado para os ensaios de polarização catódica no potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N.

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, sendo o contraeletrodo um fio de platina, o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado. Como eletrodo de trabalho, empregou-se um disco de aço ao carbono AISI 1020, cuja área exposta era de $4,9 \text{ cm}^2$. O eletrodo de trabalho era previamente polido, com lixas d'água de granulometria de 100 mesh a 600 mesh, sendo posteriormente desengordurado em solução contendo 40 g/L de NaOH e $0,5 \text{ g/L}$ de lauril sulfato de sódio, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min. O contraeletrodo de Pt foi decapado em solução de HNO_3 a $20 \text{ } \%$ v/v por 2 min. Ambos foram lavados com água deionizada, álcool etílico e, finalmente secos. Estes experimentos tiveram como objetivo selecionar os valores de potencial para os ensaios de eletrodeposição de revestimentos de Cu-Sn sobre o substrato de aço.

Ensaio de Eletrodeposição sobre aço-carbono

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados, em triplicata, utilizando um sistema de três eletrodos, utilizando a mesma célula e o mesmo equipamento anteriormente descrito. Selecionaram-se os seguintes potenciais para a produção dos revestimentos, com base nos resultados de polarização: $-0,39 \text{ V}$; $-0,67 \text{ V}$; $-1,00 \text{ V}$; $-1,20 \text{ V}$ e $-1,94 \text{ V}$ (Ag/AgCl). As condições utilizadas levaram em consideração uma carga máxima de 29 C . Os cálculos para aplicação da carga (Q) foi realizado com base na equação (1), a fim de obter um revestimento de massa igual a 10 mg .

$$Q = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (1)$$

onde:

m = massa do depósito (10 mg)

n = elétrons transferidos ($n = 2$)

F = constante de Faraday ($F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

M = massa atômica média da liga, supondo uma composição $95 \text{ } \%$ Cu e $5 \text{ } \%$ Sn ($M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g/mol}$ e $M_{\text{Sn}} = 118,710 \text{ g/mol}$)

A eficiência de corrente foi determinada gravimetricamente. Os teores dos elementos formadores da liga foram analisados, após dissolução dos depósitos em ácido nítrico concentrado, por espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (Thermo Scientific – iCAP 6000 Series), no caso do íon Sn^{2+} e por espectroscopia de Absorção Atômica (Perkin Elmer AAnalyst 300), no caso do íon Cu^{2+} .

Caracterização eletroquímica

Para os ensaios de corrosão, o sistema aço-carbono/revestimento, produzido em cada um dos potenciais apresentados anteriormente, foi imerso em solução de NaCl 0,5 mol/L. Uma varredura linear foi realizada entre $-2,0$ V e $+1,5$ V (Ag/AgCl), utilizando um contraeletrodo de platina, com velocidade de varredura de 1 mV/s, empregando-se o mesmo potenciostato/galvanostato *Autolab* PGSTAT 302 N anteriormente mencionado. Com as curvas obtidas nesse ensaio foi possível obter os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), por extrapolação de Tafel, e a taxa de corrosão (mm/ano).

Caracterização morfológica

As morfologias das camadas produzidas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) VP - SEM LEO 1450 (IBRAG/UERJ). As amostras foram limpas em ultrassom por 15 min e adaptadas ao suporte com fita condutora. As análises foram realizadas em alto vácuo (10^{-5} Pa), em modo de elétrons secundários, usando tensões de 20 kV.

Caracterização microestrutural

Empregou-se, para essa etapa, um difratômetro de raios X RIGAKU MINIFLEX II (DQA-IQ/UERJ) usando uma fonte de cobre, 40 kV de tensão e 25 mA de corrente. A varredura foi feita em faixa de 2θ variando de 10° a 90° , com velocidade de varredura de $0,050^\circ/\text{s}$.

Resultados e discussão

Ensaio de Polarização e de Eletrodeposição

A curva de polarização catódica do eletrodo de aço, levantada no banho contendo simultaneamente sais de cobre e estanho, é apresentada na Figura 2. Um intenso aumento da densidade de corrente pode ser observado a partir de aproximadamente $-1,5$ V (Ag/AgCl), provavelmente relacionado à redução dos íons H^+ da água.

A partir destes resultados foi possível escolher cinco valores de potenciais de deposição ($-0,39$ V, $-0,67$ V, $-1,00$ V, $-1,20$ V e $-1,94$ V (Ag/AgCl)) para produzir um depósito de liga Cu-Sn de provável composição 95 % m/m Cu - 5 % m/m Sn. Observou-se que a cor das camadas produzidas foi influenciada pelo potencial aplicado, variando de rosa claro a marrom escuro, como pode ser verificado na Figura 3.

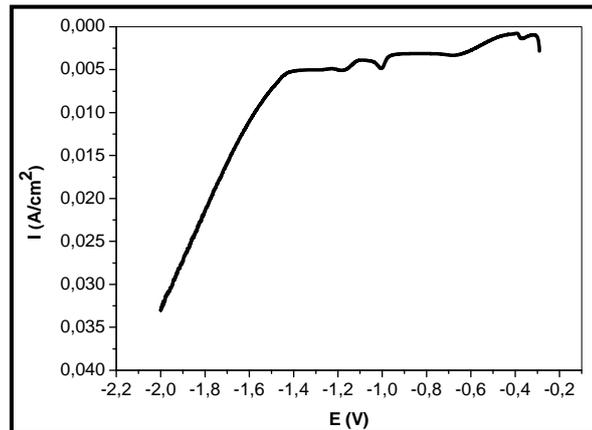


Figura 2 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço-carbono. Potencial medido em relação a Ag/AgCl

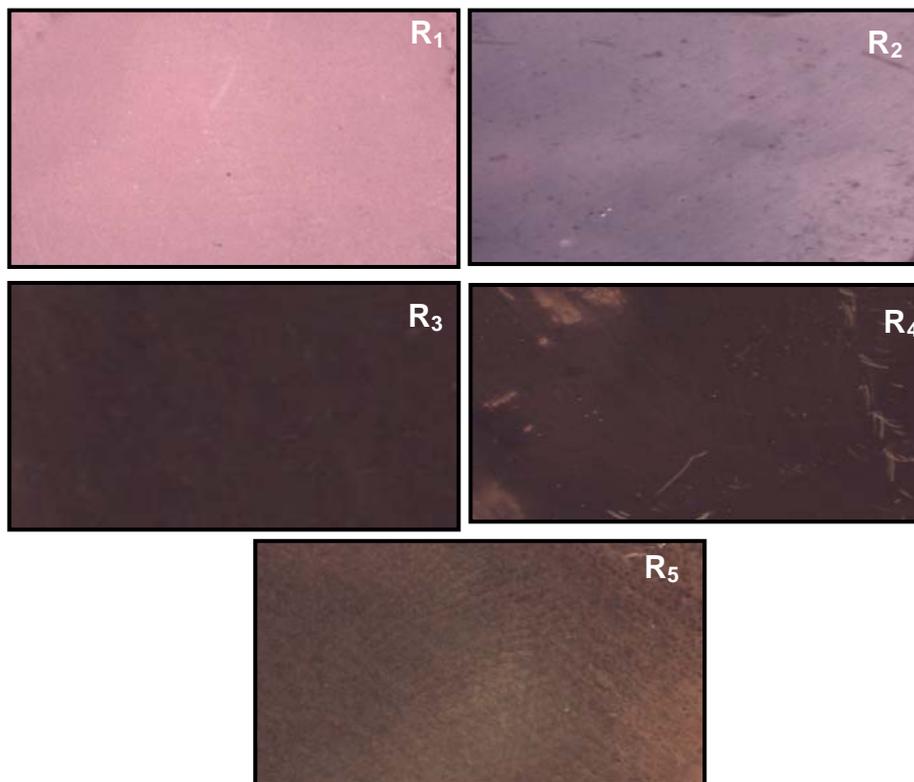


Figura 3 - Variação das cores dos revestimentos produzidos sobre aço-carbono nos potenciais selecionados: R₁(-0,39 V), R₂(-0,67 V), R₃(-1,00 V), R₄(-1,20 V) e R₅(-1,94 V). Todos os potenciais medidos em relação a Ag/AgCl

Os revestimentos apresentaram homogeneidade aparente, manchas, ausência de brilho, baixa aderência nos depósitos produzidos em potencial mais positivo (-0,39 V, Ag/AgCl) e em potencial mais negativo (-1,94 V, Ag/AgCl). Resultados semelhantes foram obtidos na literatura, em banhos alcalinos de Cu(II)-Sn(II) em meio de sorbitol (4).

O efeito do potencial aplicado sobre a eficiência de corrente catódica (E_f) e a composição da camada pode ser evidenciado na Tabela 1. Os resultados mostram que conforme o potencial aplicado se tornou mais negativo, os valores de eficiência variaram de 140 % para 19 %. Estes resultados indicaram que outras reações paralelas podem ter ocorrido conforme o potencial aplicado foi deslocado para valores mais negativos, competindo com as principais reações de redução dos íons metálicos, diminuindo os valores de E_f .

Tabela 1- Teores dos elementos Cu-Sn na liga depositada e Eficiência de corrente catódica.

<i>Ensaio</i>	<i>E (V, Ag/AgCl)</i>	<i>%Cu em massa</i>	<i>%Sn em massa</i>	<i>Ef (%)</i>
R₁	-0,39	99,99	0,01	140
R₂	-0,67	99,98	0,02	89
R₃	-1,00	99,40	0,60	87
R₄	-1,20	97,70	2,30	67
R₅	-1,94	96,00	4,00	19

A reação paralela mais provável é a reação de redução de hidrogênio, que consome parte da densidade de corrente (i) resultando em baixos valores de E_f . Por outro lado, no potencial de -0,39 V, Ag/AgCl o valor de E_f foi maior do que 100 %, o que provavelmente pode ser explicado pela deposição espontânea do cobre sobre o aço na solução (5).

A partir da carga aplicada (29 C), esperava-se uma espessura igual a 2,30 μm . No entanto, em função dos valores de E_f , é possível perceber que os revestimentos produzidos em potenciais mais negativos não atingiram a espessura desejada, provavelmente devido à ocorrência de reações paralelas já citadas anteriormente, levando a baixos valores de E_f .

Quanto à composição da camada, é observado que o processo de eletrodeposição de ligas Cu-Sn ocorreu de modo regular, como previsto por Brenner (6) para a deposição desta liga na ausência ou presença de ligantes e/ou aditivos. Independentemente do potencial aplicado, os teores de Cu no depósito foram superiores àquele dos íons Cu (II) no banho (84,28 % em massa), sendo também maiores que o de Sn depositado. Resultados semelhantes foram observados por Kubrusly *et al.* (2), em uma razão de Cu(II)/Sn(II) 1:10 e por Finazzi, Oliveira e Carlos (4), em uma razão Cu(II)/Sn(II) 1:2. Verifica-se ainda que o teor de cobre no depósito diminuiu, mesmo que em pequenas proporções, com o aumento do sobrepotencial aplicado. Por outro lado, o teor de estanho apresenta um resultado oposto ao do cobre com relação à variação de potencial, isto é, aumenta com o acréscimo do potencial. Esse fato, também foi verificado na literatura (2,4). A presença de um agente complexante pode interferir neste processo de deposição, caso um dos íons em solução seja complexado de forma mais intensa do que o outro. Considerando-se as constantes de formação ($K_{f\text{Sn}} = 2,23 \times 10^{15}$ e $K_{f\text{Cu}} = 1,58 \times 10^5$), espera-se que haja maior complexação dos íons Sn^{2+} na forma de complexo de Sn(II)-Citrato em solução, enquanto que a maior parte dos íons Cu^{2+} , provavelmente, seria diretamente reduzida a partir de aquo complexos.

Nas condições em que os ensaios apresentados na Tabela 1 foram realizados, obteve-se composição próxima daquela do bronze comercial (95 % m/m de cobre e 5 % m/m de estanho) apenas para o ensaio R₅, embora este apresentasse baixo valor de eficiência e, provavelmente, menor espessura.

Caracterização dos revestimentos

A partir dos potenciais apresentados na Tabela 1, os revestimentos foram novamente produzidos e submetidos aos ensaios de caracterização.

Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão dos sistemas aço-carbono/revestimento produzidos foram realizados a partir do levantamento de curvas de polarização (Figura 4) em solução 0,5 mol/L de NaCl. A fim de comparação, uma amostra de bronze comercial (95,35 % m/m Cu, 4,42 % m/m Sn, 0,053 % m/m Pb, 0,080 % m/m Zn, 0,058 % m/m Fe e 0,006 % m/m P) também foi ensaiada nas mesmas condições.

É possível perceber que não existe uma diferença acentuada no ramo catódico na forma das curvas de polarização obtidas a partir do substrato de aço revestido com as camadas produzidas. Possivelmente, a reação de redução principal envolve a redução de oxigênio, já que o meio está aerado, como mostrada na reação (1).



Já para o ramo anódico, os ensaios R₂ (-0,67 V, Ag/AgCl) e R₃ (-1,00 V, Ag/AgCl) apresentaram um comportamento diferente dos demais ensaios. No caso do ensaio R₃, principalmente, foi observado um pequeno decréscimo na corrente, caracterizando uma superfície passivada. Contudo, o aumento do potencial destrói facilmente essa película de passivação, continuando o processo de dissolução.

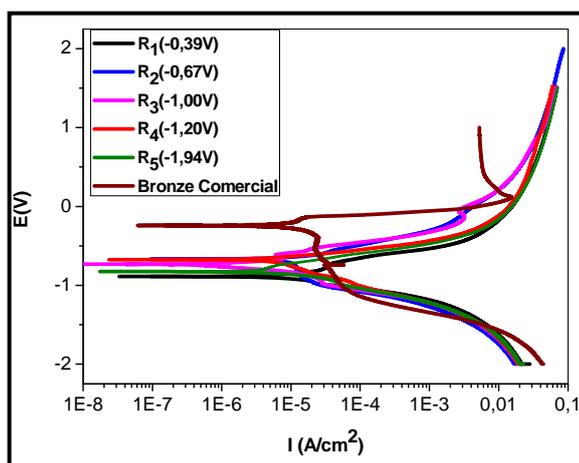


Figura 4 - Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga imersos em solução de 0,5 mol/L de NaCl; $v = 1\text{mV/s}$.

Essa película de passivação se deve provavelmente, a reação eletroquímica de dissolução anódica do cobre a Cu (I), mostrada na reação (2), que em presença de íons cloreto, rapidamente forma-se um filme insolúvel de cloreto cuproso (CuCl) conforme mostra a

reação (3), havendo uma diminuição na densidade de corrente, a qual atingiu um valor mínimo (7) e (8).



Entretanto, devido à baixa aderência e estabilidade do $\text{CuCl}_{(s)}$, este sal não confere proteção a um subsequente ataque do meio corrosivo. O $\text{CuCl}_{(s)}$ é imediatamente convertido a um complexo solúvel de cloreto de cobre (I), conforme mostrado pela equação (4). Como consequência desse processo, observa-se novamente um aumento na densidade de corrente.



As curvas de polarização obtidas a partir dos revestimentos produzidos sob o substrato de aço mostram valores de E_{corr} mais negativos do que para o bronze comercial (-0,242 V, Ag/AgCl), conforme observado na Tabela 2. Esse resultado pode ser explicado em função da baixa espessura (2,30 μm) destas camadas, com possível presença de defeitos microscópicos, causando um recobrimento incompleto do substrato e deixando-o exposto ao eletrólito. Além disso, algumas camadas demonstraram falta de aderência após o ensaio.

Tabela 2 - Dados de i_{corr} , E_{corr} e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.

Ensaio	i_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)	E_{corr} (V)
Bronze	1,33x10 ⁻⁶	2,71x10 ⁻²	-0,242
R₁	3,17x10 ⁻⁶	7,78 x10 ⁻²	-0,889
R₂	3,35x10 ⁻⁶	8,23 x10 ⁻²	-0,669
R₃	3,18x10⁻⁷	7,84 x10⁻³	-0,732
R₄	1,93x10 ⁻⁶	4,75 x10 ⁻²	-0,675
R₅	3,17x10 ⁻⁶	7,80 x10 ⁻²	-0,827

Apesar disso, a maioria dos valores de i_{corr} e da taxa de corrosão destas camadas, embora superiores, estão praticamente na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados para o bronze comercial, corroborando o fato de que os desempenhos foram diferentes em função apenas de possíveis defeitos e da não homogeneidade dos revestimentos produzidos. É interessante notar ainda que, que apesar de apresentar um E_{corr} mais negativo que o do bronze comercial, os valores de i_{corr} e taxa de corrosão para o ensaio R₃ (99,4 % Cu - 0,6 % Sn, em massa) foram inferiores ao do material maciço. Resultados satisfatórios também foram encontrados para o ensaio R₄ (97,7 % Cu - 2,3 % Sn, em massa). Analisando apenas as composições químicas e as E_f apresentadas na Tabela 1, não seria possível ter uma conclusão definitiva sobre este comportamento. Foi preciso, portanto, associar estes resultados àqueles obtidos a partir de ensaios de caracterização morfológica e microestrutural.

Análise morfológica

Analisando-se as micrografias da Figura 5, observa-se que a morfologia dos filmes de Cu-Sn muda significativamente, ocasionado pela diminuição dos grãos, quando o potencial de deposição varia para valores mais negativos entre R₁ (-0,39 V, Ag/AgCl) e R₃ (-1,00 V, Ag/AgCl). O depósito obtido em R₁ (-0,39 V, Ag/AgCl) apresentou uma estrutura com cristalitos de diferentes tamanhos e formas geométricas, sendo alguns com uma forma

geométrica cúbica bem definida, concordando com outros trabalhos para deposição de ligas Cu-Sn produzidas nesta mesma região de potencial (10). O depósito produzido em R₂ (-0,67 V, Ag/AgCl) apresentou grãos arredondados e de tamanho intermediário entre os outros dois potenciais de deposição (R₁ e R₃), assemelhando-se às características morfológicas do cobre puro. No depósito produzido em R₃ (-1,00 V, Ag/AgCl), o tamanho do grão foi tão pequeno que os mesmos se aglomeraram, o que provavelmente contribuiu para melhor resistência à corrosão do revestimento, comparado ao bronze comercial e aos demais depósitos.

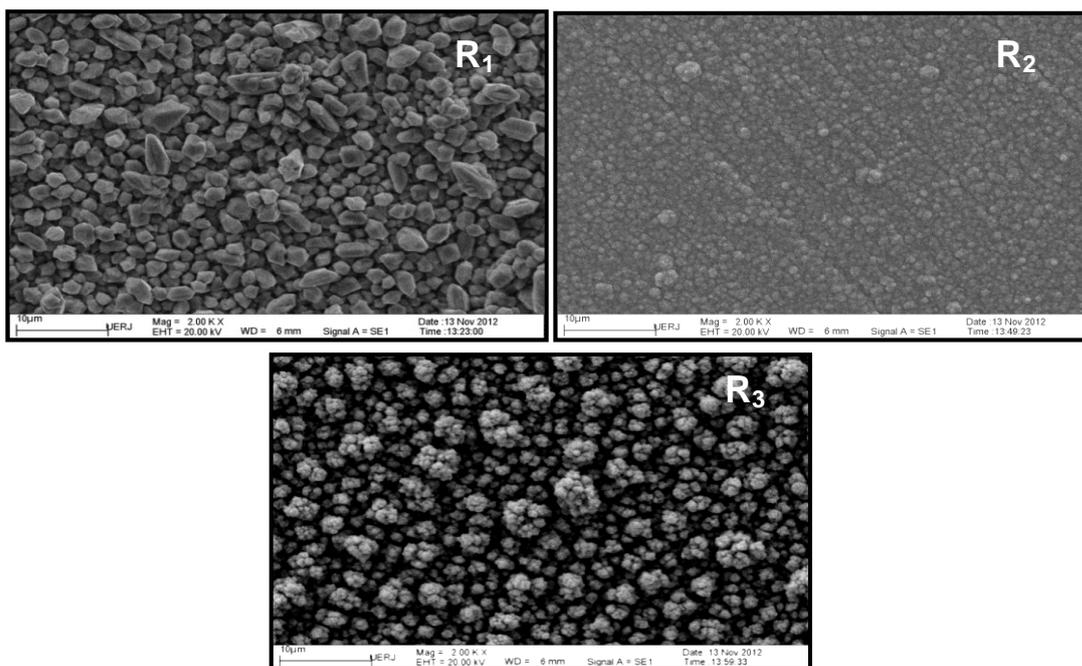


Figura 5 - Micrografias dos depósitos produzidos nos potenciais selecionados: (R₁) E = - 0,39 V, Ag/AgCl, (R₂) E = - 0,67 V, Ag/AgCl e (R₃) E = - 1,00 V, Ag/AgCl.

Na Figura 6, são apresentadas as micrografias dos depósitos em potenciais de deposição mais negativos, R₄ (-1,20 V, Ag/AgCl) e R₅ (-1,94 V, Ag/AgCl), respectivamente.

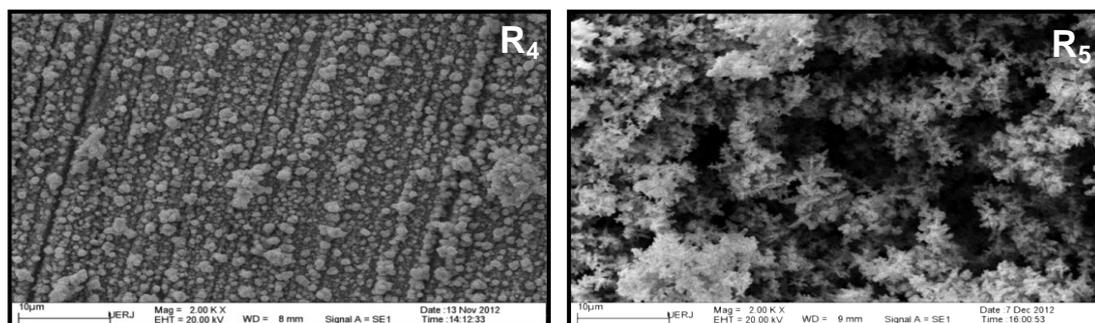


Figura 6 - Micrografias dos depósitos produzidos nos potenciais selecionados: (R₄) E = - 1,20 V, Ag/AgCl e (R₅) E = - 1,94 V, Ag/AgCl.

No potencial R_4 (-1,20 V, Ag/AgCl), pode ser observada a presença de cristalitos de diferentes tamanhos assim como de aglomerados na superfície. Em potencial mais negativo R_5 (-1,94 V, Ag/AgCl), nota-se que o material apresenta morfologia dendrítica, assemelhando-se a “folhas de samambaia”. Fato semelhante já havia sido observado na literatura para a deposição desta liga em potenciais muito negativos (4) e (11). Nesse potencial, (R_5) apesar da composição mais próxima do bronze comercial, a morfologia dendrítica e frouxa sugere baixa aderência à superfície e poderia explicar porque este revestimento não apresentou resultados tão bons quanto os anteriores (R_3 e R_4) concernente à resistência à corrosão.

Análise Microestrutural (DRX)

Os difratogramas obtidos na caracterização microestrutural dos revestimentos de liga Cu-Sn por DRX são apresentados ampliados na região onde as linhas de difração apresentaram maiores intensidades (Figuras 7 e 8). Na Figura 8, são observadas linhas de difração intensas e bem definidas, o que indica que os revestimentos produzidos apresentaram boa cristalinidade e maiores tamanhos de grãos, corroborando as micrografias apresentadas na Figura (5R₁ e 5R₂). Há poucas diferenças nos difratogramas, quando os dois ensaios selecionados são comparados. As linhas de difração de maior intensidade estão associadas ao Cu ($2\theta \approx 43,4^\circ$ e $50,4^\circ$) e ao substrato de Fe ($2\theta \approx 44,7^\circ$). Esses resultados estão em concordância àqueles obtidos pela análise química, evidenciando basicamente a deposição de cobre em potenciais mais positivos.

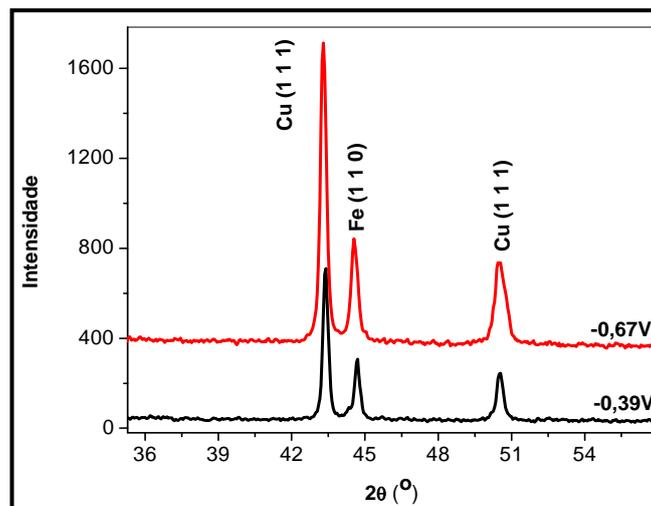


Figura 8- DRX de amostras de liga Cu-Sn produzidas a partir dos potenciais de deposição de -0,39 V, Ag/AgCl e -0,67 V, Ag/AgCl.

Os difratogramas da Figura 9, mostram picos menos intensos e mais largos, o que indica menor cristalinidade dos revestimentos produzidos devido à diminuição do tamanho de grão em potenciais mais negativos, confirmando as análises morfológicas das figuras 5 (R_3) e 6 (R_4 - R_5). As linhas de difração de maior intensidade estão associadas ao substrato de Fe ($2\theta \approx 44,6^\circ$). A partir desses potenciais mais negativos confirma-se que a presença de estanho provocou a formação da liga, refletindo em modificações no difratograma. De acordo com o diagrama de fases da liga Cu-Sn, a liga possivelmente formada dentro das condições do nosso estudo está relacionada com a fase α -CuSn (12). Assim, no ensaio R_3 (-1,00 V, Ag/AgCl), o

difratograma apresentou um pico largo ($2\theta \approx 42,4^\circ$), juntamente com um ombro ($2\theta \approx 43,1^\circ$), que pode está relacionado com a presença de duas fases, α -CuSn e Cu. Um pico de baixa intensidade e largo foi também detectado em $2\theta \approx 49,4^\circ$, que também pode ser relacionado com a fase α -CuSn. Nos outros dois revestimentos produzidos em potenciais mais negativos, R₄ (-1,20 V, Ag/AgCl) e R₅ (-1,94 V, Ag/AgCl), esse mesmo comportamento foi observado, embora os picos tenham sido deslocados e diminuídos de intensidade. Nestes experimentos, o pico de baixa intensidade em $2\theta \approx 49,4^\circ$ diminuiu de tamanho até desaparecer. No ensaio R₅ (-1,94 V, Ag/AgCl), a menor intensidade dos picos pode também ser explicada pela morfologia dendrítica e frouxa verificada na Figura 6 (R₅), sendo evidenciado basicamente o substrato de Fe.

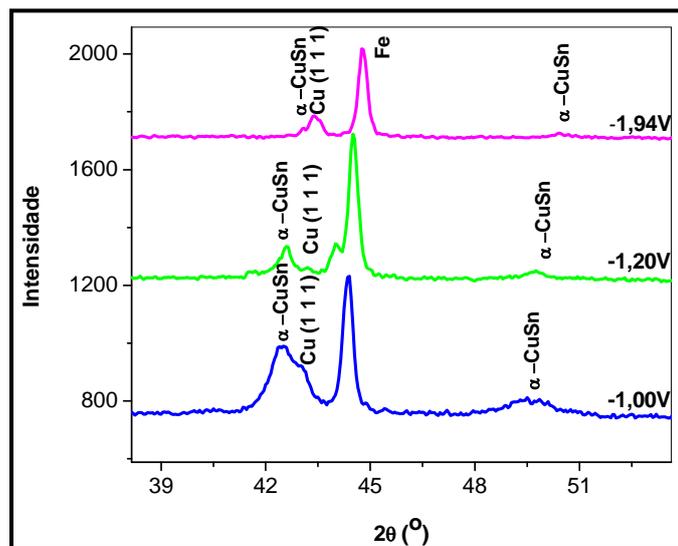


Figura 9- DRX de amostras de liga Cu-Sn produzidas a partir dos potenciais de deposição de -1,00 V, Ag/AgCl, -1,20 V, Ag/AgCl e -1, 94 V, Ag/AgCl.

Conclusões

Revestimentos de ligas de Cu-Sn, com diferentes composições químicas, puderam ser produzidas a partir do banho a base de citrato de sódio em $\text{pH} = 6,0$. Observou-se que as colorações dos revestimentos variavam de rosa claro ao marrom escuro com o deslocamento dos potenciais aplicados para valores mais negativos, e conseqüentemente, com o teor de estanho na liga, que aumentou nesta direção.

Embora fosse esperado que o aumento do teor de Sn estivesse diretamente relacionado a uma maior resistência à corrosão das ligas de Cu-Sn (3), os resultados do presente trabalho mostraram que há um efeito conjunto da composição química, morfologia e microestrutura na resistência à corrosão desta liga. Com efeito, a formação da liga Cu-Sn só foi efetivamente confirmada por DRX a partir do ensaio R₃ (-1,00 V, Ag/AgCl). Esse fato, assim como a maior espessura, o menor tamanho de grão e uma eficiência de corrente razoável (87 %) apresentadas por esse revestimento podem ter contribuído para seu melhor desempenho anticorrosivo.

Por outro lado, embora o ensaio R₅ (-1,94 V, Ag/AgCl) apresentasse um maior teor de estanho (4 %m/m Sn), sua morfologia dendrítica, com baixa aderência ao substrato, e o baixo

valor de E_f (19 %) apresentado, podem ter influenciado na baixa resistência à corrosão apresentado por esse revestimento.

Referências bibliográficas

- (1) SILVA, F.L.G.; GARCIA, J.R.; CRUZ, V.G.M.; LUNA, A.S.; LAGO, D.C.B.; SENNA, F.L. *Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Co alloys in citrate medium*. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.38, nº 12, p. 1763-1769, 2008.
- (2) KUBRUSLY, R. F.; SENNA, L. F.; LAGO, D.C.B.; LUNA, A. S. *Eletrodeposição de liga de cobre e estanho em substrato de aço-carbono, empregando eletrólito de citrato de sódio*. Congresso Internacional de Corrosão, **INTERCORR-2012**. Salvador, BA.
- (3) SÜRME Y.; GÜRTEN A. A.; BAYOL E.; ERSOY E. *Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition*. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 485, p. 98–103, 2009.
- (4) FINAZZI, G. A.; OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. *Development of a sorbitol alkaline Cu–Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu–Sn films*. **Surface & Coatings Technology**. v. 187. p. 377– 387, 2004.
- (5) LIMA, T. G. *Eletrodeposição de Revestimentos Funcionais Compósitos Cu/partículas de Óxidos de Alumínio*. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2013.
- (6) BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice*. vol 1 e 2. New York, Academic Press Inc., 1963.
- (7) SANTOS, L. M. M.; SALTA, M. M. L.; FONSECA, L. T. E. *The electrochemical behaviour of bronze in synthetic seawater*. **J. Solid State Electrochem**. v. 11, p. 259-266, 2007.
- (8) TIAN, H.; LI, W.; HOU, B. *Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in the synthetic seawater*. **Corrosion Science**. v. 53, p. 3435-3445, 2011.
- (9) LOW, C. T. J.; WALSH, F. C. *Electrodeposition of tin, copper and tin–copper alloys from a methanesulfonic acid electrolyte containing a perfluorinated cationic surfactant*. **Surface & Coatings Technology**. v. 202, p. 1339–1349, 2008.
- (10) JUSKÉNAS, R.; MOCKUS Z.; KANAPECKAITÉ S.; STALNIONIS G.; SURVILA A. *XRD studies of the phase composition of the electrodeposited copper-rich Cu–Sn alloys*. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 928-935, 2006.
- (11) TAGUCHI, A. S. *Estudo do processo de eletrodeposição e Caracterização de ligas de Sn-Zn*. 90 p. **Dissertação (Mestrado em Físico-Química)** - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, SP. 2009.
- (12) LOSEKANN, C. R. *Automobilística – Tecnologia de materiais*. Centro Federal de Tecnologia, Santa Catarina, SC, 2003.