
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Produção e caracterização de revestimentos de ligas metálicas Cu-Sn em banho eletrolítico contendo glicina: ensaios preliminares
Priscila Santos da Silva^a, Dalva C. B. do Lago^b, Lilian Ferreira de Senna^c

Abstract

The production of metal coatings by electrodeposition has been widely used to prevent corrosion. However, these coatings are generally produced using toxic cyanide base baths which increases the cost of the process due to further treatment of the generated wastes. This work proposes an initial study for producing the Cu-Sn alloy coating with anticorrosive properties, using a less aggressive electrolytic bath. The coatings were electrodeposited on carbon steel substrate using an acidic electrolyte containing CuCl_2 , SnCl_2 and glycine. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectroscopy energy dispersive (EDS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques. The EIS and polarization results showed that the produced films did not act as protective coatings, although an increase in charge transfer resistance values (R_{tc}) has been observed in films produced with higher copper content. SEM analysis revealed the formation of porous coatings which can explain their electrochemical behavior.

Keywords: Corrosion, glycine, Cu-Sn alloy, coating

Resumo

A produção de revestimentos metálicos por eletrodeposição tem sido bastante utilizada para prevenir a corrosão. Contudo, esses revestimentos são geralmente produzidos usando banhos tóxicos a base de cianeto, o que eleva o custo do processo devido ao tratamento posterior dos rejeitos gerados. Este trabalho propõe um estudo inicial para a produção de revestimentos de ligas de Cu-Sn, com propriedades anticorrosivas, utilizando um banho eletrolítico menos agressivo. Os revestimentos foram eletrodepositados em substrato de aço-carbono utilizando eletrólitos ácidos contendo CuCl_2 , SnCl_2 e glicina. Os revestimentos produzidos foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. Os resultados de EIE e polarização mostraram que os filmes produzidos não atuaram como revestimentos protetores, embora um aumento nos valores da resistência de transferência de carga (R_{tc}) tenha sido observado para filmes produzidos com maiores teores de cobre. A análise de MEV evidenciou a formação de revestimentos porosos, o que pode explicar seu comportamento eletroquímico.

^aMSc-Aluno de Doutorado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

^bDSc-Professor Adjunto - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

^cDSc-Professor Adjunto - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Palavras-chave: Corrosão, glicina, liga Cu-Sn, revestimento

Introdução

A eletrodeposição é um dos métodos mais utilizados para a produção de filmes de metais e ligas metálicas em muitos processos tecnológicos e possui grande interesse econômico, pois permite que materiais menos nobres sejam empregados industrialmente, com excelentes resultados(1). Os materiais obtidos por este processo devem possuir propriedades de resistência à corrosão, propriedades mecânicas, brilho, entre outras (2).

Entre os metais mais frequentemente utilizados para várias aplicações técnicas, o cobre pode ser citado devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, boa ductilidade e resistência à corrosão e à oxidação. No entanto, a baixa resistência mecânica do cobre, principalmente em altas temperaturas e a indesejável resistência ao desgaste limitam a sua aplicação(3).

Ligas de Cu-Sn possuem ampla aplicação na indústria microeletrônica, pois apresentam características e propriedades como baixa tensão superficial, soldabilidade e ductilidade, além de apresentarem também uma maior resistência à corrosão, geralmente devido ao aumento do teor de Sn na liga (4). Assim, a produção destas ligas é interessante do ponto de vista industrial, já que estas conferem melhores propriedades funcionais ao metal.

Atualmente, é necessário levar em consideração a questão ambiental, sendo a mesma um item bastante importante relacionado aos métodos utilizados para a produção dos materiais. Na eletrodeposição de ligas de cobre, o complexante mais utilizado é o cianeto, o qual possui elevada toxicidade. Devido a isso tem sido substituído por outros complexantes menos agressivos ao meio ambiente (1, 5).

Dessa forma faz-se necessário avaliar a produção de revestimentos metálicos utilizando banhos ambientalmente não agressivos. Dentre estes, a glicina pode ser citada por não ser tóxica ao ambiente e possuir baixo custo, além de produzir revestimentos com alta aderência (6). Sendo assim, esse trabalho propôs um estudo inicial para a produção de revestimentos de ligas metálicas de Cu-Sn, utilizando eletrólitos em meio ácido contendo CuCl_2 , SnCl_2 e glicina.

Metodologia

Corpos de prova

Foram utilizados discos metálicos de aço-carbono AISI 1020, cuja composição química em % massa está descrita na Tabela 1 (7). Os discos apresentavam área média de aproximadamente $4,9 \text{ cm}^2$.

Tabela 1- Composição química do aço carbono AISI 1020

Elemento	C	Mn	P	S _{máx}	Si	Cu	Cr	Ni
Massa (%)	0,16	0,63	0,012	0,031	0,012	0,01	0,03	0,01

Os discos foram lixados com lixas d'água de 100 mesh a 600 mesh de granulometria, polidos com alumina grau 2, lavados com água destilada e álcool etílico, e secos com jato de ar quente. Antes dos ensaios de eletrodeposição, os discos foram desengordurados em solução aquecida de lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹ e hidróxido de sódio 40 g L⁻¹.

Preparo dos banhos eletrolíticos

Foram preparadas duas soluções para os banhos eletrolíticos contendo diferentes concentrações de íons de Cu e Sn, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2- Composição das soluções utilizadas como banhos eletrolíticos

Solução	CuCl ₂ ·2H ₂ O (mol L ⁻¹)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (mol L ⁻¹)	Glicina (mol L ⁻¹)	Benzotriazol (mol L ⁻¹)	pH
1	0,02	0,2	0,5	0,01	0,37
2	0,2	0,02	0,5	0,01	0,65

Como a solubilidade do composto SnCl₂ no meio contendo glicina foi baixa, fez-se necessário empregar um meio muito ácido (pH<1) para que o sal de estanho pudesse ser solubilizado no banho proposto. Desse modo o benzotriazol, conhecido como um inibidor de corrosão efetivo (8-10), foi utilizado para tentar minimizar o ataque do meio ácido ao substrato de aço, evitando, assim, sua corrosão durante os ensaios de produção dos revestimentos.

Ensaio Eletroquímicos

Curvas de polarização potenciodinâmica

Foi realizado o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica catódica nos eletrólitos estabelecidos, com velocidade de agitação de 300 rpm, em um intervalo de potencial entre o potencial de circuito aberto e -2,00 V (ECS) e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Os ensaios foram realizados utilizando o potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N, com uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (aço-carbono), o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e um contraeletrodo de platina.

Ensaio de eletrodeposição (produção do revestimento)

A partir dos resultados de polarização potenciodinâmica, foram selecionadas duas densidades de corrente para cada solução ($i = 10 \text{ A m}^{-2}$ e $i = 100 \text{ A m}^{-2}$) visando a realização dos ensaios de eletrodeposição. Assim, os revestimentos foram produzidos em duplicatas para cada densidade de corrente escolhida, nas duas soluções (Solução 1 e Solução 2) e com velocidade de agitação de 300 rpm.

Caracterização dos revestimentos metálicos

Caracterização morfológica

A análise morfológica dos revestimentos produzidos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM G510 LV, em alto vácuo, detector SEI e tensão de 20 kV. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) também foi utilizada para analisar quantitativamente as amostras.

Caracterização Química

Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos, após dissolução dos revestimentos em ácido nítrico 20 % v/v, por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Caracterização eletroquímica

Para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. Nos ensaios de EIE, foi utilizada uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz, com uma amplitude de 10 mV. Para os ensaios de polarização potenciodinâmica, a faixa de potencial aplicada foi de -0,5V a + 0,5V em torno do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto. O eletrólito utilizado nos ensaios eletroquímicos foi uma solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados utilizando o potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N com uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (aço-carbono revestido com a liga Cu-Sn), o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um contraeletrodo de platina.

Os ensaios de EIE foram simulados através de circuitos elétricos equivalentes utilizando o software NOVA 1.10 Metrohm Autolab. O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) foi calculado a partir do elemento de fase constante (EFC) através da equação 1:

$$C_{DCE} = (EFC)^{\frac{1}{N}} \times R_{tc}^{(N-1)} \quad (1)$$

Resultados e discussão

Ensaio Eletroquímico

Curvas de polarização

A Figura 1 exibe as curvas de polarização obtidas para o eletrodo de aço-carbono nos dois banhos eletrolíticos contendo diferentes concentrações de íons de Cu e Sn. A polarização foi realizada com o objetivo de selecionar os valores de densidade de corrente (i) para os ensaios de eletrodeposição e verificar o efeito das concentrações dos íons metálicos no processo de eletrodeposição.

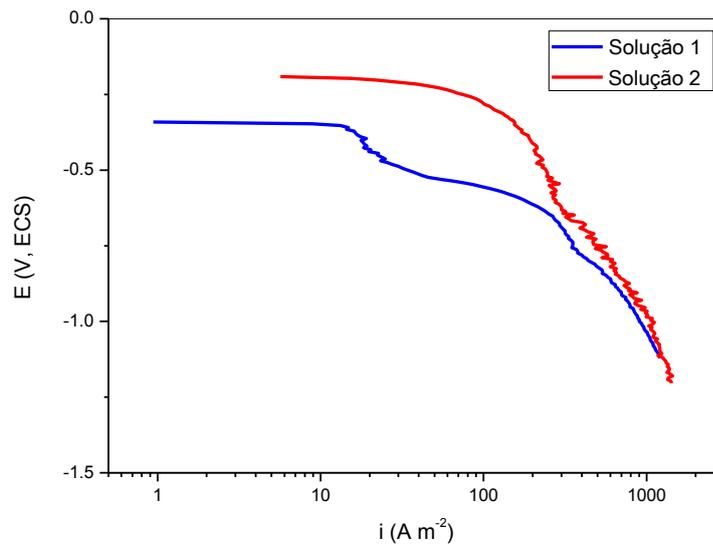


Figura 1- Curvas de polarização para o aço-carbono nos diferentes eletrólitos

A partir das curvas de polarização (Figura 1) é possível observar que a condição em que o eletrólito continha maior concentração de Cu^{2+} (Solução 2) apresentou uma despolarização do substrato, o que pode facilitar a redução dos íons do metal mais nobre (Cu^{+2}), dificultando, conseqüentemente, a deposição dos íons Sn^{2+} . Por outro lado, na condição contendo maior quantidade de Sn^{2+} (Solução 1), o processo se inicia em potenciais mais negativos, dificultando a redução dos íons de cobre e favorecendo, provavelmente, a deposição do estanho. Contudo, é importante ressaltar que em maiores valores de densidade de corrente catódica (potenciais muito negativos), as duas curvas estão muito próximas entre si. Como o meio usado é muito ácido em função das limitações apresentadas anteriormente, a reação de redução de íons H^+ (HER) deve prevalecer à redução dos íons Sn^{2+} nesta região.

Com base nas curvas de polarização da Figura 1, os revestimentos metálicos de Cu-Sn foram produzidos nas densidades de corrente (i) de 10 A m^{-2} e 100 A m^{-2} em ambas as soluções.

Caracterização dos Revestimentos

Caracterização morfológica e semi-quantitativa (MEV e EDS)

As micrografias obtidas para as superfícies dos revestimentos de ligas Cu-Sn, produzidos na Solução 1 da Tabela 2, a partir das densidades de corrente escolhidas, são apresentadas na Figura 2. A Figura 3 mostra os espectros de EDS referentes aos revestimentos apresentados.

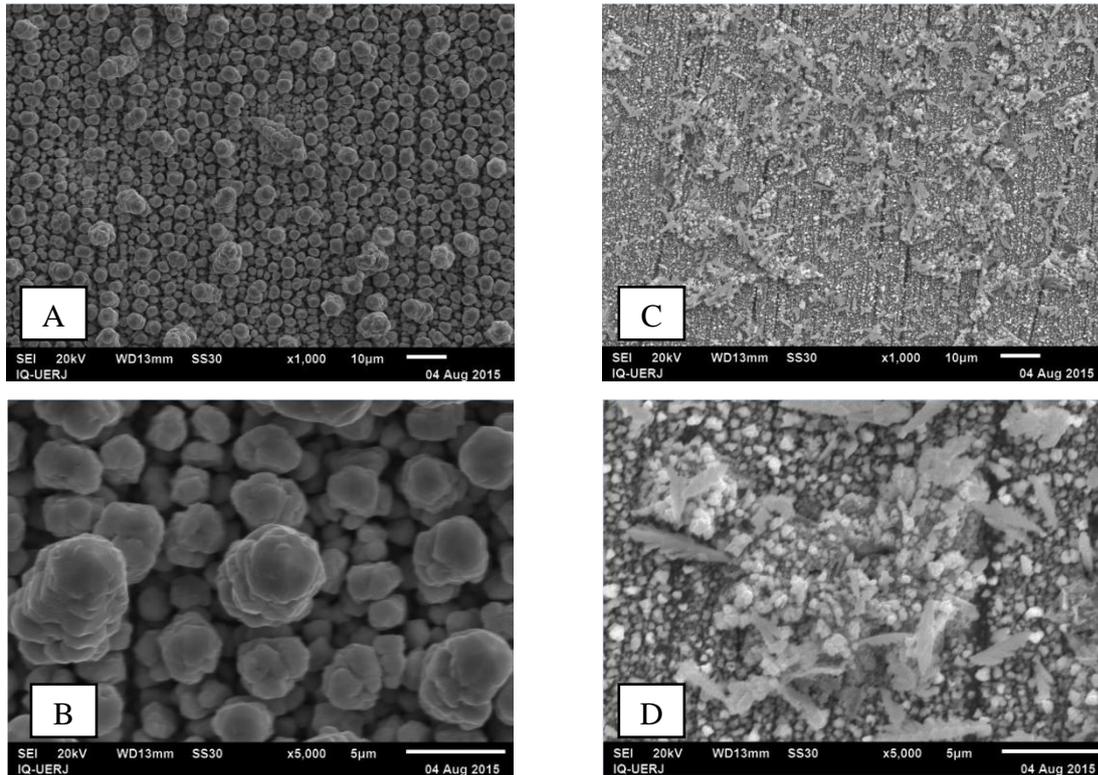


Figura 2– Microscopias para os revestimentos Cu-Sn produzidos a partir da Solução 1, utilizando as densidades de corrente escolhidas: $i = 10 \text{ A m}^{-2}$, com aumento de 1000X (A) e 5000X (B); $i = 100 \text{ A m}^{-2}$, com aumento de 1000X (C) e 5000X (D)

As Figuras 2A e 2B mostram a superfície do eletrodepósito obtido a partir do banho contendo maior concentração de íons Sn^{+2} (Solução 1) e densidade de corrente de 10 A m^{-2} . Este revestimento apresentou-se uniforme com grãos bem distribuídos sobre a superfície. Morfologia de ligas Cu-Sn em forma de grãos é bem reportada na literatura (11-13). Quando a densidade de corrente foi variada para 100 A m^{-2} (Figuras 2C e 2D), o revestimento exibiu um aspecto diferente, com formação de menores grãos, além de uma morfologia dendrítica. Resultado semelhante foi encontrado por Silva Jr. (14) em seu estudo sobre ligas Cu-Sn em meio de citrato e por Correia, Façanha e Lima-Neto (15) em seus trabalhos sobre o comportamento de ligas Cu-Sn em meio de pirofosfato e pH ácido. Estes autores relacionaram a forma dendrítica do revestimento com um aumento da deposição do Cu na liga o que consequentemente dificultou a deposição do Sn. Essa morfologia dendrítica sugere também uma baixa aderência do revestimento à superfície (14).

As diferenças encontradas nos resultados de MEV sugerem a influência do parâmetro densidade de corrente na produção do eletrodepósito.

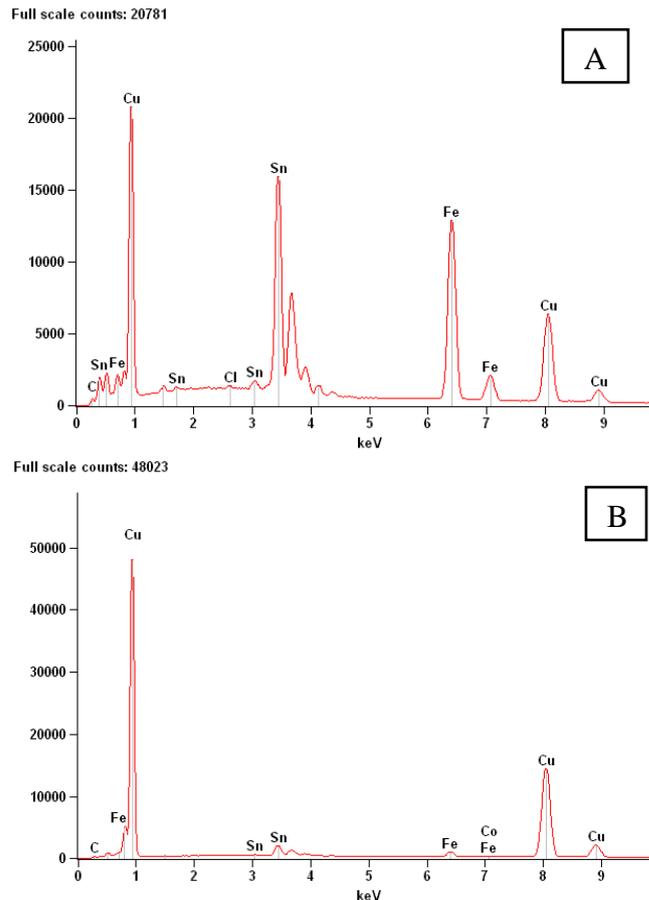


Figura 3 – Espectros de EDS para os revestimentos Cu-Sn produzidos a partir da Solução 1 (A) $i = 10 \text{ A m}^{-2}$; (B) $i = 100 \text{ A m}^{-2}$.

O espectro ilustrado na Figura 3A mostra os elementos que compõem a liga Cu-Sn obtida a partir do banho eletrolítico contendo a maior concentração de íons Sn^{+2} (Solução 1) e aplicação de uma densidade de corrente de 10 A m^{-2} . Foram detectados picos de Cu e Sn em maior intensidade, sugerindo que estes elementos foram eletrodepositados satisfatoriamente, formando o revestimento, como o esperado. O pico de Fe está associado ao substrato de aço-carbono. Já para a liga Cu-Sn obtida no mesmo banho, porém com densidade de corrente de 100 A m^{-2} (Figura 3B), a intensidade do pico do Sn diminuiu significativamente, indicando que a deposição deste elemento foi desfavorecida com o aumento da densidade de corrente, provavelmente em função da HER. Estes resultados estão de acordo com as diferenças encontradas na morfologia destes revestimentos (Figura 2), conforme também verificado por Correia, Façanha e Lima-Neto (15).

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas para as superfícies dos revestimentos de ligas Cu-Sn, produzidos na Solução 2 da Tabela 2, a partir das densidades de corrente escolhidas, e os espectros de EDS referentes aos revestimentos apresentados.

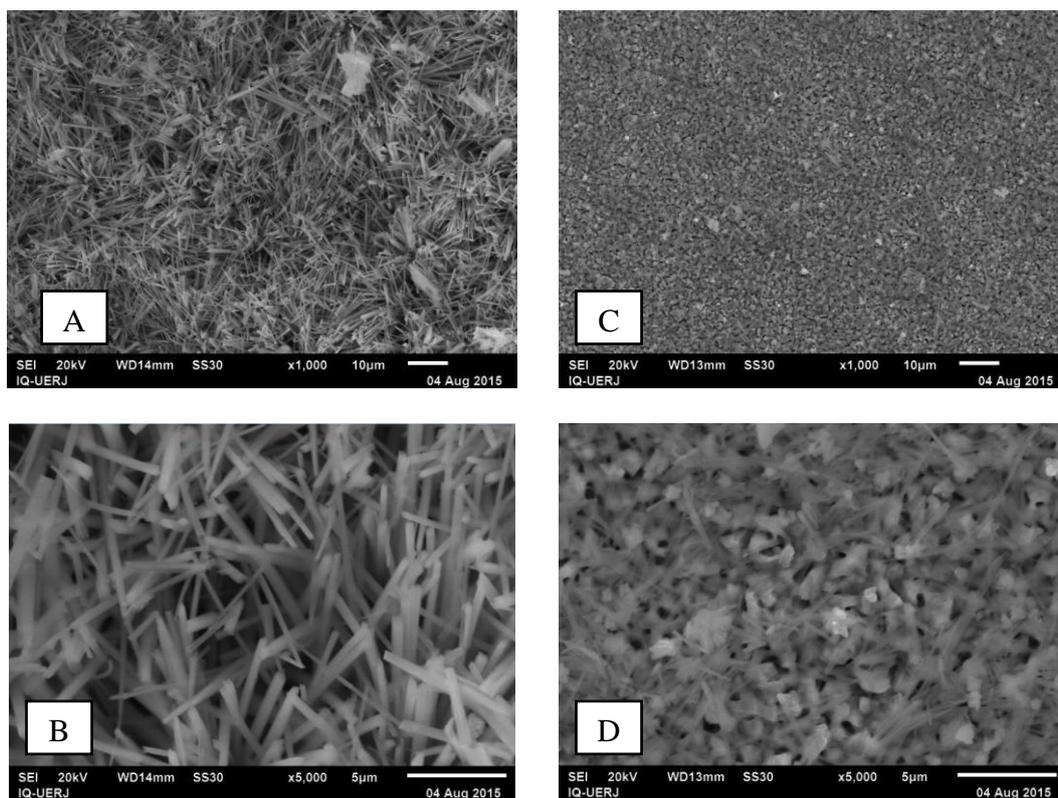


Figura 4 – Microscopias para os revestimentos Cu-Sn produzidos a partir da Solução 2, utilizando as densidades de corrente escolhidas: $i = 10 \text{ A m}^{-2}$, com aumento de 1000X (A) e 5000X (B); $i = 100 \text{ A m}^{-2}$, com aumento de 1000X (C) e 5000X (D)

Já para a superfície do revestimento obtido no banho contendo maior concentração de íons Cu^{+2} (Solução 2), a morfologia encontrada foi bem diferente da anterior. No valor de densidade de corrente de 10 A m^{-2} (Figuras 4A e 4B), o revestimento apresentou uma superfície também uniforme, mas aparentemente porosa, e com uma morfologia na forma de agulhas ao invés de grãos. No revestimento produzido sob densidade de corrente de 100 A m^{-2} (Figuras 4C e 4D), a superfície apresentou uma morfologia mista, variando entre a forma de grãos e agulhas.

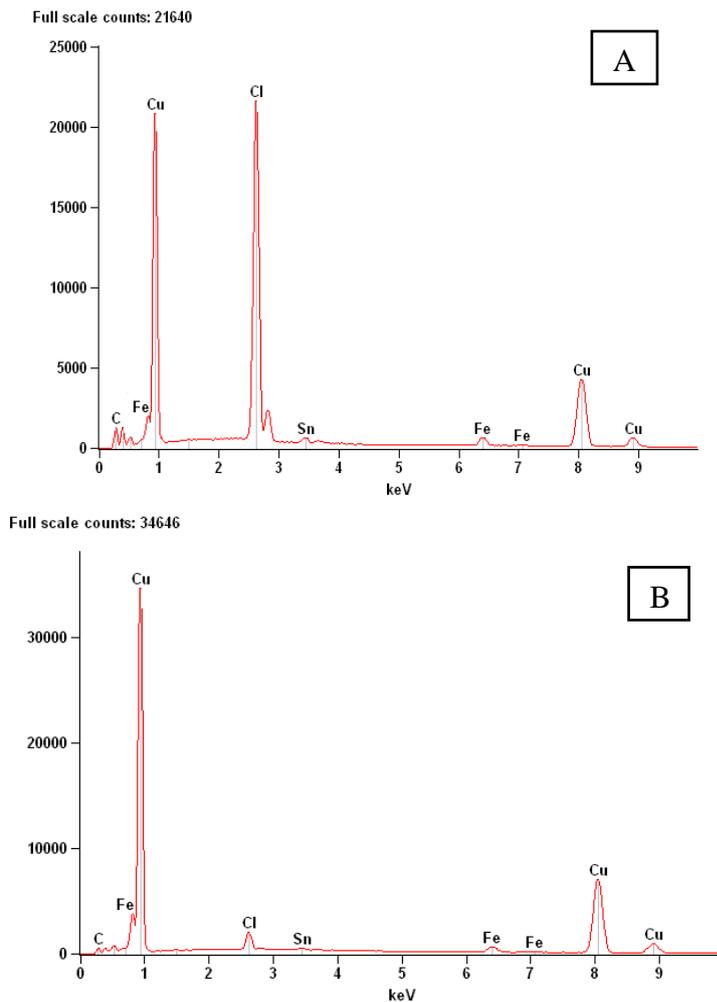


Figura 5 – Espectros de EDS para os revestimentos Cu-Sn produzidos a partir da Solução 2 (A) $I = 10 \text{ A/m}^2$; (B) $I = 100 \text{ A/m}^2$.

Para o espectro do filme Cu-Sn obtido no banho contendo maior concentração de íons Cu^{+2} (Solução 2) e densidade de corrente (i) de 10 A m^{-2} (Figura 5A), além dos picos de Cu e Sn também foi observado um pico de Cl em alta intensidade, sugerindo que pode ter sido formado no meio o complexo CuCl_2^- , o qual, provavelmente, foi incorporado à superfície do substrato na forma de CuCl (s) , resultando no aspecto diferenciado da morfologia em forma de agulhas observada na análise de MEV (Figuras 3C e 3D). Quando o valor de i foi aumentado para 100 A m^{-2} , a intensidade desse pico de Cl diminuiu. O pico de Cl observado no espectro é devido à presença de meio ácido (HCl) no banho, o qual foi utilizado para solubilizar o Sn. Correia, Façanha e Lima-Neto (15) também observaram pico de Cl no espectro de EDS utilizado para caracterizar ligas de Cu-Sn obtidas em meio de pirofosfato e HCl. Esses autores verificaram que, em meio ácido, após a dissolução do cobre eletrodepositado na solução, a superfície do eletrodo foi recoberta com uma camada mais densa, indicando a formação de complexos CuCl_2^- no meio.

De maneira geral, os espectros obtidos sugerem que no processo de eletrodeposição com a Solução 2 há a formação de revestimentos de Cu com baixíssimas concentrações de Sn. Sendo

essa uma análise semiquantitativa, essa suposição deverá ser confirmada pela caracterização química dos revestimentos.

Caracterização Química

A Tabela 3 mostra os teores de Cu e Sn em % m/m, obtidos a partir da técnica de ICP-OES para os revestimentos produzidos. Ao analisar estes resultados é possível observar que para todas as ligas o teor de Cu foi sempre muito superior ao do Sn, mesmo no eletrólito contendo maior concentração iônica deste metal. Em meio ácido a glicina pode complexar com o cobre formando o complexo $[\text{CuGl}]^+$ (16) e com o estanho formando $[\text{SnGl}]^+$ ou $[\text{SnHGl}]^{2+}$ (17). É possível sugerir que o baixo teor de estanho depositado no revestimento tenha ocorrido devido à formação de complexos estáveis de Sn-Glicina, o que pode ter desfavorecido a redução de íons Sn^{+2} , facilitando a deposição de íons Cu^{+2} . Porém, novos experimentos ainda são necessários para que seja possível uma conclusão mais definitiva sobre esse assunto.

Tabela 3– Teores de Cu e Sn nos revestimentos de Cu-Sn, produzidos a partir das soluções da Tabela 2

Amostras	Teor de Cu (% m/m)	Teor de Sn (%m/m)
Solução 1 e i = 10 A m ² (Experimento 1)	96,56	3,44
Solução 1 e i = 100 A m ² (Experimento 2)	98,10	1,90
Solução 2 e i = 10 A m ² (Experimento 3)	98,85	1,15
Solução 2 e i = 100 A m ² (Experimento 4)	99,25	0,75

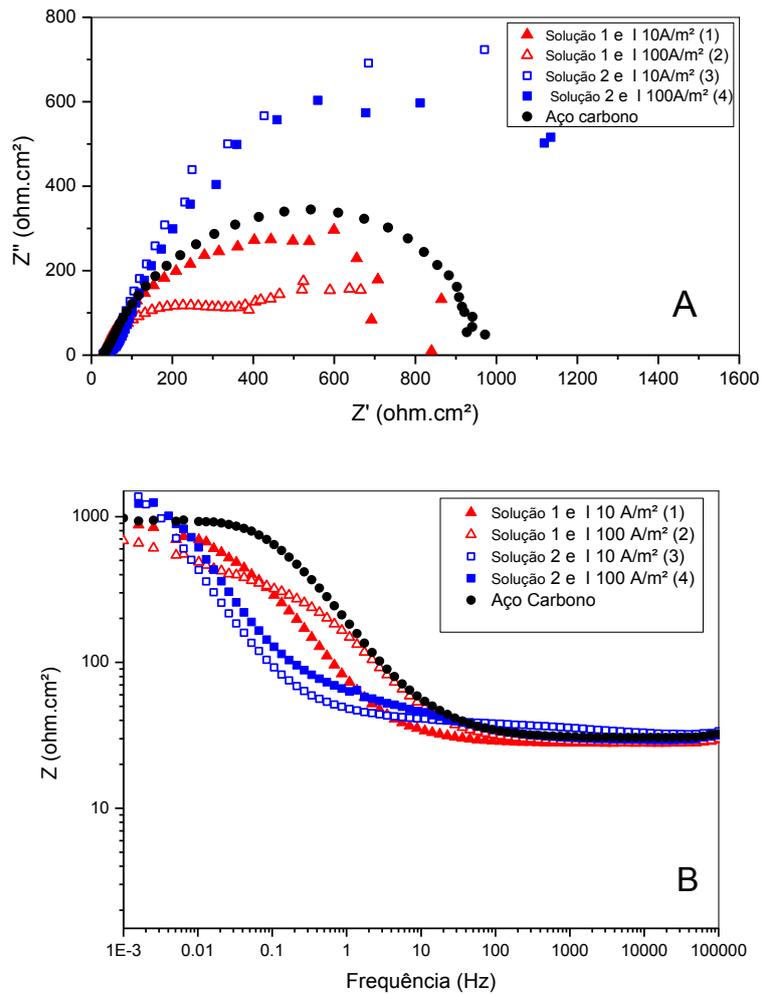
Entre todos os revestimentos produzidos, a Tabela 3 mostra que apenas aquele obtido a partir das condições do Experimento 1 apresentou composição próxima à liga de bronze comercial (95 % m/m Cu – 5 % m/m Sn). Esse resultado está de acordo com o visualizado no espectro de EDS (Figura 4A) para esta condição, em que foi observado o maior pico de Sn. Porém quando o valor da densidade de corrente foi aumentado o teor de Sn diminuiu, provavelmente pelo favorecimento da redução dos íons H^+ , muito abundantes no meio.

Pode-se notar também na Tabela 3 que para as ligas obtidas no eletrólito contendo maior concentração de íons Cu^{2+} , obteve-se maior teor de Cu e menor teor de Sn, tal como o esperado, por tratar-se de uma deposição regular.

Caracterização Eletroquímica

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de liga Cu-Sn em comparação com o substrato de aço-carbono nu. Os diagramas de Nyquist, Bode e fase para os diferentes revestimentos obtidos e para o aço-carbono em meio de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados na Figura 6.



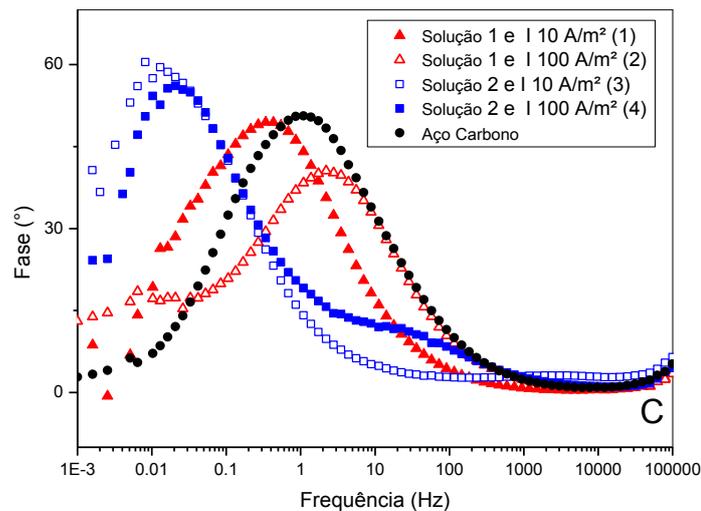


Figura 6- Diagramas de Nyquist (A), Bode (B) e fase (C) para os revestimentos Cu-Sn e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Considerando que os diâmetros dos arcos capacitivos no diagrama de Nyquist (Figura 6A) indicam maior resistência do revestimento à transferência de carga, observa-se que apenas dois dos revestimentos, obtidos a partir dos Experimentos 3 e 4 da Tabela 3, apresentaram arcos capacitivos maiores, em comparação com aqueles obtidos a partir do ensaio em branco (substrato de aço-carbono nu). Esses resultados sugerem que tais revestimentos seriam protetores, dificultando a corrosão do substrato. Já para os filmes obtidos nos eletrólitos com maior concentração de Sn (Experimentos 1 e 2) o tamanho dos arcos capacitivos mostrou-se menor do que para o aço-carbono nu, indicando que estes revestimentos não apresentaram uma resistência à corrosão satisfatória.

Analisando os gráficos de Bode (Figura 6B) é possível notar que para ambos os revestimentos obtidos no banho eletrolítico contendo a maior concentração de Cu²⁺ (Experimentos 3 e 4), apesar de um ligeiro aumento no valor de módulo de Z, as curvas mostraram-se deslocadas para menores valores de frequência em comparação ao ensaio em branco e também com os outros dois revestimentos (Experimentos 1 e 2). Para a mesma comparação, os diagramas de fase (Figura 6C) dos revestimentos produzidos a partir das condições dos Experimentos 3 e 4 apresentam um deslocamento do valor máximo do ângulo de fase para menores valores de frequência. Além disso, o filme formado nas condições do Experimento 4 apresenta um ombro em frequências maiores (Figura 6C), não observado anteriormente na Figura 6A. Estes resultados verificados nos diagramas de Bode e fase indicam que, apesar de aparentarem maiores tamanhos de arcos capacitivos no diagrama de Nyquist, os filmes de Cu-Sn formados sobre a superfície do aço-carbono a partir da solução com maior concentração de Cu²⁺, não se caracterizam como revestimentos protetores como se esperava. Com base nas morfologias observadas na Figura 4, um filme poroso foi provavelmente formado, o qual não foi capaz de impedir a continuidade do processo corrosivo do metal no eletrólito (solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹) (18).

Para melhor interpretar os resultados obtidos a partir da técnica de impedância eletroquímica, estes foram simulados utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes, onde os dados

referentes à resistência de transferência de carga (R_{tc}) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) são obtidos pela simulação do processo eletroquímico (19). A Figura 7A ilustra o circuito utilizado para simular os dados de EIE para o ensaio branco, onde R_e representa a resistência do eletrólito, R_{tc} é a resistência à transferência de carga, e EFC representa o elemento de fase constante, associado com a capacitância da dupla camada elétrica. Já para os revestimentos Cu-Sn, os dados de EIE foram simulados utilizando um modelo de circuito equivalente diferente, apresentado na Figura 7B, devido à presença de um filme (o revestimento) sobre o substrato de aço-carbono. Nesse caso, R_f e EFC_f se referem à resistência e ao elemento de fase constante do filme, respectivamente.

O ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1 % (18).

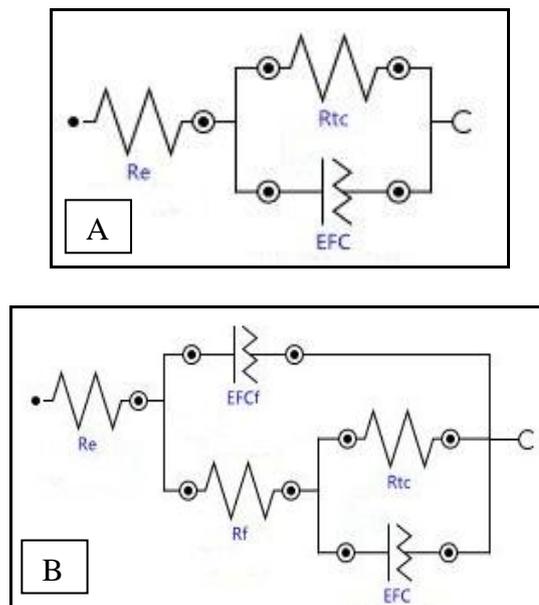


Figura 7 – Modelos de circuitos equivalentes utilizados para simular os dados de EIE. (A) Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIE do ensaio branco. (B) Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIE para os revestimentos Cu-Sn

Os valores de R_{ct} e de C_{DCE} , obtidos após a simulação dos dados de EIE de todos os ensaios, estão apresentados na Tabela 4. Essa tabela também apresenta os valores de N , termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo, bem como os valores de R_f , C_{DCEf} , que são a resistência e capacitância da dupla camada elétrica do filme, respectivamente, obtidos para o ensaio dos revestimentos Cu-Sn.

O valor de C_{DCE} apresentado na Tabela 4 foi calculado a partir da equação 1, apresentada na seção de Metodologia.

Tabela 4 - Valores de R_{ct} e de C_{DCE} obtidos a partir da simulação dos dados de EIE para o aço carbono e revestimentos Cu-Sn em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Amostras	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{DCE} (μ F cm ⁻²)	N	R_f (Ω cm ²)	C_{DCEf} (μ F cm ⁻²)	N_f
Branco	6,31	960,4	$1,59 \times 10^{-3}$	0,746	-	-	-
Solução 1 e i = 10 A m⁻² (1)	6,79	1180,9	$1,76 \times 10^{-1}$	0,854	11,07	$9,24 \times 10^{-4}$	0,720
Solução 1 e i = 100 A m⁻² (2)	6,15	1195,6	$9,20 \times 10^{-2}$	0,899	42,97	$3,67 \times 10^{-3}$	0,710
Solução 2 e i = 10 A m⁻² (3)	6,12	798,7	$2,80 \times 10^{-3}$	1,100	21,41	$8,94 \times 10^{-3}$	0,744
Solução 2 e i = 100 A m⁻² (4)	6,12	686,1	$2,97 \times 10^{-2}$	0,581	26,31	$1,86 \times 10^{-3}$	0,902

Os valores observados na Tabela 4 confirmam o que foi visto nos diagramas de EIE da Figura 6. Os revestimentos de Cu-Sn obtidos no eletrólito com maior concentração de Cu apresentaram maiores valores de R_{tc} , indicando que o filme formado na superfície do substrato de aço-carbono dificultou o processo de transferência de carga. Porém nota-se que houve um aumento do valor de C_{DCE} destes filmes em comparação com o ensaio branco, o que pode estar relacionado com os resultados observados no diagrama de fase (Figura 6C), caracterizando a formação de um filme poroso.

Para os revestimentos produzidos a partir da Solução 1 (contendo a maior concentração de Sn²⁺), foram verificados menores valores de R_{tc} e maiores valores de C_{DCE} em comparação ao substrato de aço nu, evidenciando que os filmes formados também não se mostraram resistentes ao processo de corrosão.

Assim, através da técnica de EIE foi possível verificar que os revestimentos de Cu-Sn produzidos nas condições desse trabalho não apresentaram uma resistência à corrosão satisfatória, levando à formação de filmes que não foram capazes de evitar a continuidade do processo corrosivo dos substratos de aço no eletrólito.

Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica, catódicas e anódicas obtidas para os revestimentos Cu-Sn e para o substrato de aço-carbono no eletrólito de NaCl 0,5 mol L⁻¹ estão apresentadas na Figura 8.

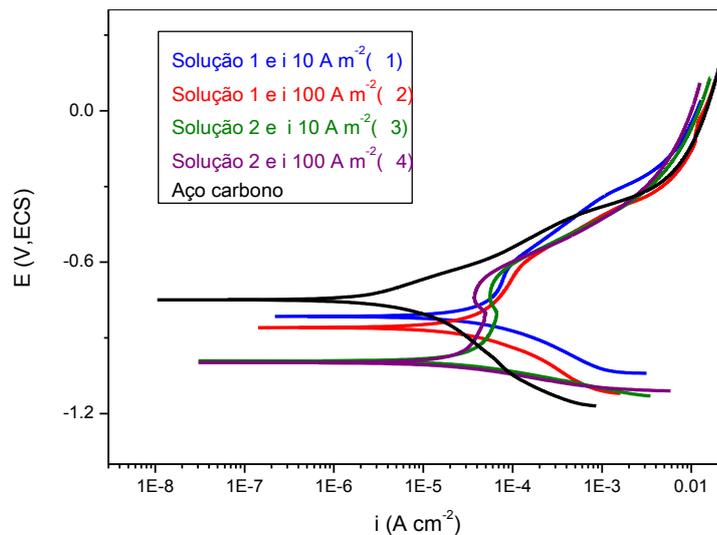


Figura 8 – Curvas de polarização para os revestimentos Cu-Sn e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Ao analisar a Figura 8 é possível observar que as curvas de polarização para todas as ligas Cu-Sn encontram-se deslocadas para potenciais mais negativos e maiores valores de densidade de corrente de corrosão, em comparação com as curvas obtidas para o substrato de aço nu. Esse resultado indica um aumento do processo corrosivo para os ensaios em que os revestimentos metálicos estavam presentes.

Nota-se ainda que as curvas obtidas a partir dos Experimentos 3 e 4 apresentam uma região no ramo anódico onde se percebe uma condição de passivação. Contudo, confirmando o que foi visto anteriormente para EIE, esse filme não protege suficientemente o metal de base.

Assim, os resultados de polarização potenciodinâmica confirmam o que foi visto nos ensaios de EIE, evidenciando que os revestimentos depositados no disco de aço não caracterizaram um filme protetor, mas sim um filme provavelmente poroso que não foi capaz de evitar a aceleração do processo corrosivo no meio.

Conclusões Parciais

Revestimentos metálicos foram produzidos em dois banhos eletrolíticos contendo diferentes concentrações de cobre e estanho visando a obtenção de ligas metálicas de Cu-Sn através da técnica de eletrodeposição. A partir das análises de MEV foi possível verificar que revestimentos uniformes e com diferentes morfologias (associadas com o tipo de banho e densidade de corrente aplicada) foram obtidos. A técnica de EDS e as análises químicas confirmaram que os elementos (Cu e Sn) foram eletrodepositados, formando os revestimentos contendo os dois metais, em quantidades diferenciadas, dependendo das condições empregadas. Porém, ao caracterizar os revestimentos eletroquimicamente através das técnicas de EIE e polarização, não foi observado um aumento da resistência à corrosão, indicando que os filmes formados não eram protetores, não sendo capazes de evitar a aceleração do processo corrosivo.

A glicina utilizada neste trabalho como complexante em meio ácido pode ter formado preferencialmente complexos Sn-Glicina estáveis, o que favoreceu a deposição de íons Cu^{+2} . Isto pode estar relacionado com o fato dos filmes formados não terem apresentado resistência à corrosão satisfatória, já que maiores resistências à corrosão em ligas Cu-Sn estão associadas com o aumento do teor de Sn na liga.

A presença de CuCl_2^- no meio, em função do meio ácido, e sua possível incorporação no depósito como CuCl (s) são fatores que podem ter contribuído para a morfologia porosa dos revestimentos de Cu-Sn, principalmente a partir da Solução 2. Esse fato comprova que a complexação dos íons Cu^{2+} pela glicina em meio ácido não ocorreu de maneira satisfatória.

Assim, pode-se concluir que o banho eletrolítico contendo glicina em pH ácido não foi eficiente para produzir filmes de Cu-Sn resistentes à corrosão, sugerindo que a atuação deste complexante requer que um meio menos ácido seja utilizado.

Referências bibliográficas

- (1). SILVA, F.; DO LAGO, D.; D'ELIA, E.; SENNA, L. Electrodeposition of Cu-Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. **Journal of applied electrochemistry**, v.40, n. 11, p. 2013-2022, 2010.
- (2). LANDOLT, D. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. **Electrochimica Acta**, v.39, n. 8, p. 1075-1090, 1994.
- (3). WANG, Y.; WAN, Y.; ZHAO, S.M.; TAO, H.; DONG, X. Electrodeposition and characterization of Al₂O₃-Cu (Sn), CaF₂-Cu (Sn) and talc-Cu (Sn) electrocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.106, n. 2, p. 162-166, 1998.
- (4). SÜRME, Y.; GÜRTEEN, 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, n. 1, p. 98-103, 2009.
- (5). FERREIRA, F.; SILVA, F.; LUNA, A.; LAGO, D.; SENNA, L. 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, n. 4, p. 473-481, 2007.
- (6). DE LIMA, T.; ROCHA, B.; BRAGA, A.; DO LAGO, D.; LUNA, A.; SENNA, L. Response surface modeling and voltammetric evaluation of Co-rich Cu-Co alloy coatings obtained from glycine baths. **Surface and Coatings Technology**, v.276, n. p. 606-617, 2015.
- (7). PAULA, M.S. **Avaliação da corrosão microbiológica do aço carbono 1020 em água do mar sintética na presença de bactérias redutoras de sulfato**. 2010. 105f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- (8). SELVI, S.T.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. **Journal of applied electrochemistry**, v.33, n. 12, p. 1175-1182, 2003.
- (9). SATPATI, A.; RAVINDRAN, P. Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1, 2, 3-benzotriazole in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v.109, n. 2, p. 352-359, 2008.

-
- (10). RODRIGUES, P.; V. AOKI, I.; ANDRADE, A.D.; OLIVEIRA, E.D.; AGOSTINHO, S. Effect of benzotriazole on electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2M sulphuric acid solution. **British Corrosion Journal**, v.31, n. 4, p. 305-308, 1996.
 - (11). SUBRAMANIAN, B.; MOHAN, S.; JAYAKRISHNAN, S. Structural, microstructural and corrosion properties of brush plated copper-tin alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.201, n. 3, p. 1145-1151, 2006.
 - (12). HAN, C.; LIU, Q.; IVEY, D.G. Nucleation of Sn and Sn-Cu alloys on Pt during electrodeposition from Sn-citrate and Sn-Cu-citrate solutions. **Electrochimica Acta**, v.54, n. 12, p. 3419-3427, 2009.
 - (13). ZANELLA, C.; XING, S.; DEFLORIAN, F. Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu-Sn coatings from a methanesulfonic acid electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v.236, n. p. 394-399, 2013.
 - (14). SILVA JR., J.C.S. **Estudo de eletrodeposição de ligas Cu-Sn em meio de citrato de sódio**. 2013. 143f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
 - (15). CORREIA, A.N.; FAÇANHA, M.X.; DE LIMA-NETO, P. Cu-Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, v.201, n. 16, p. 7216-7221, 2007.
 - (16). KUBLANOVSKY, V.; LITOVCHENKO, K. Mass transfer and mechanism of electrochemical reduction of copper (II) from aminoacetate electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.495, n. 1, p. 10-18, 2000.
 - (17). DJURDJEVIC, P.; DJOKIC, D. Protein interactions with bivalent tin. 1. Hydrolysis and complexation of tin (II) ion with glycine. **Journal of inorganic biochemistry**, v.62, n. 1, p. 17-29, 1996.
 - (18). SILVA, P.S. **Avaliação de biocidas no controle da corrosão microbiologicamente induzida do aço carbono 1020 por bactérias redutoras de sulfato**. 2015. 147f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
 - (19). CARVALHO, L.A.D.; ANDRADE, A.R.D.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova**, v.29, n. 4, p. 796-804, 2006.