
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Revestimentos de ligas Cu-Sn produzidos a partir de eletrólito ambientalmente não agressivo contendo tartarato de sódio: ensaios preliminares

Priscila Santos da Silva^a, Dalva C. B. do Lago^b, Lilian Ferreira de Senna^c

Abstract

Cu-Sn alloys coatings are widely used in microelectronic industry due to their excellent characteristics, such as ductility, weldability, malleability and corrosion protection in saline and acidic medium. The production of these coatings by electrodeposition is generally based on cyanide baths. However, due to their toxicity, these baths tend to be replaced by those based on complexing agents less aggressive to the environment. This work proposes an initial study for the electrodeposition of anticorrosive Cu-Sn alloys coatings by employing an environmentally non-aggressive electrolytic bath containing sodium tartrate. Thus, the coatings were deposited on carbon steel substrate by using pulsed current electrodeposition and using two electrolytes containing different concentrations of Cu (II) and Sn (II) ions. Sodium tartrate was used as the complexing agent. The coatings produced were characterized by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results showed that the increase in the concentration of Sn (II) ions in the solution favored the Sn deposition in the coating, which contributed to an improved anticorrosive performance of these films in NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Keywords: corrosion, Cu-Sn alloy, coatings, sodium tartrate

Resumo

Revestimentos de ligas Cu-Sn são amplamente utilizadas na indústria microeletrônica devido a suas excelentes características, tais como ductibilidade, soldabilidade, e proteção à corrosão em meios salinos e ácidos. A produção desses revestimentos por eletrodeposição é geralmente baseada em banhos a base de cianeto. Contudo, devido a sua toxicidade, esses banhos tendem a ser substituídos por outros menos agressivos ao meio ambiente. Este trabalho propõe um estudo inicial para a eletrodeposição de revestimentos anticorrosivos de ligas Cu-Sn, empregando um banho eletrolítico ambientalmente não agressivo contendo tartarato de sódio, empregado como agente complexante. Assim, os revestimentos foram depositados em substrato de aço carbono através de eletrodeposição por corrente pulsada e usando dois eletrólitos contendo diferentes concentrações de íons Cu (II) e Sn (II). Os revestimentos

^aMe.-Aluna de Doutorado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

^bDra.-Professora Associada - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

^cDra.-Professora Associada - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

produzidos foram caracterizados através das técnicas de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados mostraram que o aumento da concentração de íons Sn (II) na solução favoreceu a deposição de Sn no revestimento, o que contribuiu para um melhor desempenho anticorrosivo desses filmes em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Palavras-chave: corrosão, ligas Cu-Sn, revestimentos, tartarato de sódio

Introdução

Os revestimentos de ligas Cu-Sn apresentam uma melhor resistência à corrosão, em comparação com aqueles que contêm apenas cobre ou estanho, separadamente [1]. Geralmente, a resistência à corrosão dos revestimentos de Cu-Sn aumenta com o aumento do teor de Sn na liga [2].

A técnica de eletrodeposição é um dos métodos mais utilizados para a produção de filmes de ligas metálicas, como as ligas de Cu-Sn, permitindo a obtenção de materiais com diferentes propriedades, tais como dureza, resistência mecânica, resistência à corrosão, entre outros. Isso torna tais materiais viáveis para várias aplicações industriais [3, 4]. A eletrodeposição pode ser potencioestática ou galvanostática [5]. Quando usada de modo galvanostático, essa técnica pode ser realizada através da aplicação de corrente contínua ou pulsada. A eletrodeposição por corrente contínua tem a vantagem de ser um processo simples e de baixo custo. Porém, dependendo da condição de deposição empregada, pode gerar revestimentos com defeitos, trincas e estruturas porosas [6]. Por outro lado, o uso de corrente pulsada pode melhorar as propriedades dos revestimentos obtidos, proporcionando um refinamento no tamanho do grão, a redução de porosidade no depósito e também um aumento na taxa de deposição [7].

O uso de compostos conhecidos como agentes complexantes são necessários no processo de eletrodeposição de ligas, a fim de aproximar os potenciais de redução dos metais formadores das mesmas. O complexante mais utilizado para a eletrodeposição de ligas de cobre é o cianeto. Porém, este possui elevada toxicidade e a necessidade de um controle rigoroso das soluções de descarte. Assim, alternativas de banhos eletrolíticos que sejam eficientes e ao mesmo tempo ambientalmente não agressivos, tais como citratos, tartaratos, sulfamatos, e glicinatos, vêm sendo estudadas [3, 8, 9]. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo inicial para a produção de revestimentos anticorrosivos de ligas Cu-Sn em substratos de aço carbono, através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada. Além disso, empregou-se um banho eletrolítico ambientalmente não agressivo, contendo tartarato de sódio como agente complexante e diferentes concentrações dos íons Cu (II) e Sn (II) em solução.

Metodologia

Substratos

Os substratos utilizados foram discos metálicos de aço-carbono AISI 1020, com área média de aproximadamente 4,9 cm². Os discos foram lixados com lixas d'água de 100a 600 mesh de

granulometria, 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 $0,5 \text{ g L}^{-1}$ 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 Cu (II) e Sn (II), além do tartarato de sódio, utilizado como agente complexante, conforme descrito na Tabela 1. O pH das soluções foi ajustado para 5,65, através da adição de NaOH 1 mol L^{-1} .

Tabela 1- Composição das soluções utilizadas como banhos eletrolíticos

Solução	CuCl ₂ .2H ₂ O (mol L ⁻¹)	SnCl ₂ .2H ₂ O (mol L ⁻¹)	Tartarato de sódio (mol L ⁻¹)
1	0,2	0,02	0,5
2	0,02	0,1	0,5

Ensaio de eletrodeposição (produção do revestimento)

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados em duplicata, utilizando o potenciostato/galvanostato 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. Os revestimentos foram produzidos em cinco valores de densidades de corrente, correspondendo às condições A ($j = 20 \text{ A m}^{-2}$), B (50 A m^{-2}), C (80 A m^{-2}), D (100 A m^{-2}) e E (200 A m^{-2}), com velocidade de agitação de 300 rpm e temperatura ambiente (25°C). Para estabelecer melhor as condições do experimento e a solução estudada, em alguns casos será empregada a seguinte designação: A1, correspondendo à condição de ensaio A, usando a solução 1; B2, correspondendo à condição de ensaio B, usando a solução 2; e assim por diante.

A técnica utilizada para a produção dos revestimentos foi a eletrodeposição por corrente pulsada simples. Para isto, as densidades de corrente de pico catódico (j_c) foram calculadas usando a Equação 1, enquanto que a duração dos pulsos catódico (t_{on}) e anódico (t_{off}) foram obtidas com base nas Equações 2 e 3 [7, 10, 11]. A frequência de pulso (F) e o ciclo de trabalho (γ) foram fixados em 1000 Hz e 30% [12], respectivamente.

$$j_m = j_c \times \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (1)$$

$$F = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (3)$$

Caracterização dos revestimentos

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), usando o equipamento Thermo SCIENTIFIC iCAP 6000 SERIES.

Caracterização eletroquímica

Para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz, com uma amplitude de 10 mV. Todos os ensaios foram feitos após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto por cerca de 1h. 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 contra-eletrodo de platina.

Os ensaios de EIS 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 (CPE), usando a Equação 4:

$$C_{DCE} = (EFC)^{\frac{1}{N}} \times R_{tc}^{\left(\frac{1}{N}-1\right)} \quad (4)$$

Resultados e discussão

Ensaio de eletrodeposição (Produção dos revestimentos)

No presente trabalho, testes iniciais evidenciaram que em valores de $j = 5$ e 10 A m^{-2} , em meio eletrolítico contendo íons Cu (II), Sn (II) e tartarato de sódio, não foram obtidos depósitos aderentes ao substrato [13]. Assim, com base nestes resultados, foram selecionados cinco valores de densidade de corrente ($j = 20, 50, 80, 100$ e 200 A m^{-2}) para a produção dos revestimentos. Os valores médios das eficiências de corrente (E_f) encontrados para os revestimentos de liga Cu-Sn, produzidos por eletrodeposição galvanostática usando corrente pulsada simples, sobre substrato de aço de carbono, empregando as soluções 1 e 2 da Tabela 1, são apresentados na Figura 1.

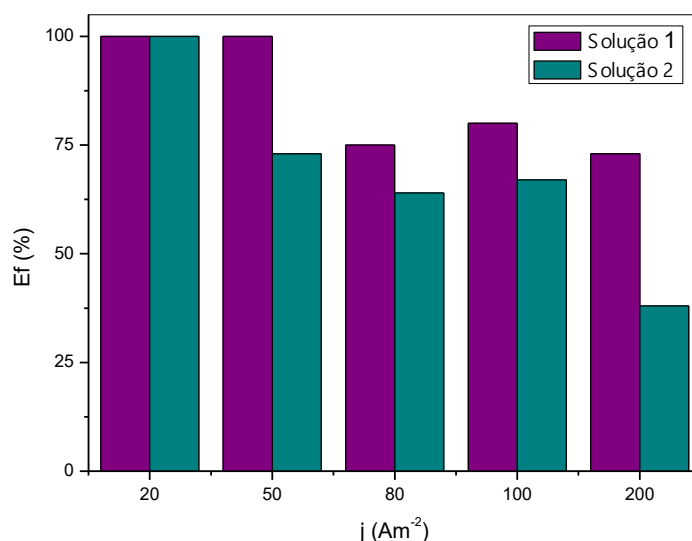


Figura 1 - Valores médios de eficiência de corrente catódica (E_f) obtidos a partir dos ensaios de eletrodeposição para as soluções empregadas

Verifica-se que as amostras produzidas na condição A (menor densidade de corrente aplicada, 20 A m^{-2}), obteve-se $E_f = 100 \%$, independente da solução utilizada, sugerindo que, nessa condição, toda corrente aplicada foi usada para a obtenção da liga depositada. Para a solução 1, o valor máximo também foi obtido para os revestimentos produzidos na condição B ($j = 50 \text{ A m}^{-2}$), enquanto que, todas as outras condições utilizadas originaram valores de E_f abaixo de 100%. Esse resultado sugere que outras reações paralelas podem ter ocorrido, o que poderia competir com as principais reações de redução dos íons metálicos. A reação de evolução de hidrogênio (HER) é a reação paralela mais provável de ter consumido parte da densidade de corrente aplicada, impedindo assim que $E_f = 100\%$ fosse obtido no processo de deposição [14].

Para a solução 2, todos os valores de E_f foram menores do que aqueles verificados para a solução 1, exceto na condição A ($j = 20 \text{ A m}^{-2}$), já mencionada. O filme produzido na condição E, usando essa solução (E2, $j = 200 \text{ A m}^{-2}$) evidenciou o menor valor de E_f (38%) entre todas as condições estudadas. Mais uma vez, esse resultado pode estar relacionado com o processo de HER que, provavelmente, prevaleceu às reações de redução dos íons metálicos.

Caracterização dos revestimentos

Caracterização química

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes aos valores médios dos teores dos elementos Cu (%m/m Cu) e Sn (%m/m Sn), para os revestimentos obtidos em cada densidade de corrente aplicada, usando as duas soluções estudadas.

Tabela 2 – Teores médios de Cu e Sn nos revestimentos de Cu-Sn, produzidos a partir das soluções empregadas nesse estudo

Amostras	j (A m ⁻²)	Solução 1		Solução 2	
		Teor de Cu (% m/m)	Teor de Sn (%m/m)	Teor de Cu (% m/m)	Teor de Sn (%m/m)
A	20	100	-	99,86	0,14
B	50	98,00	2,00	26,40	73,60
C	80	95,67	4,32	97,62	2,37
D	100	97,25	2,80	43,54	56,15
E	200	98,41	1,53	42,51	57,50

É interessante notar que, independente da solução utilizada, os revestimentos produzidos na condição A (A1 e A2) são compostos basicamente por cobre. Sendo o cobre o metal mais nobre na liga, o processo de redução dos íons Cu (II) não sofre polarização em baixos valores de densidades de corrente [3, 8, 15]. Silva et al. [3] mostraram que a quantidade de 100% m/m Cu foi depositada em valores de $j \leq 10 \text{ A m}^{-2}$, para eletrodeposições de ligas Cu-Zn a partir de banhos contendo íons Cu (II), Zn (II) e citrato de sódio. Desse modo, verifica-se que os filmes produzidos nessas condições não devem ser adequados para a produção da liga desejada, sugerindo que a redução dos íons Sn (II) pode ser favorecida utilizando densidade de corrente mais elevada ($j \geq 50 \text{ A m}^{-2}$).

Em todas as condições estudadas para a solução 1 (A1 até E1), os valores de %m/m Cu foram sempre bem superiores aos de %m/m Sn. Maiores teores de cobre realmente eram esperados já que neste caso foi utilizada uma razão Cu:Sn = 10:1 e por se tratar de uma liga de deposição regular [16]. Apesar do íon tartarato ter sido utilizado no banho como agente complexante, visando diminuir a redução dos íons Cu (II) [17], sua atuação, nesse caso, não parece ter sido suficiente para aumentar o teor de Sn no revestimento. Sob as condições de pH utilizadas nestes experimentos (pH = 5,65), a espécie predominante é o ânion tartarato (L^{2-}). Portanto, as constantes de estabilidade para os complexos Cu-tartarato (CuL_2^{2-}) e Sn-tartarato (SnL_2^{2-}), são, respectivamente, $1,00 \times 10^4$ e $3,02 \times 10^{11}$ [13]. Dessa forma, pode-se sugerir que na concentração empregada na solução 1, o tartarato de sódio complexou preferencialmente os íons Sn (II), dificultando sua redução, o que resultou nos baixos teores de Sn verificados na Tabela 2. A condição em que se observou maior teor de Sn foi a C1 ($j = 80 \text{ A m}^{-2}$). Nesse caso, o revestimento apresentou composição próxima ao do bronze comercial (95 % m/m Cu – 5 % m/m Sn). Revestimentos de Cu-Sn contendo 4-10% m/m Sn apresentam propriedades anticorrosivas e podem ser utilizadas como peças decorativas [18]. É interessante notar que, a partir da condição C1, houve um decréscimo do teor de Sn na liga. Em concordância com o que foi verificado na Figura 1, em maiores valores de densidade de corrente catódica (potenciais muito negativos), a reação de redução de íons H^+ (HER) deve prevalecer. Desse modo, o processo de HER deve ter sido favorecido, em relação à redução dos íons Sn (II) nesta região.

Exceto nas condições A2 ($j = 20 \text{ A m}^{-2}$) e C2 ($j = 80 \text{ A m}^{-2}$), foi possível observar na Tabela 2, um aumento nos valores de %m/m Sn no revestimento, ao aumentar a concentração de íons Sn (II) no eletrólito (solução 2). Sugere-se que, nesse caso, em presença de menor concentração de íons Cu (II) no eletrólito, o tartarato de sódio tenha conseguido cumprir seu papel de agente complexante, contribuindo para a redução dos íons Sn (II). Assim, com o uso da solução 2 nas condições B2, D2 e E2, revestimentos com maiores teores de Sn do que de Cu foram produzidos. Já para a condição C2 ($j = 80 \text{ A m}^{-2}$), provavelmente ocorreu um

processo de deposição irregular, em que os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são muito menores do que nos sistemas de revestimentos de ligas regulares [19], resultando assim no baixo teor de Sn observado nesse caso. Contudo, novos experimentos ainda são necessários para que uma avaliação mais detalhada desse processo possa ser obtida.

Desse modo, estes resultados mostram que as variáveis de deposição composição do banho eletrolítico e densidade de corrente, influenciaram o processo de eletrodeposição de ligas, tanto em termos de eficiência de corrente, como principalmente em relação ao teor relativo dos metais na composição do revestimento.

Caracterização eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de liga Cu-Sn, produzidos nas condições experimentais propostas, em comparação com o substrato de aço-carbono nu.

As Figuras 2A e 2B exibem os diagramas de Nyquist para os revestimentos de Cu-Sn obtidos, respectivamente, nas soluções 1 e 2 (Tabela 1), e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

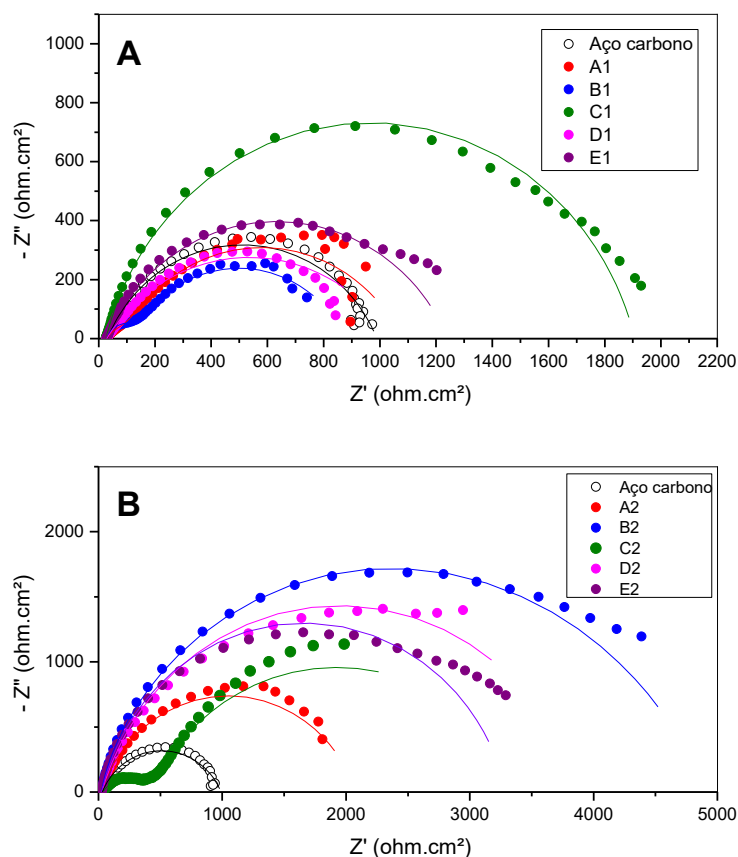


Figura 2 - Diagramas de Nyquist para os revestimentos Cu-Sn, obtidos a partir das soluções 1 (A) e 2 (B), e para o aço carbono, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

De modo geral, maiores diâmetros dos arcos capacitivos no diagrama de Nyquist (Figura 2) indicam maior resistência do revestimento à transferência de carga. Na Figura 2A, observa-se que apenas os revestimentos obtidos nas condições C1 e E1 ($j = 80 \text{ A m}^{-2}$ e $j = 200 \text{ A m}^{-2}$, respectivamente) apresentaram diâmetros de arcos capacitivos maiores do que o obtido para o substrato de aço carbono. Este resultado sugere que apenas os filmes produzidos nessas condições podem ser considerados como revestimentos protetores, diminuindo a corrosão do substrato. Observa-se nessa figura também que o filme obtido na condição C1, o qual continha 95,67 % m/m Cu e 4,32 % m/m Sn, foi o que apresentou melhor desempenho. Por outro lado, os revestimentos produzidos a partir das outras condições estudadas não apresentaram resistência à corrosão satisfatória.

Por outro lado, todos os revestimentos obtidos na solução 2, a qual continha maior concentração de íons Sn (II) (Figura 2B), apresentaram propriedade anticorrosiva, com exceção do filme produzido na condição C2 ($j = 80 \text{ A m}^{-2}$). Nesse caso, embora o diâmetro do arco capacitivo tenha se mostrado maior que o do aço carbono sem revestimento, verifica-se a presença de um ombro em menores valores de Z' , indicando a presença de mais de uma constante de tempo, o que pode ser relacionado com mais de um processo corrosivo [20].

Os resultados de EIS também podem ser analisados usando modelos de circuitos elétricos equivalentes, onde os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) são obtidos simulando os dados eletroquímicos [21]. A Figura 3 ilustra os circuitos elétricos utilizados para simular os dados de EIS obtidos para o substrato de aço carbono e para os revestimentos de Cu-Sn, onde R_s é a resistência do eletrólito, R_{ct} é a resistência à transferência de carga e CPE representa o elemento de fase constante, associado à capacitância da dupla camada elétrica. Para os revestimentos que apresentaram a presença de duas constantes de tempo, foi utilizado o circuito elétrico apresentado na Figura 3B. Nesse caso, R_f e CPE_f referem-se à resistência e ao elemento de fase constante do filme, respectivamente. O ajuste foi considerado bom para um valor de erro menor que 1% [22].

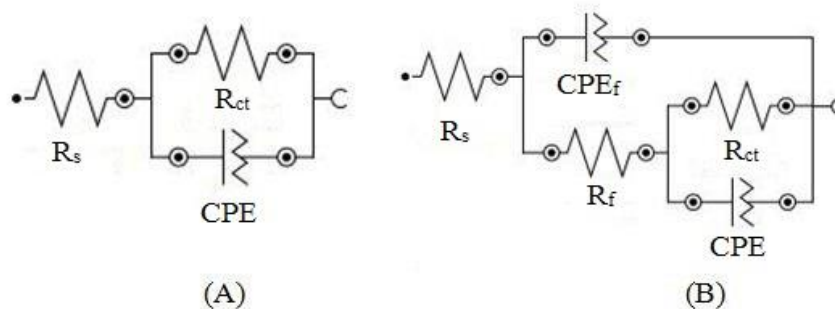


Figura 3 – Modelos de circuitos equivalentes utilizados para simular os dados de EIS. (A) Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIS do aço carbono e dos revestimentos Cu-Sn com apenas uma constante de tempo. (B) Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIS para os revestimentos Cu-Sn com duas constantes de tempo

Os valores de R_{ct} e C_{DCE} obtidos após a simulação dos dados de EIS para os revestimentos obtidos a partir das soluções 1 e 2 são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Um aumento no valor de R_{ct} e uma diminuição no valor de C_{DCE} podem ser relacionados à

sistemas revestimentos/substrato que apresentam características anticorrosivas [1, 2]. Como a capacitância da dupla camada elétrica está relacionada à tendência do substrato em sofrer oxidação, pequenos valores de C_{DCE} indicam que os sistemas produzidos apresentaram resistência à corrosão. Os valores de C_{DCE} e C_{DCEf} , também mostrados nas Tabelas 3 e 4, foram calculados usando a Equação 4 (seção de metodologia).

Tabela 3 - Valores de R_{ct} e de C_{DCE} obtidos a partir da simulação dos dados de EIS para o aço carbono e os revestimentos Cu-Sn, obtidos a partir da solução 1, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Amostras	j (A m ⁻²)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω cm ²)	C_{DCE} (F cm ⁻²)	N	R_f (Ω cm ²)	C_{DCEf} (F cm ⁻²)	N_f
Aço carbono	-	6,31	960,4	$1,43 \times 10^{-3}$	0,746	-	-	-
A	20	5,87	931,0	$1,81 \times 10^{-3}$	0,722	119,56	$1,99 \times 10^{-4}$	0,676
B	50	5,90	735,0	$3,31 \times 10^{-3}$	0,707	114,6	$1,02 \times 10^{-4}$	0,844
C	80	5,22	1881,6	$4,59 \times 10^{-4}$	0,842	-	-	-
D	100	5,79	833,0	$2,76 \times 10^{-3}$	0,694	-	-	-
E	200	5,84	1210,3	$1,31 \times 10^{-3}$	0,762	-	-	-

Observa-se na Tabela 3 que, em comparação com o ensaio realizado para o aço carbono, apenas os revestimentos produzidos nas condições C1 e E1 ($j = 80$ A m⁻² e $j = 200$ A m⁻², respectivamente) apresentaram maiores valores de R_{ic} e menores valores de C_{DCE} , evidenciando que os sistemas revestimento/substrato obtidos nessas condições apresentaram propriedade anticorrosiva, conforme já observado diretamente nos diagramas de Nyquist. Já os sistemas revestimento/substrato produzidos nas outras condições (A1, B1 e D1) apresentaram menores valores de R_{ic} maiores valores de C_{DCE} que o aço carbono não revestido e, não sendo tais revestimentos caracterizados, portanto, como protetores à corrosão do substrato de aço carbono.

O sistema revestimento/substrato contendo o filme produzido na condição C1 foi aquele que mostrou a melhor resistência à corrosão, o que provavelmente está relacionado com o fato de nessa condição ter sido observado um teor de Sn (4,32 %m/m Sn) próximo ao do bronze comercial (~ 5 % m/m Sn). Porém, apesar de ter apresentado o menor teor de Sn (1,53 %m/m Sn), o revestimento obtido na condição E1 também apresentou propriedade anticorrosiva. Por outro lado, os revestimentos preparados nas condições B1 e D1 ($j = 50$ A m⁻² e $j = 100$ A m⁻², respectivamente), embora tenham mostrado valores de %m/m Sn um pouco superiores (2,00 e 2,80 %m/m Sn, respectivamente) não se caracterizaram como protetores à corrosão. Estes resultados estão, provavelmente, relacionados com a morfologia e microestrutura dos revestimentos. Portanto, ensaios complementares tais como, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difração de raios X (XRD), são necessários para uma conclusão mais definitiva sobre esse assunto.

Tabela 4- Valores de R_{ct} e de C_{DCE} obtidos a partir da simulação dos dados de EIS para o aço carbono e os revestimentos Cu-Sn, obtidos a partir da solução 2, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Amostras	j (A m ⁻²)	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{DCE} (F cm ⁻²)	N	R_f (Ω cm ²)	C_{DCEf} (F cm ⁻²)	N_f
Aço carbono	-	6,31	960,4	1,43x10 ⁻³	0,746	-	-	-
A	20	4,73	2053,1	3,84x10 ⁻⁴	0,794	-	-	-
B	50	5,15	4713,8	2,05x10⁻⁴	0,855	-	-	-
C	80	5,64	2352,0	1,91x10 ⁻³	0,806	471,78	5,23x10 ⁻⁶	0,665
D	100	5,59	3841,6	2,49x10 ⁻⁴	0,815	-	-	-
E	200	5,33	3268,3	2,18x10 ⁻⁴	0,855	-	-	-

Analisando agora os resultados obtidos na Tabela 4, para os revestimentos de Cu-Sn produzidos a partir da solução 2, verifica-se que todos os sistemas revestimento/substrato apresentaram elevada propriedade anticorrosiva, evidenciado pelos maiores valores de R_{tc} e menores valores de C_{DCE} , em comparação ao substrato de aço carbono. Resultados similares foram relatados por Surme et al., [2], os quais observaram que ligas Cu-Sn contendo maior teor de Sn (entre 54,5% m/m Sn e 63,5% m/m Sn), depositadas sobre aço carbono, apresentaram maiores resistências à corrosão do substrato. A exceção, nesse caso, ocorre para o sistema com o filme produzido na condição C2 ($j = 80$ A m⁻²). Nesse caso, embora o valor de R_{tc} tenha sido superior ao observado para o aço carbono, o valor de C_{DCE} também foi maior, não sendo possível caracterizar esse filme como protetor.

Confirmando o que foi observado no diagrama de Nyquist (Figura 2B), o sistema revestimento/substrato que mostrou o melhor desempenho anticorrosivo foi aquele constituído pelo filme obtido na condição B2 ($j = 50$ A m⁻²), o qual apresentou o maior teor de Sn (73,6 % m/m Sn). Nesse caso, o revestimento é provavelmente formado pela liga e fases de Sn segregada. Contudo, uma avaliação final somente será possível após as análises de XRD dos revestimentos produzidos.

Conclusões

Revestimentos de ligas Cu-Sn foram produzidos sobre substratos de aço carbono através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada simples, a partir de dois banhos eletrolíticos contendo diferentes concentrações de íons Cu (II) e Sn (II) e tartarato de sódio, utilizado como agente complexante. Os valores de eficiência de corrente catódica (E_f), obtidos nos ensaios, foram superiores a 64%, exceto na condição E2 ($j = 200$ A m⁻², solução 2), o que foi relacionado com a presença do processo HER.

Filmes produzidos a partir da solução 1 apresentaram baixos teores de Sn, sendo que aquele preparado nas condições do experimento C1 ($j = 80$ A m⁻²) tinha composição próxima à do bronze comercial, com 4,32 % m/m Sn. O sistema revestimento/substrato produzido com esse filme mostrou a melhor resistência à corrosão em NaCl 0,5 mol L⁻¹, com maior valor de R_{tc} e menor valor de C_{DCE} , quando comparado ao substrato de aço carbono não recoberto.

Por outro lado, a caracterização química dos revestimentos evidenciou que, de um modo geral a elevação da concentração de íons Sn (II) na solução favoreceu o aumento do teor de Sn no revestimento. Através da caracterização eletroquímica por EIS foi possível verificar que o

aumento do teor de Sn nos filmes proporcionou um melhor desempenho anticorrosivo destes, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹. O melhor resultado foi obtido para o sistema revestimento/substrato composto pelo filme preparado nas condições B2 (j = 50 A m⁻², solução 2), o qual continha 73,6 % m/m Sn.

De modo geral, os resultados mostraram que o banho a base tartarato de sódio, utilizado como agente complexante para a produção de ligas Cu-Sn, mostrou-se satisfatório, contribuindo para a formação de revestimentos com propriedades anticorrosivas em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Além disso, verificou-se que aumentando o teor de Sn nos revestimentos pode-se melhorar a resistência à corrosão proporcionada por estes ao substrato de aço carbono.

Referências bibliográficas

- [1]. 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, pp. 1145-1151, 2006.
- [2]. SÜRME, Y.; GÜRTEK, 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, pp. 98-103, 2009.
- [3]. 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, pp. 2013-2022, 2010.
- [4]. LANDOLT, D. "Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition". *Electrochimica Acta*, v.39, n. 8, pp. 1075-1090, 1994.
- [5]. BAGOTSKY, V.S., *Fundamentals of Electrochemistry*. Second Edition ed. 2006, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- [6]. 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. pp. 394-399, 2013.
- [7]. CHANDRASEKAR, M.; PUSHPAVANAM, M. "Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications". *Electrochimica Acta*, v.53, n. 8, pp. 3313-3322, 2008.
- [8]. 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, pp. 473-481, 2007.

- [9]. SENNA, L.; DÍAZ, S.; SATHLER, L. "Electrodeposition of copper–zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes". *Journal of Applied Electrochemistry*, v.33, n. 12, pp. 1155-1161, 2003.
- [10]. CHANDRASEKAR, M.; PUSHPAVANAM, M. "Morphology and texture of pulse plated zinc–cobalt alloy". *Materials Chemistry and Physics*, v.115, n. 2, pp. 603-611, 2009.
- [11]. PUIPPE, J.-C.; LEAMAN, F., Theory and practice of pulse plating. 1a Edição ed. 1986, Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- [12]. GARCIA, J.R.; DO LAGO, D.C.; CESAR, D.V.; SENNA, L.F. "Pulsed cobalt-rich Zn–Co alloy coatings produced from citrate baths". *Surface and Coatings Technology*, v.306, n. pp. 462-472, 2016.
- [13]. SILVA, P.S.D.; SENNA, L.F.D.;LAGO, D.C.B.D. Cu-Sn Coatings Produced Using Environmentally Non-Aggressive Electrolyte Containing Sodium Tartrate. *Materials Research* 2017; Disponível em : >http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017005062102&nrm=iso< Acessado em 04 jan.2018
- [14]. GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.D.; SENNA, L.F.D. "Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath". *Materials Research*, v.17, n. 4, pp. 947-957, 2014.
- [15]. SILVA, F.; GARCIA, J.; CRUZ, V.; LUNA, A.; LAGO, D.; SENNA, 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, n. 12, pp. 1763-1769, 2008.
- [16]. 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, pp. 7216-7221, 2007.
- [17]. BALLESTEROS, J.; CHAINET, E.; OZIL, P.; MEAS, Y.; TREJO, G. "Electrodeposition of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Tartrate". *Int. J. Electrochem. Sci*, v.6, n. pp. 2632-2651, 2011.
- [18]. MOCKUS, Z.; KANAPECKAITĖ, S.; JASULAITIENĖ, V.; SURVILA, A. "Electrodeposition of yellow bronze from acidic sulfate baths containing polyether laprol and micromolar additives of halides". *Protection of metals*, v.42, n. 5, pp. 485-490, 2006.
- [19]. BRENNER, A., Electrodeposition of alloys: principles and practice. Vol. 1 e 2. 1963, New York: Academic Press Inc.
- [20]. 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.

- [21]. 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, pp. 796-804, 2006.
- [22]. BAYOUDH, S.; OTHMANE, A.; PONSONNET, L.; OUADA, H.B. "Electrical detection and characterization of bacterial adhesion using electrochemical impedance spectroscopy-based flow chamber". *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v.318, n. 1, pp. 291-300, 2008.