

---

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).

## **Avaliação da propriedade anticorrosiva de revestimentos de ligas Cu-Sn obtidos a partir de eletrólitos contendo citrato ou tartarato de sódio: um estudo preliminar**

Priscila Santos da Silva<sup>a</sup>, Nathalia Xiaohui Zhou<sup>b</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>c</sup>, Lilian Ferreira de Senna<sup>d</sup>

### **Abstract**

---

The electrodeposition technique is one of the most used methods for the production of metallic alloys films, as for example, Cu-Sn alloys. The toxic baths containing cyanide, widely used for the production of these alloys, are currently being replaced by others containing environmentally non-aggressive complexing agents. This work aimed to evaluate the anticorrosive properties of Cu-Sn alloy coatings obtained from environmentally non-aggressive electrolytes containing sodium tartrate or sodium citrate. The coatings were electrodeposited, by pulsed current and under stirring conditions, on carbon steel substrate, from two different electrolytes containing CuCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> and citrate or tartrate as the complexing agents. The produced coatings were characterized by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results showed that the use of sodium tartrate in the bath increased the Sn content in the coatings and contributed to the formation of films with better anticorrosive properties, when compared to those produced using sodium citrate.

**Keywords:** corrosion, Cu-Sn alloys, sodium tartrate, sodium citrate

### **Resumo**

---

A técnica de eletrodeposição é um dos métodos mais utilizados para a produção de filmes de ligas metálicas, como por exemplo, ligas Cu-Sn. Os banhos tóxicos contendo cianeto, muito utilizados para a produção destas ligas, estão atualmente sendo substituídos por outros contendo agentes complexantes ambientalmente não agressivos. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades anticorrosivas de revestimentos de ligas Cu-Sn, obtidos a partir de eletrólitos ambientalmente não agressivos contendo tartarato de sódio ou citrato de sódio. Os revestimentos foram eletrodepositados, por corrente pulsada e sob agitação, em substratos de aço carbono, a partir de dois eletrólitos distintos contendo CuCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> e citrato ou tartarato como agentes complexantes. Os filmes produzidos foram caracterizados através

---

<sup>a</sup>Me.-Aluna de Doutorado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

<sup>b</sup>Aluna de Graduação - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

<sup>b</sup>Dra.-Professora Associada - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

<sup>c</sup>Dra.-Professora Associada - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

das técnicas de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados evidenciaram que o uso do tartarato de sódio no banho aumentou o teor de Sn nos revestimentos e contribuiu para a formação de filmes com melhores propriedades anticorrosivas, quando comparado àqueles produzidos usando citrato de sódio.

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

## Introdução

---

Revestimentos de ligas Cu-Sn possuem grande aplicação na indústria, devido às suas características bastante conhecidas como soldabilidade, ductilidade e resistência à corrosão [1]. Além disso, essas ligas têm sido utilizadas também como interconexões de chips, anodo alternativo para baterias de lítio [2-4], precursores no processo de filmes de Cu-Sn-S, empregados como absorvedor em células solares [5-7] e também têm se mostrado uma alternativa para ligas de Sn-Pb, muito utilizadas na indústria de soldas [8, 9].

A produção de revestimentos de metais e ligas metálicas pode ser realizada através da eletrodeposição, principalmente por aplicação de corrente (contínua ou pulsada), técnica muito utilizada industrialmente para a obtenção desses materiais. O uso de corrente pulsada tem sido empregado para controlar a estrutura e as propriedades dos materiais depositados, proporcionando um refinamento no tamanho do grão, redução de porosidade no depósito, e também uma maior taxa de deposição [10, 11].

Para a produção de revestimentos por eletrodeposição é necessário utilizar agentes complexantes, a fim de facilitar o processo de redução dos metais. O cianeto é o complexante mais utilizado para a eletrodeposição de ligas de cobre, embora sua elevada toxicidade tenha feito com que comece a ser substituído por banhos eletrolíticos menos agressivos [12-14].

Entre os eletrólitos ambientalmente não agressivos, o citrato de sódio tem sido bastante utilizado para a produção de revestimentos de ligas de cobre [13, 15-17], melhorando a qualidade dos filmes, possuindo funções como abrillantador e agente tamponante [17, 18]. Já o tartarato de sódio é um aditivo orgânico, utilizado no processo de eletrodeposição de diferentes metais e ligas, conforme relatado na literatura [19, 20]. Na produção de ligas de Cu-Sn, o uso do tartarato possibilitou a obtenção de revestimentos mais uniformes e sem presença de trincas [21, 22].

Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar e comparar as propriedades anticorrosivas de revestimentos de ligas metálicas de Cu-Sn, obtidos a partir de eletrólitos ambientalmente não agressivos contendo tartarato de sódio ou citrato de sódio.

## Metodologia

### Substratos

Os substratos utilizados foram discos metálicos de aço-carbono AISI 1020, com área média de aproximadamente 4,9 cm<sup>2</sup>. A composição química do aço carbono era (% m/m): C 0,18, Mn 0,63, P máx 0,035, S máx 0,035 [23].

Os discos foram lixados com lixas d'água de 100 a 600 mesh de granulometria, lavados com água destilada e álcool etílico, e secos com jato de ar quente. Antes de realizar os ensaios de eletrodeposição, os discos foram desengordurados em solução contendo lauril sulfato de sódio 0,5 g L<sup>-1</sup> e hidróxido de sódio 40 g L<sup>-1</sup>, aquecida a 80 °C.

### Banhos eletrolíticos

Foram empregadas duas soluções como banhos eletrolíticos contendo íons Cu (II) e Sn (II), e citrato ou tartarato de sódio, utilizados como agentes complexantes, conforme descrito na Tabela 1. O pH das soluções contendo citrato ou tartarato de sódio foram ajustados para 6,00 e 5,65, respectivamente, através da adição de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>.

Tabela 1- Composição das soluções utilizadas como banhos eletrolíticos

Solução	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol L <sup>-1</sup> )	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol L <sup>-1</sup> )	Citrato de sódio (mol L <sup>-1</sup> )	Tartarato de sódio (mol L <sup>-1</sup> )
1	0,02	0,1	1,00	-
2	0,02	0,1	-	1,00

### Ensaio de eletrodeposição (produção do revestimento)

Para a produção dos revestimentos foram realizados ensaios de eletrodeposição galvanostática, em duplicata, empregando um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N e uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (aço carbono), o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e um contra-eletrodo de platina. Os revestimentos foram produzidos usando as soluções da Tabela 1, sob agitação (300 rpm) e a temperatura ambiente (25°C), nas condições correspondentes aos cinco valores de densidades de corrente selecionados: A ( $j = 10 \text{ A m}^{-2}$ ), A' ( $20 \text{ A m}^{-2}$ ), B ( $50 \text{ A m}^{-2}$ ), C ( $80 \text{ A m}^{-2}$ ) e D ( $200 \text{ A m}^{-2}$ ). 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. 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 a partir das Equações 2 e 3 [10, 24, 25]. A frequência de pulso (F) e o ciclo de trabalho ( $\gamma$ ) foram fixados em 1000 Hz e 30% [26], 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. A solução resultante foi quimicamente analisada por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando o equipamento Thermo SCIENTIFIC iCAP 6000 SERIES.

### Caracterização eletroquímica

Os sistemas revestimento/substrato produzidos foram eletroquimicamente avaliados para verificação da resistência à corrosão promovida pelos revestimentos aos substratos de aço carbono. Para isso, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no potencial de circuito aberto, previamente estabilizado por 1 h, empregando uma faixa de frequência de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz e uma amplitude de 10 mV. Estes ensaios foram realizados em uma solução de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , usando um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N. A seguinte célula eletroquímica de três eletrodos foi usada nesse caso: o eletrodo de trabalho (disco de aço-carbono revestido com a liga Cu-Sn produzida), o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina.

Os dados obtidos a partir dos ensaios de EIS foram também simulados, utilizando circuitos elétricos equivalentes e 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), pela 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

Os revestimentos foram produzidos, em duplicata, por eletrodeposição galvanostática por corrente pulsada simples, sobre substrato de aço carbono, empregando os eletrólitos descritos na Tabela 1 e as condições anteriormente apresentadas. Porém, usando a solução em meio de tartarato de sódio (solução 2 da Tabela 1), não foi possível obter um depósito aderente ao substrato de aço carbono através da condição A ( $j = 10 \text{ A m}^{-2}$ ). Por esta razão, a condição A'2 ( $20 \text{ A m}^{-2}$ , solução 2) foi utilizada nesse caso.

## Caracterização dos revestimentos

### Caracterização química

Os resultados referentes ao teor médio dos elementos Cu (%m/m Cu) e Sn (%m/m Sn) nos revestimentos obtidos em cada condição, para as soluções contendo citrato de sódio (solução 1) ou tartarato de sódio (solução 2), são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2– Teores médios de Cu e Sn nos revestimentos de Cu-Sn, produzidos a partir das soluções contendo citrato de sódio ou tartarato de sódio**

Amostras	j (A m <sup>-2</sup> )	Teor de Cu	Teor de Sn	Teor de Cu	Teor de Sn
		(% m/m)	(%m/m)	(% m/m)	(%m/m)
		Citrato de sódio (Solução 1)		Tartarato de sódio (Solução 2)	
A	10	93,67	6,34		
A'	20			19,45	80,66
B	50	81,53	18,48	12,99	86,97
C	80	81,79	18,21	33,56	66,54
D	200	43,35	56,66	61,28	35,74

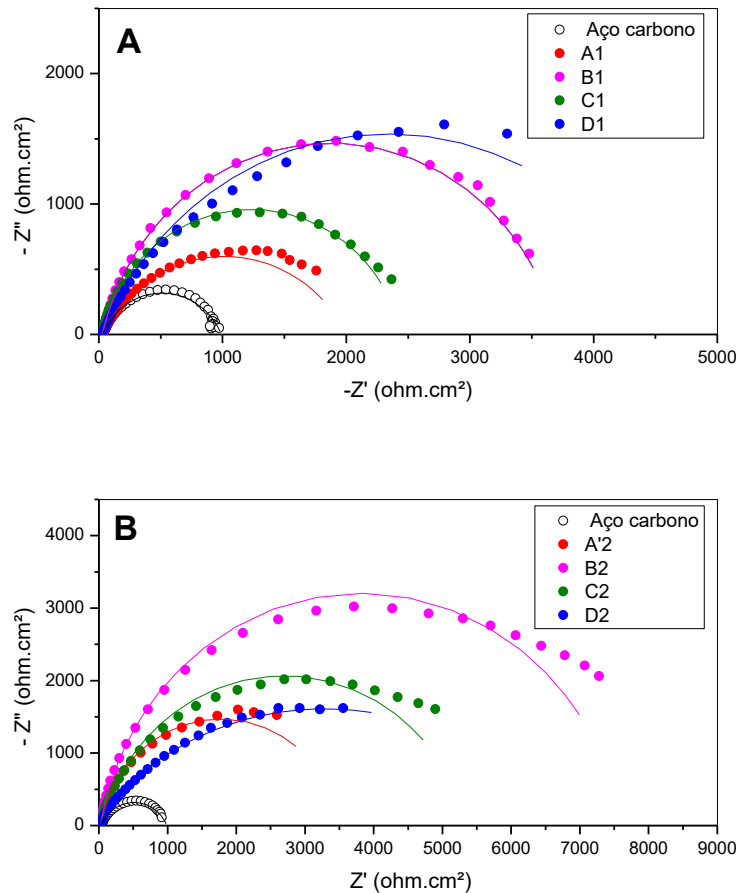
É possível verificar na Tabela 2 que, para a solução contendo citrato de sódio (solução 1), os valores de %m/m Cu foram superiores aos de %m/m Sn, com exceção da condição D (j = 200 A m<sup>-2</sup>). Ao se utilizar uma solução contendo maior concentração de íons Sn (II), esperava-se obter maiores teores de estanho no revestimento. No presente caso, porém, o citrato de sódio, que forma um complexo mais estável com os íons Sn (II) [27] pode ter complexado preferencialmente esses íons, dificultando sua redução. Isso resultou nos menores teores de Sn observados, em relação aos teores de Cu. Já na condição D, o aumento da densidade de corrente favoreceu a redução dos íons Sn (II), uma vez que aumentando esse parâmetro, aumenta também a polarização e a deposição do metal menos nobre da liga é favorecida [28].

Para a solução contendo tartarato de sódio (solução 2), contudo, foi observado na Tabela 2 uma relação inversa: maiores valores de %m/m Sn foram obtidos em todas as condições, exceto na condição D (j = 200 A m<sup>-2</sup>). Dessa forma, o agente complexante tartarato de sódio, nas condições do presente trabalho, favoreceu a redução dos íons Sn (II). Como resultado, maiores teores de %m/m Sn foram observados, em comparação àqueles obtidos para as mesmas condições, usando o complexante citrato de sódio.

Para o eletrólito com tartarato de sódio, sob as condições de pH utilizadas nestes experimentos (pH = 5,65), a espécie predominante é o ânion tartarato (L<sup>2-</sup>). Portanto, as constantes de estabilidade para os complexos Cu-tartarato (CuL<sub>2</sub><sup>2-</sup>) e Sn-tartarato (SnL<sub>2</sub><sup>2-</sup>), são, respectivamente, 1,00x10<sup>4</sup> e 3,02x10<sup>11</sup> [29]. Já para o citrato de sódio, em pH = 6,00 predomina-se a espécie (HL)<sup>3-</sup> [17]. Assim, foi considerada a formação dos complexos (CuHL)<sup>-</sup> e (SnHL)<sup>-</sup>, sendo suas respectivas constantes de estabilidade 6,94x10<sup>5</sup> e 4,39x10<sup>12</sup> [27]. Dessa forma, sugere-se que a redução de ambos os íons metálicos, principalmente os íons Sn (II), seja mais difícil em um banho eletrolítico contendo citrato do que em um banho contendo tartarato, o que está de acordo com os resultados verificados na Tabela 2.

## Caracterização eletroquímica

Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de ligas Cu-Sn foi, utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os diagramas de Nyquist para os revestimentos de Cu-Sn, obtidos nas soluções contendo citrato de sódio e tartarato de sódio, assim como para o aço carbono, em meio de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, são ilustrados nas Figuras 1A e 1B.

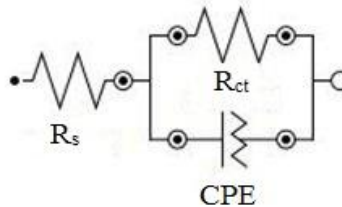


**Figura 1 – Diagramas de Nyquist para os revestimentos Cu-Sn, obtidos a partir da solução contendo citrato de sódio (A) e tartarato de sódio (B), e para o aço carbono, em meio de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>**

De modo geral, maiores diâmetros dos arcos capacitivos no diagrama de Nyquist indicam maior resistência do sistema revestimento/substrato à transferência de carga e, conseqüente, maior resistência à corrosão. Na Figura 1 é possível observar que todos os revestimentos produzidos, em ambas as soluções, apresentaram maiores diâmetros de arcos capacitivos do que aquele obtido para o substrato de aço carbono. Assim, todos os filmes obtidos nas condições desse trabalho caracterizaram-se como revestimentos anticorrosivos, diminuindo a corrosão do aço carbono.

Ao comparar as Figuras 1A e 1B, verifica-se que os diâmetros capacitivos dos sistemas revestimentos Cu-Sn/substrato com os filmes obtidos na solução contendo tartarato de sódio (Figura 1B) foram maiores do que aqueles obtidos na solução contendo citrato de sódio (Figura 1A). Esse resultado sugere que o complexante tartarato de sódio contribuiu para a produção de filmes com um melhor desempenho anticorrosivo.

Para melhor interpretar os resultados obtidos a partir da técnica de EIS, os dados foram simulados utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes, onde os dados referentes à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{DCE}$ ) são obtidos pela simulação do processo eletroquímico [30]. O circuito elétrico utilizado para simular os dados de EIS obtidos para o substrato de aço carbono e para os sistemas revestimentos de Cu-Sn/substrato está ilustrado na Figura 2. Nesse circuito,  $R_s$  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. O ajuste das simulações foi considerado bom para um valor de erro menor que 1% [31].



**Figura 2 – Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIS para o aço carbono e os sistemas revestimentos Cu-Sn/substrato**

A Tabela 3 apresenta os valores de  $R_{ct}$  e  $C_{DCE}$  obtidos após a simulação dos dados de EIS para os sistemas revestimentos Cu-Sn/substrato produzidos a partir das soluções contendo citrato de sódio ou tartarato de sódio. Um aumento no valor de  $R_{ct}$  e uma redução no valor de  $C_{DCE}$  podem ser relacionados a revestimentos com propriedades anticorrosivas [1, 32]. Como a capacitância da dupla camada elétrica está relacionada à tendência do substrato em sofrer oxidação, menores valores de  $C_{DCE}$  indicam que os filmes apresentaram proteção à corrosão. Os valores de  $C_{DCE}$  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 sistemas revestimentos Cu-Sn/substrato, obtidos a partir da solução contendo citrato ou tartarato de sódio, em meio de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>**

Amostras	$j$ (A m <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_{DCE}$ (F cm <sup>-2</sup> )	N	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_{DCE}$ (F cm <sup>-2</sup> )	N
		<b>Citrato de sódio</b>				<b>Tartarato de sódio</b>			
<b>Aço carbono</b>	-	6,31	960,4	$1,43 \times 10^{-3}$	0,746	6,31	960,4	$1,43 \times 10^{-3}$	0,746
<b>A</b>	<b>10</b>	5,33	1969,8	$2,16 \times 10^{-4}$	0,698				
<b>A'</b>	<b>20</b>					4,89	3498,6	$2,03 \times 10^{-4}$	0,890
<b>B</b>	<b>50</b>	6,01	3528,0	$1,84 \times 10^{-4}$	0,865	5,06	7595,0	$1,07 \times 10^{-4}$	0,893
<b>C</b>	<b>80</b>	4,99	2425,5	$7,02 \times 10^{-4}$	0,853	5,05	5341,0	$3,96 \times 10^{-4}$	0,839
<b>D</b>	<b>200</b>	5,04	3998,4	$4,78 \times 10^{-4}$	0,755	5,02	4375,7	$1,21 \times 10^{-4}$	0,741

Em comparação com os dados obtidos para o aço carbono, verifica-se na Tabela 3 que todos os sistemas produzidos a partir de ambas as soluções, apresentaram maiores valores de  $R_{tc}$  e menores valores de  $C_{DCE}$ , mostrando que os filmes de Cu-Sn caracterizaram-se como protetores à corrosão.

Confirmando o que foi visto nos diagramas de Nyquist (Figura 1), os sistemas revestimentos/substrato contendo filmes produzidos a partir da solução contendo tartarato de sódio, apresentaram maiores valores de  $R_{tc}$  e menores valores de  $C_{DCE}$ , em comparação aqueles obtidos a partir da solução contendo citrato de sódio. Relacionando estes resultados com as análises químicas apresentadas na Tabela 2, verifica-se que filmes com teores de %m/m Sn maiores do que %m/m Cu foram obtidos para os revestimentos produzidos no eletrólito contendo tartarato de sódio, com exceção daquele produzido na condição D. De acordo com Surme et al., [1] o aumento do teor de Sn em revestimentos de ligas Cu-Sn, aumenta a resistência à corrosão destes.

Dessa forma, os resultados mostraram que embora ambos os agentes complexantes tenham possibilitado a obtenção de revestimentos de Cu-Sn protetores à corrosão do substrato de aço carbono, o banho de tartarato de sódio produziu filmes com melhor desempenho, em relação àqueles obtidos a partir de citrato de sódio.

## Conclusões

Através da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada simples, foram produzidos revestimentos de ligas Cu-Sn sobre substratos de aço carbono, utilizando banhos eletrolíticos contendo citrato ou tartarato de sódio, empregados como agentes complexantes.

Os filmes produzidos a partir de ambas as soluções apresentaram teores de Sn na liga maiores do que o bronze comercial (~ 5% m/m Sn). Contudo, aqueles preparados usando citrato de sódio tinham % m/m Sn < % m/m Cu, exceto aqueles preparados na condição D ( $j = 200 \text{ A m}^{-2}$ ). Por outro lado, os filmes produzidos a partir de tartarato de sódio apresentaram % m/m Sn > % m/m Cu, exceto aqueles preparados na condição D ( $j = 200 \text{ A m}^{-2}$ ).

Os revestimentos obtidos a partir do eletrólito contendo tartarato de sódio apresentaram melhor resistência à corrosão, do que os filmes produzidos em meio contendo citrato de sódio. Dessa forma, nas condições do presente trabalho, o tartarato de sódio, empregado como agente complexante, contribuiu para a produção de revestimentos com melhor desempenho anticorrosivo.

## Referências bibliográficas

- [1]. 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, n. 1, pp. 98-103, 2009.
- [2]. VOLOV, I.; SUN, X.; GADIKOTA, G.; SHI, P.; WEST, A.C. "Electrodeposition of copper–tin film alloys for interconnect applications". *Electrochimica Acta*, v.89, n. pp. 792-797, 2013.



- 
- [3]. YAMAMOTO, T.; NOHIRA, T.; HAGIWARA, R.; FUKUNAGA, A.; SAKAI, S.; NITTA, K.; INAZAWA, S. "Improved cyclability of Sn–Cu film electrode for sodium secondary battery using inorganic ionic liquid electrolyte". *Electrochimica Acta*, v.135, n. pp. 60-67, 2014.
- [4]. KITADA, A.; FUKUDA, N.; ICHII, T.; SUGIMURA, H.; MURASE, K. "Lithiation behavior of single-phase Cu–Sn intermetallics and effects on their negative-electrode properties". *Electrochimica Acta*, v.98, n. pp. 239-243, 2013.
- [5]. KOIKE, J.; CHINO, K.; AIHARA, N.; ARAKI, H.; NAKAMURA, R.; JIMBO, K.; KATAGIRI, H. "Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin-film solar cells from electroplated precursors". *Japanese Journal of Applied Physics*, v.51, n. 10S, pp. 10NC34, 2012.
- [6]. AIHARA, N.; ARAKI, H.; TAKEUCHI, A.; JIMBO, K.; KATAGIRI, H. "Fabrication of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin films by sulfurization of evaporated Cu–Sn precursors for solar cells". *physica status solidi (c)*, v.10, n. 7-8, pp. 1086-1092, 2013.
- [7]. CHEN, H.-J.; FU, S.-W.; WU, S.-H.; WU, H.-T.; SHIH, C.-F. "Impact of pre-alloying before sulfurization of electroplated Cu/Sn bilayers". *Journal of Alloys and Compounds*, v.651, n. pp. 91-96, 2015.
- [8]. TANG, W.; HU, Y.; HUANG, S. "Fabrication of Sn-Cu alloy solder by pulse electroplating on the metalized Si wafer". *Metals and Materials International*, v.18, n. 1, pp. 177-183, 2012.
- [9]. OSÓRIO, W.R.; FREITAS, E.S.; SPINELLI, J.E.; GARCIA, A. "Electrochemical behavior of a lead-free Sn–Cu solder alloy in NaCl solution". *Corrosion Science*, v.80, n. pp. 71-81, 2014.
- [10]. CHANDRASEKAR, M.; PUSHPAVANAM, M. "Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications". *Electrochimica Acta*, v.53, n. 8, pp. 3313-3322, 2008.
- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. 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.

- 
- [14]. 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.
- [15]. GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.D.; SILVA, F.L.G.; D'ELIA, E.; LUNA, A.S.; SENNA, L.F.D. "Statistic evaluation of cysteine and allyl alcohol as additives for Cu-Zn coatings from citrate baths". *Materials Research*, v.16, n. 2, pp. 392-403, 2013.
- [16]. 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.
- [17]. RODE, S.; HENNINOT, C.; VALLIÈRES, C.; MATLOSZ, M. "Complexation chemistry in copper plating from citrate baths". *Journal of the Electrochemical Society*, v.151, n. 6, pp. C405-C411, 2004.
- [18]. HAN, C.; LIU, Q.; IVEY, D.G. "Kinetics of Sn electrodeposition from Sn (II)–citrate solutions". *Electrochimica Acta*, v.53, n. 28, pp. 8332-8340, 2008.
- [19]. GUAUS, E.; TORRENT-BURGUÉS, J. "Voltammetric study of Sn (II) reduction on a glassy-carbon electrode from sulfate-tartrate baths". *Russian Journal of Electrochemistry*, v.42, n. 2, pp. 141-146, 2006.
- [20]. 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.
- [21]. CARLOS, I.; BIDOIA, E.; PALLONE, E.; ALMEIDA, M.; SOUZA, C. "Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper–tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath". *Surface and Coatings Technology*, v.157, n. 1, pp. 14-18, 2002.
- [22]. CARLOS, I.; SOUZA, C.; PALLONE, E.; FRANCISCO, R.; CARDOSO, V.; LIMA-NETO, B. "Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper–tin electrodeposits from a noncyanide acid bath". *Journal of applied electrochemistry*, v.30, n. 8, pp. 987-994, 2000.
- [23]. ASTM, Standard Specification for Steel Tubes, Carbon and Carbon Manganese, Fusion Welded, for Boiler, Superheater, Heat Exchanger and Condenser Applications. 2012.
- [24]. 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.
- [25]. PUIPPE, J.-C.; LEAMAN, F., Theory and practice of pulse plating. 1a Edição ed. 1986, Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society.

- 
- [26]. 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.
- [27]. 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.
- [28]. BRENNER, A., Electrodeposition of alloys: principles and practice. Vol. 1 e 2. 1963, New York: Academic Press Inc.
- [29]. 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](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017005062102&nrm=iso)< Acessado em 04 jan.2018
- [30]. 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.
- [31]. 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.
- [32]. 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.