

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Cília Regina
Tomachuk Santos E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 27/08/92.

Bellest
ORIENTADOR

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Sn-Ni COM O USO DE
ELETRÓLITO DE PIROFOSFATO

035/92

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
LIGA Sn-Ni COM O USO DE ELETRÓLITO DE PIROFOSFATO.

CÉLIA REGINA TOMACHUK SANTOS

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Mecânica - UNICAMP como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de MESTRE em
Engenharia Mecânica.

Campinas, 27 de agosto de 1992.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE: MESTRADO

TITULO DA TESE: ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
LIGA Sn-Ni COM O USO DE ELETRÓLITO DE
PIROFOSFATO.

AUTOR: CELIA REGINA TOMACHUK SANTOS

ORIENTADOR: MARGARITA BALLESTER FERREIRA SANTOS *OK*

APROVADO POR:

Margarita Ballester

Prof. Dr. Margarita Ballester Ferreira Santos - Presidente

Célia Marina de Alvarenga Freire

Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire

Elisabete Jorge Pessine

Prof. Dr. Elisabete Jorge Pessine

Campinas, 27 de agosto de 1992.

Dedico

aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Especialmente à Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos pela orientação, amizade e dedicação indispensáveis durante todo o decorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pelas sugestões iniciais.

À Profa. Dra. Iris C. Torriani, pelas medidas de difração de raio-X.

À Cláudia Aoki pelos serviços técnicos prestados.

À Rita Helena Buso Jacon, pelas medidas no microscópio eletrônico de varredura.

À Gisela França Costa pelo auxílio nas traduções.

Ao Kenji Kawakami pelos desenhos reaalizados.

Ao CNPq e a Fapesp pelo suporte financeiro.

Aos amigos do DEMa pela colaboração nas mais diversas ocasiões.

RESUMO

Revestimentos de Sn-Ni obtidos através de codeposição eletrolítica apresentam propriedades de interesse tecnológico: resistência à corrosão, soldabilidade, dureza, brilho, etc.

Neste trabalho considera-se uma solução de pirofosfato, cloretos dos metais, glicina, pH = 8 e 50°C para obtenção dos codepósitos em diferentes condições de deposição. Os voltamogramas de deposição e dissolução dos metais e da liga são analisados. São feitas medidas de espessuras da composição de depósitos obtidos com densidades de corrente variando entre 3,0 a 20 mA/cm². O depósito mais brilhante é obtido num banho sem agitação a uma densidade de corrente de 6 mA/cm², cuja composição é de 31% Ni e 69% Sn em peso.

ABSTRAT

Eleetrodeposited Sn-Ni coatings have properties of technological interest like soldability, hardness, brightness and is resistant to corrosion.

In this paper it is used a pyrophosphate-chlorite solution, with pH = 8,0 at 50°C in different deposition conditions. The dissolution and deposition voltamograms of the metals and of the alloy are analysed. The thickness of the deposits for current densities from 3,0 to 20mA/cm² are presented. The most bright deposit is obtained with $i = 6\text{mA/cm}$, with a composition of 31% Ni and 69% Sn by weight.

INDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS	
2.1. Introdução	03
2.2. Eletrodeposição de ligas	06
2.3. Eletrodeposição da liga Sn-Ni	08
2.3.1. Histórico	08
2.3.2. Banhos utilizados	10
2.3.3. Aplicações e propriedades da liga Sn-Ni	22
2.4. Técnicas eletroquímicas de deposição e dissolução anódica	24
2.4.1. Varredura de potencial durante a deposição e dissolução de um metal	31
2.4.2. Voltametria de dissolução anódica	33
CAPÍTULO 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
	38
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E ANÁLISES DOS RESULTADOS	
4.1. Introdução	41
4.2. Comportamento dos voltamogramas	42
4.3. Caracterização do depósito	58
4.3.1. Microanálise e morfologia	62
4.3.2. Tratamento térmico.....	67
4.3.3. Difração de raio-X	72
4.4. Propriedade Mecânica (micro-dureza).....	76
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	
	79

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
ANEXO I - RELAÇÃO DE TABELAS	87
ANEXO II - RELAÇÃO DE FIGURAS	88

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo dessa liga iniciou-se com o convênio do Laboratório de Tratamento de Superfície com a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), onde se pesquisou a deposição de uma fina camada de níquel entre o estanho e o aço, nas folhas de flandres, para evitar a formação da camada de liga Fe-Sn [1], deixando uma quantidade de estanho livre maior para operações de soldagem das embalagens de bebidas e melhorar a resistência à corrosão.

No presente trabalho, o objetivo central foi o estudo da eletrodeposição e a caracterização da liga Sn-Ni obtida através de um banho de pirofosfato [2].

Esse banho foi escolhido pois opera a baixa temperatura, pH neutro e não contém substâncias tóxicas e corrosivas no meio.

Para este estudo foi desenvolvido uma metodologia que envolveu técnicas potenciodinâmicas que permitiram determinar os potenciais de deposição e dissolução através de voltamogramas (ixE) na própria solução.

A caracterização dos codepósitos foi analisada por microanálise e difratometria de raio-X .

Em seguida foram feitos ensaio de medida de espessura e tratamento térmico até 600°C com o objetivo de determinar a sua uniformidade, a composição da liga, estrutura e interação do depósito com o substrato em diferentes temperaturas.

Por último, foi determinado a micro-dureza do depósito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BERTAZZOLI, Rodnei - Modificação do processo de fabricação de folhas de flandres através da inibição do crescimento da camada de liga Fe-Sn. Tese de doutorado apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica. UNICAMP. Campinas. São Paulo. 1989.

[2] ENAMOTO, Hidehiki & NAKAGAWA, Akira - Tin-Nickel alloy deposition from pyrophosphate baths. Metal Finishing. 76 (34): 34-37, august. 1978.

2.1. INTRODUÇÃO

Na eletrodeposição [1] o metal a ser revestido é imerso em uma solução condutora, contendo sal do metal de revestimento. A base torna-se catodo da pilha formada pela aplicação de uma força eletromotriz externa. O anodo da célula pode ser uma barra ou uma chapa do metal do recobrimento. Uma alternativa é a utilização para anodo, de um metal inerte. Nesse caso a concentração do íon metálico deve ser mantida na solução pela adição do sal do metal de revestimento durante o processo de eletrodeposição.

A camada de depósito cresce de forma cristalina sobre o substrato, e a aderência é dada por ligações atômicas, não havendo crescimento de camada de liga entre a base e o depósito.

Já que a eletrodeposição é realizada de acordo com a Lei de Faraday [2], seria bastante simples calcular a espessura do depósito obtido, utilizando-se os parâmetros do processo. Entretanto, existe um fator importante que afeta esse cálculo, que é a chamada eficiência catódica. A simples aplicação da Lei de Faraday cabe somente a metais que apresentam 100% de eficiência catódica, como por exemplo o cobre, quando depositado através de uma solução ácida de sulfato de cobre. Os valores de eficiência catódica podem variar e ser bastantes baixos como no caso do cromo onde atinge valores de 8-18%, pois o potencial de deposição do cromo aproxima-se muito do hidrogênio de modo que as relações de redução do cromo e a evolução do gás ocorrem

simultaneamente.

Outro fator, que deve ser considerado é a espessura do depósito, que varia com a distância entre o anodo e o catodo. Esse fator está relacionado ao poder de penetração da solução. O poder de penetração varia de um metal para outro e é influenciado pela composição do banho e pelas variáveis de operação. O cobre é um exemplo de metal com bom poder de penetração enquanto que o cromo é um exemplo de metal com baixo poder de penetração. Devido a essa limitação a espessura do recobrimento varia com a geometria da peça.

A eletrodeposição é um processo usado pois se consegue revestimentos bastantes finos (0,1 - 30 μ m). São aplicados por eletrodeposição vários metais tais como: cádmio, cromo, cobre, estanho, níquel, ouro, etc. Nem todos os metais são depositados pois alguns são muito reativos.

Uma deposição se torna brilhante quando o tamanho do cristal depositado for menor do que o menor comprimento de onda da luz visível, que é aproximadamente 0,4 μ m. Este refino exagerado dos grãos metálicos depositados é conseguido através da adição de compostos orgânicos ao eletrólito. As moléculas orgânicas formam uma camada adsorvida no catodo dificultando a deposição, o que limita o crescimento do grão metálico [3].

Esses compostos orgânicos são classificados como abrillantadores de primeira classe, abrillantadores de segunda classe, niveladores, aliviadores de tensão, despolarizadores e molhadores.

O abrillantador primário tem como característica o radical C - S na molécula e são os ácidos sulfônicos, sulfonami-

das, sulfonamida, ácido benzenossulfônico, ácido naftalenossulfônico, ácido alquilsulfônicos, sulfonados arilsulfônicos, todos aromáticos. No entanto, vem sempre associado ao abrilhantador secundário que de fato é um refinador de grão. Este último composto deve ser adicionado em teores reduzidos ($\cong 0,01$ g/L) para evitar elevadas tensões internas que provocam, destacamento da camada. Se fosse adicionado sozinho exigiria teores maiores prejudicando a qualidade do depósito. Essa classe de agentes de adição caracteriza-se pela presença de grupos insaturados na molécula como C=O, C = C, C = N, N = N, C = C-O e -(CH₂-CH₂-O). São representados por aldeídos, aldeídos sulfonados, compostos vinílicos, benzopirinas, compostos acetilénicos, alcoóis, ácidos carboxílicos, aminas, nitrilas, tionitrila, compostos de piridina e quinolina. São livres de enxofre e tornam a superfície mais lisa à medida que cresce a camada.

O grau de inibição de crescimento do depósito (abrilhantamento) pode ser excessivo e provocar tensões internas. Para evitar este efeito adiciona-se um despolarizador como ácido tiocarboxílico ou ácido tiomálico junto com os abrilhantadores.

Os niveladores (aditivo de brilho) são agentes que permitem a deposição em regiões de baixa densidade de corrente como pequenos defeitos e marcas de polimento na superfície. Em geral o abrilhantador secundário cumpre esta etapa.

Os agentes molhadores, também conhecidos como anti-poros, reduzem a tensão superficial na interface metal/eletrólito facilitando a redução do aquo-complexo metálico. São representados por detergentes como lauril sulfato de sódio.

2.2. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

A ênfase dada para eletrodepósitos puros é maior do que em ligas, mais isso não indica que elas sejam menos desejáveis.

As ligas eletrodepositadas podem ser obtidas sem muita dificuldade, algumas tem propriedades úteis que os eletrodepósitos puros não possuem.

De noventa e dois elementos, cerca de setenta são metálicos. Desses somente trinta e três, ou menos da metade foram depositados a partir de soluções [4]. São eles: Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi, Po. Cerca de quatorze metais desse grupo são depositados para âmbito comercial ou fins técnicos. Estes são: cromo, manganês, ferro, níquel, cobalto, cobre, cádmio, ouro, índio, chumbo, ródio, prata, estanho e zinco. Um número de possíveis ligas binárias e ternárias podem ser feitas à partir dos trinta e três metais depositáveis. Por causa das dificuldades envolvidas em desenvolver condições adequadas para deposição de muitas das ligas, um número relativamente pequeno de ligas possíveis são depositadas.

A estrutura dos eletrodepósitos determina suas propriedades e performance. Por exemplo: aderência, resistência à corrosão e ao desgaste, dureza, tensão interna, brilho, condutividade elétrica, propriedades magnéticas e nivelamento são todas afetadas pela estrutura [5,6].

Portanto é o arranjo dos átomos que determina a estrutura dos eletrodepósitos.

Em eletrodepósitos os grãos tendem a crescer

perpendicularmente a superfície. O crescimento paralelo à superfície somente pode ocorrer quando não restrita por outros grãos.

As propriedades das ligas eletrodepositadas [4] são de interesse particular, porque uma liga pode possuir propriedades consideravelmente melhores para uma dada aplicação do que um eletrodepósito puro de modo a compensar a dificuldade envolvida na operação do processo de deposição da liga. Ligas eletrodepositadas tem algumas propriedades realçadas, por exemplo: elas tem geralmente uma granulação mais fina, sólida, e pode ser mais resistente à corrosão do que o metal puro.

Ligas eletrodepositadas geralmente tem uma melhor aparência do que o metal puro, mais brilhante e com grãos mais finos. Os grãos de muitas ligas eletrodepositadas são tão pequenos que devem ser visto com microscópio eletrônico. A cor da liga pode ser variada conforme as condições do depósito. A liga eletrodepositada de ouro tem diferentes tonalidades como: rosa, verde e branco e a liga Cu-Zn tem diferentes tonalidades de vermelho a amarelo.

A dureza da liga eletrodepositada pode ser consideravelmente maior que a eletrodeposição de um metal puro. Além disso, sua dureza é geralmente maior que a correspondente liga térmica que é endurecida por processos metalúrgicos convencionais, tais como: tratamento térmico ou encruamento. Algumas das ligas exibe um fenômeno similar ao endurecimento por precipitação.

A resistência ao ataque químico e à resistência à corrosão das ligas eletrodepositadas podem ser superiores que qualquer metal base em certos meios. Ligas de Ni-Sn são mais

resistentes ao ataque ácido do que o níquel puro.

2.3. ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Sn-Ni

2.3.1. Histórico

A primeira tentativa de se obter a liga estanho com níquel foi feita por Monk e Ellingham em 1935 [4,7].

O primeiro processo viável de deposição da liga Sn-Ni foi desenvolvido por Parkinson e Cuthbertson em 1951 [8] utilizando um banho de fluoreto-cloreto. A liga obtida continha aproximadamente 65% de estanho e 35% de níquel em peso. Esse processo desenvolvido sob o patrocínio do "Tin Research Institute", na Inglaterra demonstrou-se satisfatório. O depósito, a partir desse processo, era frágil, tinha uma aparência semi-brilhante e apresentava pite em algumas regiões, o que levou a pesquisas posteriores a fim de melhorar suas propriedades mecânicas. Várias investigações e modificações no banho foram feitas por Davies, Cuthbertson et al [4].

Em 1957, Tiutina e Kudriavtev [4] utilizando o mesmo eletrólito concluíram que o brilho dependia do pH e da temperatura do mesmo. Depósitos brilhantes foram obtidos em temperatura acima de 50°C, pH 2,5 e densidade de corrente entre 1-4 A/cm². Em pH na faixa de 4,5, o depósito adquiria uma aparência semi-brilhante. A temperatura escolhida, sem prejudicar a aparência do depósito, foi 65°C por causa da volatilidade do eletrólito, pois o ácido fluorídrico formado tem ponto de ebulição baixo e ele é muito importante na deposição, como será

visto posteriormente.

Nos anos 70, foi patenteado [9] um processo de deposição da liga Sn-Ni envolvendo o uso de aminas orgânicas no banho original de fluoreto-cloreto. O depósito obtido tinha uma aparência brilhante e um acabamento dúctil. Esse processo empregando um aditivo orgânico diferia do anterior em relação à temperatura de operação e ao pH limite.

Em 1986, Askhmedov e Voitsekhovskii [10] utilizando o banho de fluoreto-cloreto com adição de aditivos orgânicos (tais como: glicina e etilenodiamina) na eletrodeposição da liga Sn-Ni observaram uma melhor soldabilidade com o uso de glicina do que com o uso de etilenodiamina. A glicina combina as propriedades de complexante, agente tampão e inclusive mostra um pronunciado efeito sobre as propriedades superficiais. Outro fato observado foi que a superfície obtinha um alto coeficiente de reflexão, ou seja, alto brilho. Deste modo confirma que o uso de aditivos orgânicos afetam diretamente o processo de eletrocristalização da liga Sn-Ni, aumentando a sua soldabilidade e esta está conectada ao brilho do revestimento.

No entanto, ao se utilizar o fluoreto a uma alta concentração no banho, surge o problema de tratamento de efluentes e pode também ser prejudicial aos eletrodos ou ao equipamento, porque ele é tóxico e altamente corrosivo. Considerou-se o banho de pirofosfato [11] como uma possível alternativa para um banho livre de fluoretos que opera a temperaturas menores e numa faixa neutra de pH, mas há pouca informação a respeito de tal banho.

Outros banhos também foram desenvolvidos para depositar

a liga Sn-Ni, por exemplo: o banho de ácido clorídrico [12,13], o banho de ácido sulfúrico [14], o banho de estanato-cianeto [4], etc. Estes banhos porém não tem sido muito utilizados.

A liga Sn-Ni pode ser depositada diretamente em muitos substratos, incluindo aço, cobre, latão, níquel, platina, estanho e bronze [4,7,15,16]. As suas aplicações e propriedades serão comentadas posteriormente.

2.3.2. Banhos utilizados

Banho de fluoreto-cloreto

a-) Composição

O banho comercialmente usado [17] tem a seguinte composição:

- cloreto estanoso anidro 49 g/L
- cloreto níqueloso hexahidratado 300 g/L
- bifluoreto de amônio 56 g/L

Os componentes do banho devem ser controlados e mantidos em uma faixa de operação:

- estanho 26-38 g/L
- níquel 60-83 g/L
- fluoreto 34-45 g/L
- pH 2-2,5

condição de operação:

- temperatura 65°C
- voltagem 2-4
- densidade de corrente catódica 2,8 A/dm²

O pH da solução é ajustado com adição de hidróxido de amônio (NH₄OH).

Como já mencionado, a liga Sn-Ni pode ser

eletrodepositada com ou sem o uso de aditivos orgânicos apropriados. A incorporação de tais aditivos permite a operação do processo em baixa temperatura e uma larga faixa de pH, resultando um depósito brilhante e dúctil.

Na composição acima citada, o composto intermetálico obtido contém aproximadamente 65% de estanho e 35% de níquel em peso, o que corresponde a uma razão equiatômica de uma parte de estanho e uma parte de níquel [17].

b-) Equipamentos utilizados [17]

O eletrólito deve ser preparado em uma tanque de aço revestido com borracha (adequado para uso com solução fluorídrica). O aquecimento é feito usando serpentina com revestimento de teflon imersa no tanque.

A canalização, bomba e filtros deve também ser revestido com borracha apropriada. Recipientes de nylon podem ser usados para revestir os anodos.

Boa ventilação é necessária já que vapores gerados durante a eletrodeposição contém ácido fluorídrico e são altamente tóxicos.

Anodo de níquel, cilindro do tipo despolarizado 99,9% puro pode ser usado sem o anodo de estanho. Depósitos a partir da solução poderá ainda consistir numa razão aproximada de 2:1. Teor de estanho na solução é mantido por uma adição regular de cloreto estanoso anidro.

Alternativamente, anodo de estanho pode também ser usado em conjunto com anodo de níquel na razão de 7:3, respectivamente. Anodo de estanho também são revestidos com

recipientes de nylon, mas esses anodos tem que ser removidos da solução durante períodos inativos.

Não há necessidade de remover o anodo de níquel. Quando se usa anodo de estanho e níquel separado, é vantajoso ter o circuito de anodo separado.

A solução é mantida limpa por filtração contínua, preferivelmente através de carbono ativo ou utilizando filtros de 5-10 μ m. A bomba, o filtro e todo equipamento deve resistir ao eletrólito.

A agitação é efetuada mecanicamente para não haver oxidação do estanho, que pode formar complexos (SnF_6^{2-}) que não participa do processo de deposição. Substâncias orgânicas podem ser adicionadas para proporcionar suficiente quantidade de fluoreto livre e aliviar muitos problemas de solubilidade.

Para obter depósitos finos não é necessário a agitação, mas se quiser obter depósitos espessos, aconselha-se usar a agitação.

c-) Preparo da solução

O tanque de depósito é preenchido em 2/3 com água e aquecido (65°C). A quantidade requerida de cloreto de níquel é dissolvido primeiro. Fluoreto de amônio é adicionado em seguida. Cloreto de estanho é adicionado quando o cloreto de níquel e o fluoreto estiverem dissolvidos. O NH_4OH é utilizado para ajustar o pH entre 2-2,5. A solução é deixada em repouso por 4-6 horas.

d-) Controle da solução

A solução pode ser mantida em um estado satisfatório de

operação ao se cumprir algumas observações, tais como: controle de temperatura, filtração adequada, uso de substância química e anodos de alta qualidade, limpeza geral em volta da área de deposição, análise regular do teor de estanho, níquel e fluoreto na solução e o controle do pH.

Para obter um depósito com boa aparência e brilhante, deve-se manter o teor de fluoreto na solução dentro dos limites especificados e ter um controle rígido do pH. Depósitos uniformes e brilhantes podem ser obtidos em substratos irregulares se forem mantidos as condições do banho.

e-) Efeito das variáveis do processo na composição e aparência do depósito

Uma característica particularmente atrativa do processo de deposição da liga Sn-Ni é a uniformidade na composição de depósitos obtidos sobre uma larga variação da composição da solução e densidade de corrente. A variação do teor de estanho na solução de 20-40g/L produz uma variação de aproximadamente 62-67% de Sn no depósito. A variação do teor de níquel na solução de 50-100g/L produz uma variação de aproximadamente 33-37% de Ni.

Para uma dada concentração de estanho e níquel o fator empregado de mais profunda influência no depósito é o teor de fluoreto na solução. Desde que o íon fluoreto tem uma ação complexante no íon estanho, um decréscimo no teor de fluoreto resultará num depósito de alto teor de estanho e vice-versa.

Então, a variação de fluoreto na solução de 43 a 28g/L mudará o teor de estanho no depósito cerca de 63-73%. Pode ser notado que num banho contendo 40g/L de fluoreto tem

aproximadamente 12g/L de ácido fluorídrico livre.

O efeito da densidade de corrente na composição da liga é algo muito pequeno. Um aumento de dez vezes na densidade de corrente (0,45 para 4,5 A/dm²) aumenta o teor de níquel e diminui o teor de estanho no depósito em cerca de 2 a 3%.

Uma densidade de corrente de 3,0 A/dm² em 15 minutos, resulta em um depósito com espessura de 12,5µm. Visto que a operação do banho tem aproximadamente 100% de eficiência, há uma relação linear entre a densidade de corrente catódica e a velocidade de deposição, como mostra a figura abaixo.

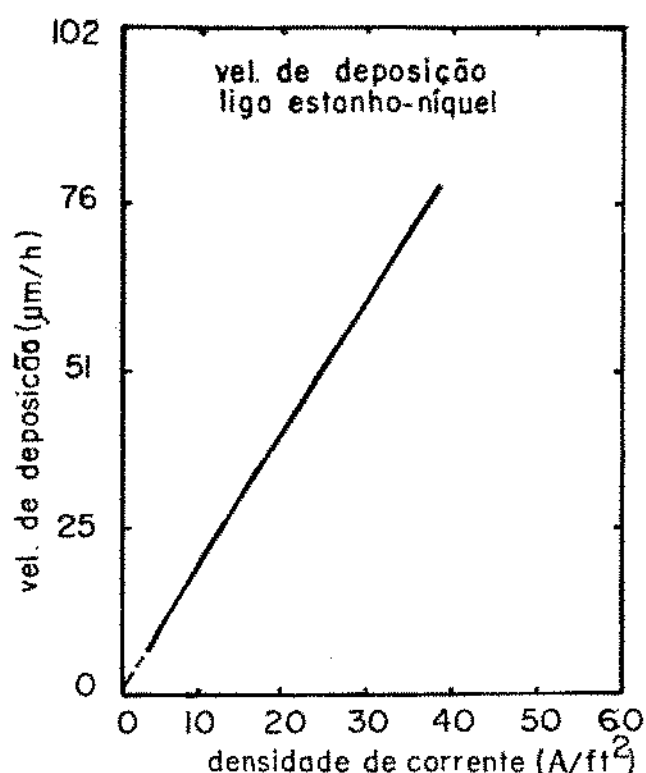


Fig 2.1: Relação entre a densidade de corrente catódica e a taxa de deposição da liga Sn-Ni no banho de cloreto-fluoreto [17]

O ácido fluorídrico livre tem um papel importante no processo, visto que depósito brilhante não pode ser obtido na sua falta. Como ele é perdido por evaporação, este deve ser

recolocado de tempos em tempos para se manter dentro de 4-12g/L.

Os números mostrados na tabela abaixo, devem ser considerado como limite superior para contaminantes metálicos. O chumbo é muito danoso para a solução e deve ser cuidadosamente evitado.

Impurezas orgânicas em pequenas quantidades são prejudiciais ao brilho do depósito e pode causar pite, porisso elas devem ser removidas por filtração.

Tabela 2.1: limite de impureza para solução de Sn-Ni [23]

impureza metálica	limite máximo (mg/L)
cobre	200
antimônio	400
ferro	500
zinco	1500
cádmio	1500
chumbo	25

f-) Estrutura do depósito

A estrutura da liga Sn-Ni eletrodepositada a partir do banho de fluoreto-cloreto foi estudada por Rooksby usando o método da difração de raio-X.

Ele estabeleceu que a liga eletrodepositada contendo cerca de 85% Sn em péso diferia da estrutura da liga preparada termicamente. O equilíbrio da liga contendo entre 60 a 70% de teor de estanho consiste em uma mistura de duas fases: a fase gama corresponde Ni_3Sn_2 e a fase delta corresponde Ni_3Sn_4 . A fase

gama tem uma estrutura hexagonal típica de arsenito de níquel (NiAs) [4,15,18].

A liga eletrodepositada contendo cerca de 65% de estanho em peso, apresentou um composto intermetálico monofásico metaestável, altamente resistente à corrosão, cuja fórmula correspondente é SnNi [7,16,18,33] e esse composto não foi identificado na liga preparada termicamente. Tratamento térmico acima de 300°C não produz alteração nela, mas acima de 325°C começa a recrystalizar e decompõem em duas fases de equilíbrio Ni₃Sn₂ e Ni₃Sn₄ [18].

O padrão de difração de raio-X favorável a liga era difuso. Isso foi interpretado como indicador que os grãos eram de tamanho pequeno. O tamanho de grão do depósito brilhante foi estimado estar abaixo 0,1µm e que o depósito escuro vários microns. A liga brilhante tinha uma orientação preferencial (110) com o plano dos cristais hexagonais situado aproximadamente paralelo ao metal base cobre. O depósito escuro tinha uma estrutura aleatória.

Smart e Robins também examinaram a estrutura dos eletrodepósitos Sn-Ni contendo cerca de 63 a 67% Sn em peso. Eles confirmaram as descobertas de Rooksby exceto em algumas particularidades.

A composição da liga por eles estudada não se decompõem em uma mistura de duas fases à 300°C como Rooksby tinha observado, porem requer uma temperatura entre 500 a 700°C. Eles fizeram uma interessante observação, a liga Sn-Ni não forma compostos com vários metais base (cobre, latão, aço) com o resultado do tratamento térmico, ao passo que o estanho forma

prontamente compostos intermetálicos. Isso indica a alta estabilidade do composto intermetálico Sn-Ni.

g-) Comportamento eletroquímico

A liga é eletroquimicamente nobre para aço e latão. Corrosão irá ocorrer em poros no revestimento sobre latão ou aço se uma suficiente camada não for depositada.

No latão um depósito de 10 a 15 μ m é suficiente para manter a porosidade dentro do limite de tolerância para serviço normal e um revestimento de 25 μ m pode ser capaz de aguentar condições severas de serviço. Uma sobrecamada de cobre sobre o aço é desejável para impedir pontos de ferrugem [17].

A alta resistência a corrosão da liga Sn-Ni sugere que ela está na mesma classe do cromo e pode ser usada como uma decoração, bem como um acabamento protetor funcional em todas condições.

Banho de pirofosfato

a-) Composição

Depósitos brilhantes da liga Sn-Ni tem sido obtido com sucesso a partir da seguinte composição [11] e parâmetros de operação:

- cloreto estanoso bihidratado 28,2 g/L
- cloreto níqueloso hexahidratado 31,3 g/L
- pirofosfato de potássio 192,2 g/L
- glicina 20,0 g/L
- temperatura 50°C
- pH 7,5-8,5
- densidade de corrente 0,15 - 1,5 A/dm²

Para preparar o banho, a quantidade necessária de sais de estanho e níquel deve ser dissolvida aos poucos na solução de pirofosfato de potássio e a solução deve ser estabilizada à 50°C por 24 horas. O pH deve sempre ser ajustado na ordem de 8,0.

b-) Componentes do banho

cloreto estanoso

Sal responsável pelo fornecimento do metal no eletrólito. Sua fórmula é $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e seu peso molecular é 225,63 u. m. a.



sal

ion do metal metálico

Composto obtido por meio de uma reação entre estanho e ácido clorídrico, ou por meio da reação direta entre estanho e cloro. Este segundo processo é aplicado na recuperação do estanho de latas "velhas".

Em solução aquosa, hidrolisa-se produzindo precipitado de cloreto básico de estanho II [20].



Esta hidrólise (reação química entre uma espécie química qualquer e a água) é evitada, acidulando-se a solução de cloreto estanoso.

cloreto níqueloso

Sal responsável pelo fornecimento do metal no banho. É um sal condutor que permite o trabalho em tensões mais baixas [3]. Sua fórmula é $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e seu peso molecular é 237,70 u. m. a. Tem alta solubilidade em água.

pirofosfato de potássio

Sal complexante cuja fórmula é $K_4P_2O_7$ e seu peso molecular é 330,34 u.m.a.

Um excesso na concentração de pirofosfato é necessária para formação de complexos e com isso o potencial de equilíbrio (M/M^{n+}) torna-se mais negativo, ou seja, é deslocado para potenciais mais catódicos, do que o seu aquo-cátion correspondente [21].

Os complexantes também diminuem a velocidade de troca de carga e com isso aumentam a taxa de nucleação [22].

glicina ou ácido amino acético

A glicina é um composto orgânico cuja fórmula é H_2NCH_2COOH e seu peso molecular é 75,07 u.m.a.

É adicionado ao banho para melhorar a aparência do depósito e altera o potencial catódico do estanho na direção de valores mais eletropositivos, mas não tem efeito no potencial catódico do níquel [10,23,24]. Este composto também tem efeito tamponante na solução pois em meio ácido, comporta-se como cátion $H_3^+NCH_2COOH$, enquanto em meio alcalino, converte-se em ânion $H_2NCH_2COO^-$ [10]. Foi comprovado que em presença de glicina, o banho tem uma alta eficiência de corrente [25].

A glicina também tem efeito no processo de eletrocristalização da liga Sn-Ni. Ela causa rompimento na ligação da camada mais externa do átomo de estanho e níquel e com isso o arranjo atômico torna-se não-direcional; portanto há um nivelamento cristalográfico o qual estimula a formação de uma liga com superfície brilhante [10].

c-) Efeito das variáveis do processo na composição e aparência do depósito

O teor de estanho no depósito decresce com a adição de glicina no banho, enquanto que a composição da liga é pouco afetada pela mudança na concentração de pirofosfato de potássio.

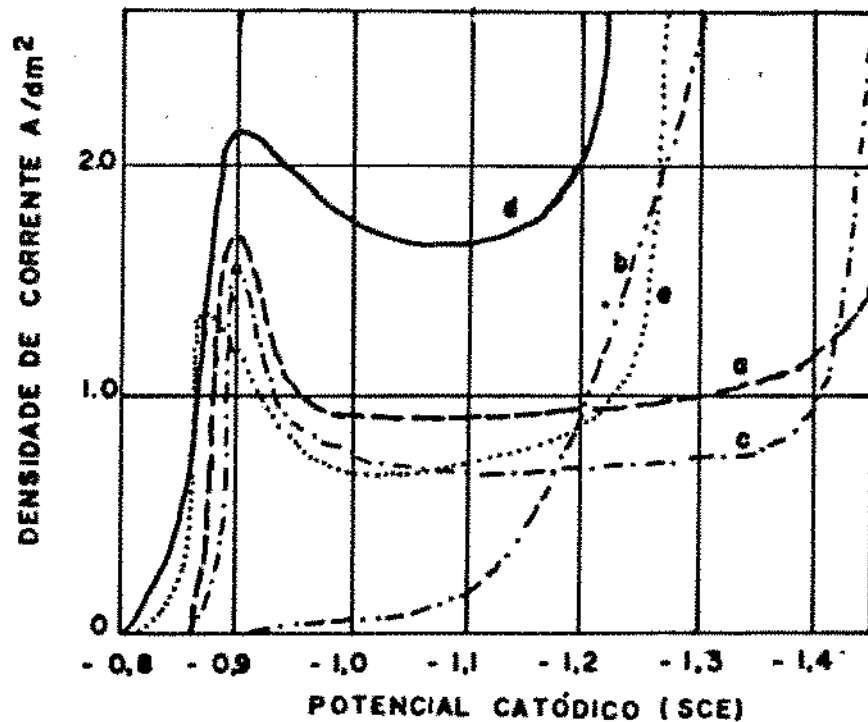
Variações na faixa de pH (6,5 \approx 9,0) não tem efeito significativo na composição da liga, mas pH 10 ou acima disso, aparece no banho um precipitado de Ni(OH)_2 e pH abaixo de 7 ocorre hidrólise do pirofosfato $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ em ortofosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$. Portanto o pH limite no banho deve ser 7,5-8,5.

A composição da liga é ligeiramente afetada pela temperatura do banho. O depósito torna-se enegrecido à 40°C ou abaixo, enquanto que um depósito brilhante é conseguido em temperatura acima de 50°C. O teor de estanho no depósito diminui em 50%.

O teor de estanho na liga diminui sensivelmente com o aumento da densidade de corrente (mas permanece dentro do limite de 72-65%), e também com a agitação do banho, mas a agitação tem pouco efeito na densidade de corrente não afetando a boa qualidade do depósito. Pode ocorrer uma aceleração da oxidação do sal estanhoso no banho provocado pela agitação do ar, causando assim um efeito desfavorável no depósito da liga.

Alta eficiência da deposição (cerca de 90%) é conseguida em baixa densidade de corrente (0,5 \approx 1,5 A/dm²). Em densidade de corrente acima de 3,0 A/dm² são obtidos depósitos grosseiros e foscos, portanto para obter um depósito brilhante com alta eficiência é conveniente usar uma densidade de corrente catódica entre 0,5 a 1,5 A/dm².

As curvas de polarização catódica obtida por uma eletrodeposição de estanho, níquel e liga Sn-Ni são mostradas na figura 2.2.



onde:

- (a): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,125M + $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,25M
- (b): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,125M + $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,3M
- (c): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,125M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,125M
+ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,5M
- (d): (c) + 20 g/L glicina
- (e): (c) + 20 g/L citrato de amônio

Fig 2.2: Curvas de polarização catódica (temperatura de 50°C) [25].

As curvas (a) e (b) foram obtidas a partir de uma solução de pirofosfato de estanho ou pirofosfato de níquel respectivamente. O comportamento característico da curva (c) obtido a partir do banho Sn-Ni, foi similar a aquela da curva

(a). Sob estas condições, um depósito satisfatório da liga Sn-Ni não pode ser obtido, exceto com adição de 20 g/L de glicina no banho. Neste caso, a curva de polarização para eletrodeposição da liga deslocou-se para direção de potências mais nobres e uma densidade de corrente limite mais elevada foi obtida comparada com o banho padrão, como se vê na curva (d).

A microscopia eletrônica de varredura mostra a superfície do depósito com grãos finos e uniformes.

d-) Estrutura do depósito

A fotomicrografia [24] mostra que a liga eletrodepositada possui grãos finos.

A estrutura cristalina da liga eletrodepositada a partir do banho de pirofosfato é semelhante àquela obtida a partir do banho cloreto-fluoreto.

2.3.3. Aplicações e propriedades da liga Sn-Ni

A eletrodeposição da liga Sn-Ni tem ótimas propriedades tais como: é resistente à corrosão, resistente à mancha, resistente à ataque químico e conserva o seu brilho indefinidamente. Ela tem também bom contato elétrico e resistência ao desgaste e não apresenta propriedades magnéticas [10,16,18,26,27,28].

A dureza da liga está entre a dureza do níquel e do cromo, como mostra a tabela abaixo. A liga é moderadamente dúctil, soldável e livre de tensões internas de tal maneira que não está sujeita a trincas espontâneas, no entanto a liga tem uma

resistência limitada a danos causados por impacto [29].

Tabela 2.2: dureza (Vickers)

níquel	100 - 175
estanho-níquel	600 - 700
cromo	900 - 1000

A liga Sn-Ni encontra aplicações na indústria eletrônica [8] onde é usada para deposição nos "furos" do circuito impresso, por causa de seu alto poder de penetração, em substituição ao ouro [31]. A resistência do contato elétrico da liga Sn-Ni é 5-7 vezes maior que do ouro por causa da rápida formação de um filme óxido que se forma sobre sua superfície [10,16,18].

Por causa dessas propriedades e da agradável aparência, a liga está sendo utilizada como uma substituta para o cromo decorativo [17,26] em um vasto número de produtos tais como: acessórios metálicos, cabos de conectores de TV, equipamentos de geladeira, componentes eletrônicos, instrumentos musicais, aparatos científicos e óticos, e outros equipamentos que devem ser resistentes a corrosivos químicos [32].

A liga Sn-Ni tem excelente resistência à fricção e tem uma habilidade de reter filmes de óleos em sua superfície e por isso tem sido empregada em pistões e nos sistemas de freagem dos automóveis.

A liga não é muito dúctil e no processo de soldagem automática, o revestimento é deformado. Apesar de ter poucos estudos nesta área, sabe-se que pode haver fratura de duas

maneiras: contorno de grão e clivagem [28].

A liga também tem sido utilizada como revestimento de eletrodos na produção de hidrogênio por eletrólise da água [33].

Pesquisas recentes utilizando uma camada de liga Sn-Ni entre o aço e o estanho, nas folhas de flandres, permitiu a obtenção de uma maior quantidade de estanho livre, aumentando com isso a soldabilidade e a sua resistência à corrosão nas chapas [34].

Pesquisas no sentido de incorporar partículas inertes na matriz de Sn-Ni tem sido investigadas [19] e constatou-se que a incorporação de carbeto de silício na matriz resulta em um melhoramento em algumas propriedades mecânicas, tais como: aumento da dureza (cerca de 1000HV), baixa tensão interna e melhora a resistência ao desgaste [16].

A aparência do depósito da liga Sn-Ni é influenciado pela superfície do metal base [19].

Newman, em seus trabalhos de arte (esculturas) [35] utiliza a liga Sn-Ni eletrodepositada em suas peças por causa das propriedades mecânicas e também porque observou que a liga produz um bom acabamento depois da soldagem e seu brilho resiste a corrosão provocada pelo suor. Isso é muito importante pois suas peças são muito manuseadas.

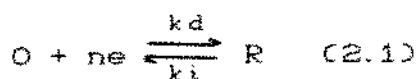
2.4. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE DEPOSIÇÃO E DISSOLUÇÃO ANÓDICA

No decorrer desse trabalho foi utilizado a técnica potenciodinâmica para caracterização do processo de deposição e

dissolução da liga Sn-Ni.

Essa técnica determina a relação de corrente potencial que são utilizadas como ferramenta de análise e interpretação dos processos. Como estas soluções são derivadas da equação de Butler-Volmer, faremos a dedução desta, para a seguir, utiliza-la para a interpretação teórica das técnicas de deposição e dissolução anódica.

Vamos considerar a reação de eletrodo pela equação a seguir:



que traduz o equilíbrio entre a espécie oxidada (O) e a reduzida (R). A reação direta ocorre a uma velocidade v_d que deve ser proporcional à concentração de O na superfície do eletrodo. Vamos expressar a concentração de O a uma distância x da superfície num dado instante t como $C_o(x,t)$. Portanto a concentração na superfície do eletrodo será $C_o(0,t)$. A constante de equilíbrio (k) é uma constante de proporcionalidade entre a velocidade da reação direta e a concentração da espécie oxidada de maneira que:

$$v_d = k_d C_o(0,t) = \frac{i_c}{n.F.A.} \quad (2.2)$$

onde: v_d = velocidade da reação catódica em $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$

k_d = constante de velocidade em cm.s^{-1}

i_c = corrente catódica em A

n = elétrons por molécula ou átomo reduzido

F = constante de Faraday em A.s.

A = área do eletrodo em cm²

C_o(0,t) = concentração na superfície do eletrodo em mol.cm⁻³

Analogamente a reação inversa pode ser equacionada

como:

$$v_i = k_i C_r(0,t) = \frac{i_a}{n.F.A.}$$

onde: i_a = corrente anódica

A velocidade global de processo será:

$$v = v_d - v_i = k_d C_o(0,t) - k_i C_r(0,t) = \frac{i}{n.F.A.} \quad (2.4)$$

e temos

$$i = i_c - i_a = n.F.A [k_d C_o(0,t) - k_i C_r(0,t)] \quad (2.5)$$

Nas reações de eletrodo, a diferença de potencial pode ser controlada, e queremos saber a maneira pela qual i depende do potencial. Da teoria do complexo ativado k_d e k_i podem ser escritos como:

$$k_d = k_o e^{-\alpha n f (E - E'_o)} \quad (2.6)$$

$$k_i = k_o e^{(1-\alpha) n f (E - E'_o)} \quad (2.7)$$

onde: α = coeficiente de transferência (adimensional)

k_o = constante padrão de velocidade em cm. s^{-1}

E = f.e.m. da reação em V

E'_o = potencial formal padrão de eletrodo em V

$$e \quad f = \frac{F}{RT}$$

sendo F = constante de Faraday em A. s. mol^{-1}

R = constante geral dos gases em $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = temperatura absoluta em K

substituindo as equações (2.6) e (2.7) na equação (2.5) obtemos:

$$i = nFAk_o \left\{ C_o(0,t) \exp[-\alpha n f (E - E'_o)] - C_r(0,t) \exp[(1-\alpha) n f (E - E'_o)] \right\} \quad (2.8)$$

que é uma das formas da equação de Butler-Volmer [36] que será utilizada na teoria da voltametria de dissolução anódica.

No equilíbrio a corrente total é nula o que faz com que a equação (2.8) possa ser reescrita como:

$$C_o(0,t) \exp[-\alpha n f (E_{eq} - E'_o)] = C_r(0,t) \exp[(1-\alpha) n f (E_{eq} - E'_o)] \quad (2.9)$$

ou ainda:

$$\frac{C_o(0,t)}{C_r(0,t)} = \exp[-\alpha n f (E_{eq} - E'_o)] \quad (2.10)$$

A equação (2.10) nada mais é que a equação de Nernst escrita na forma exponencial que, considerando que no equilíbrio não há diferença entre as concentrações na superfície do eletrodo e no meio do líquido, pode ser reescrita como:

$$E_{eq} = E'_o + \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_o^*}{C_r^*} \quad (2.11)$$

onde C_o^* = concentração no meio do líquido

Quando a corrente catódica é igual à corrente anódica (corrente total nula) esta é chamada de corrente de troca, i_o , que será:

$$i_o = nFAk_o C_o^* \exp [-\alpha n f (E_{eq} - E'_o)] \quad (2.12)$$

Elevando ambos os lados de (2.10) à $-\alpha$ e substituindo na equação (2.12), obtemos

$$i_o = nFAk_o C_o^{*(1-\alpha)} C_r^{*\alpha} \quad (2.13)$$

Dividindo a equação (2.8) pela equação (2.13) temos:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(0,t) \exp[-\alpha n f (E - E'_o)]}{C_o^{*(1-\alpha)} C_r^{*\alpha}} - \frac{C_r(0,t) \exp[(1-\alpha) n f (E - E'_o)]}{C_o^{*(1-\alpha)} C_r^{*\alpha}} \quad (2.14)$$

ou

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp[-\alpha n f (E - E'_0)] \left(\frac{C_o^*}{C_r^*} \right) - \frac{C_r(0,t)}{C_r^*} \exp[(1-\alpha) n f (E - E'_0)] \left(\frac{C_o^*}{C_r^*} \right)^{-(1-\alpha)} \quad (2.15)$$

As razões $(C_o^*/C_r^*)^\alpha$ e $(C_o^*/C_r^*)^{-(1-\alpha)}$ são calculadas

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp[-\alpha n f \eta] - \frac{C_r(0,t)}{C_r^*} \exp[(1-\alpha) n f \eta] \right\} \quad (2.16)$$

onde $\eta = E - E'_0$ e é chamado sobrepotencial

A equação (2.16) que é outra forma da equação de Butler-Volmer [36] também é conhecida como equação/potencial. Se observarmos o primeiro termo percebemos que ele descreve a componente catódica da corrente a qualquer potencial, enquanto que o segundo dá a contribuição anódica. A figura 2.3 mostra o comportamento desta equação. A linha cheia mostra a corrente total que é a soma das componentes anódicas (i_a) e catódica (i_c) que são representadas em linhas tracejadas. Para sobrepotenciais mais altos a componente anódica torna-se uma contribuição desprezível na região catódica e vice-versa. Caminhando-se na direção oposta ao potencial de equilíbrio a corrente aumenta rapidamente por causa do comportamento da equação (2.16), mas para valores altos de η a corrente atinge um valor limite (i_L).

Neste ponto a reação de eletrodo atinge sua maior velocidade possível. Na região catódica, por exemplo, a espécie O está sendo reduzida mais rapidamente do que ela possa ser repostada na superfície do eletrodo. Neste caso $C_O(0,t) \ll C_O^*$ e o processo torna-se limitado pela transferência de massa e não pelos parâmetros cinéticos. A polarização deixa de ser do tipo polarização por ativação (η_A), governada pela equação (2.16), para ser do tipo polarização por concentração (η_c). A figura 2.4. mostra uma representação de η_A e η_c . Nesta ilustração podemos observar o comportamento exponencial da equação (2.16) na região de polarização por ativação. Para sobrepotenciais mais altos, atinge-se a corrente limite na região de polarização por diferença de concentração.

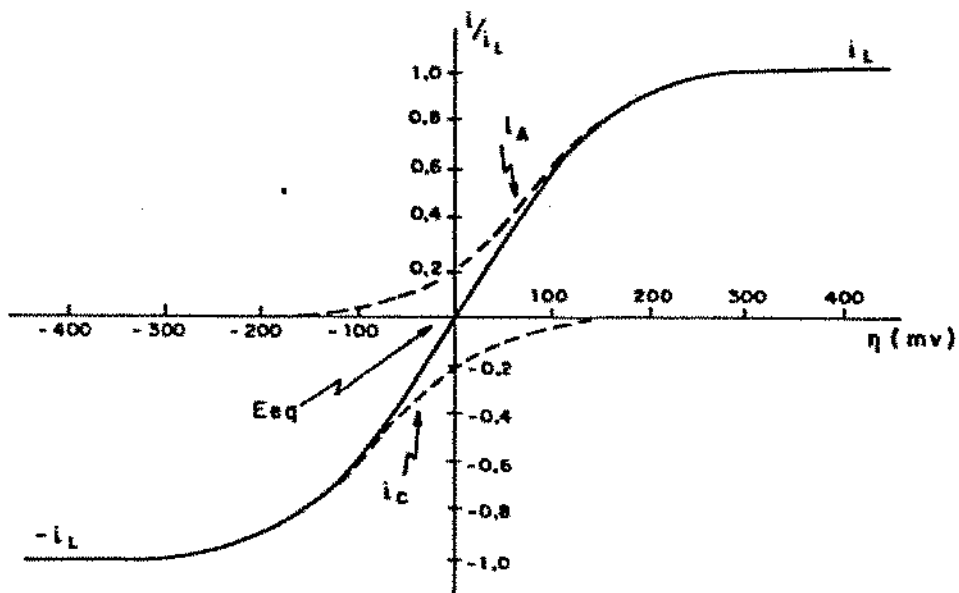


Fig 2.3: Curvas de corrente-potencial para sistema $O + ne \rightleftharpoons R$ com $\alpha=0,5$, $n = 1$, $T = 298K$, $i_{LC} = -i_{LA} = i_L$ e $i_{O/L} = 0,2$ [37]

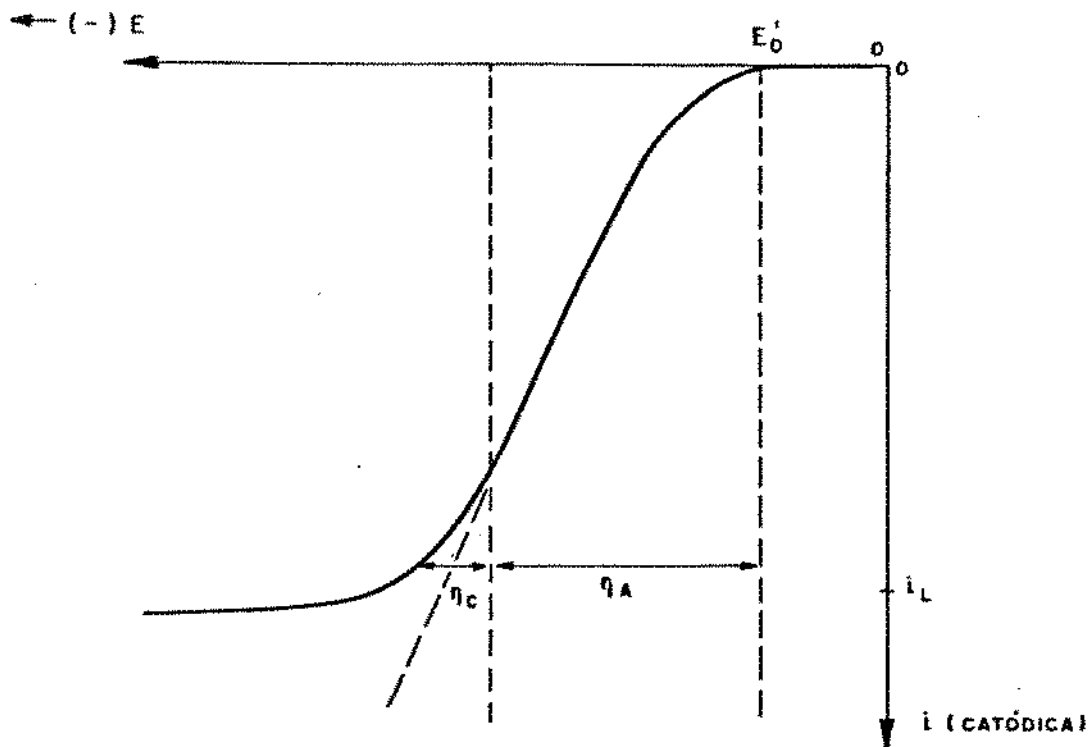


Fig.2.4. Curva catódica mostrando a região de sobrepotencial de ativação e de concentração.

2.4.1. Varredura de potencial durante a deposição de um metal

Se fizermos uma varredura de potencial catódica num eletrodo imerso num eletrólito que contenha um metal M^+ , experimentalmente obteremos uma curva com a forma aproximada da figura 2.4. No entanto cada valor de corrente significa uma soma de correntes de reações paralelas ocorrendo ao mesmo tempo e obedecendo a equação (2.16). A título de exemplo tomemos um processo simples onde o metal reduz em uma única etapa ($M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$). A principal reação concorrente a este processo será a redução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$). As duas curvas e a soma delas estão representadas na figura 2.5. Este processo ocorre da

seguinte maneira:

- redução do metal na superfície do substrato até o recobrimento deste;
- redução do metal sobre ele mesmo;
- adsorção do hidrogênio sobre o metal depositado ($H^+ + e \rightarrow H_{ads}$)
- evolução do hidrogênio ($2 H_{ads} \rightarrow H_2$).

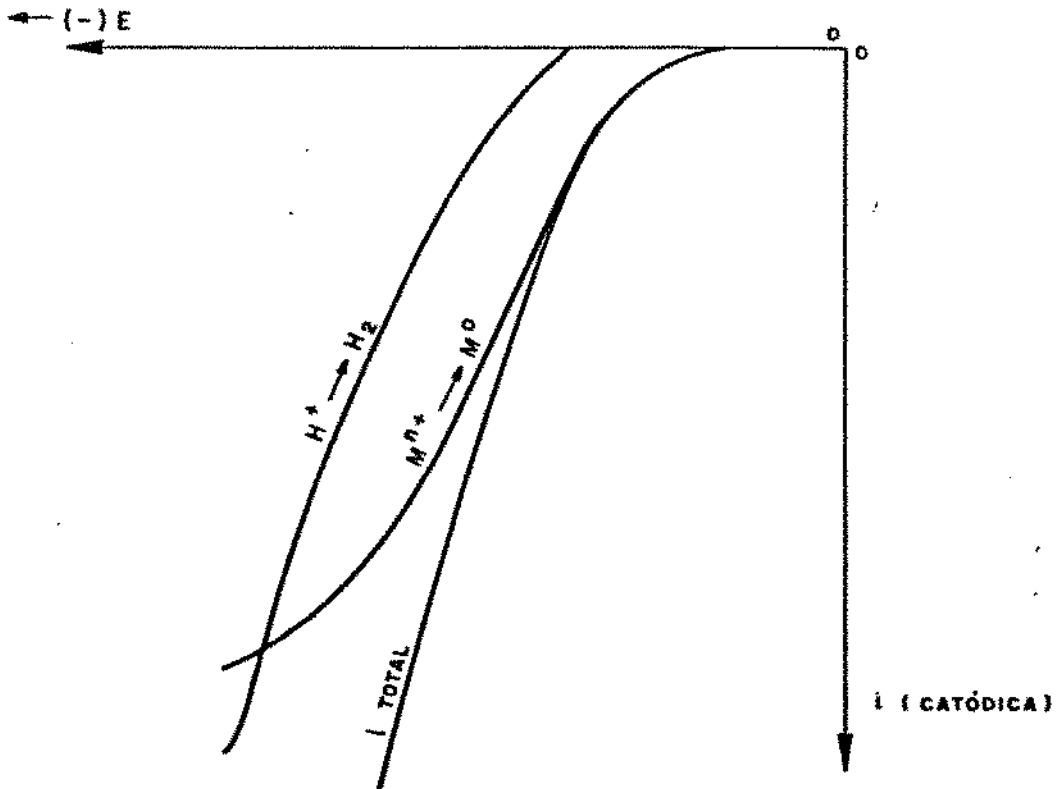


Fig 2.5: Curvas catódicas das principais reações envolvidas num processo de eletrodeposição.

Teríamos então quatro curvas para fornecer a curva total de corrente potencial do processo. Em alguns casos o metal começa a depositar-se em potenciais mais catódicos que a redução

do hidrogênio, o que inverte a posição das curvas da figura 2.5. Em outros casos a redução do metal se dá em mais etapas como, por exemplo, $M^{n+} + ze^{-} \rightarrow M^{(n-z)+}$ e $M^{(n-z)+} + (n-z)e^{-} \rightarrow M$. Neste caso teríamos duas curvas para a redução do metal.

2.4.2. Voltametria de dissolução anódica

A voltametria de dissolução anódica é realizada por meio de uma varredura de potencial com direção anódica, durante a qual o codepósito é dissolvido. O voltamograma resultante, o qual é o registro da corrente de dissolução dos potenciais, apresenta picos, os quais pressupõem-se estar relacionados com a composição e estrutura de fases do filme.

A técnica [37] consiste em iniciar a varredura em potenciais mais negativos que o potencial de dissolução do elemento menos nobre da liga.

Para que haja a formação de picos é necessário que todo o material seja dissolvido durante o experimento e para que se possa identifica-lo é necessário que os potenciais dos metais e ligas tenham valores diferentes para que não haja sobreposição de picos [38]. É necessário também que o potencial de dissolução do substrato seja distinto do potencial dos metais e ligas, caso contrário ocorre a sobreposição e o apareciemnto de uma curva ascendente relativa à dissolução do substrato, se não houver a passivação deste.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KORTUM, Gustav - Trattato di Elettrochimica. Padova. Piccin. 1968.
- [2] MOHLER, J. B. & KENT, W. - Electrodeposition fundamentals. Metal Finishing. 77(08):45-47. august. 1979.
- [3] BERTAZZOLI, Rodnei - Tratamentos superficiais dos metais, apostila para o curso de graduação em Engenharia Mecânica. Unicamp. 1986.
- [4] BRENNER, Abner - Electrodeposition of alloys - Principles and practice. New York. Academic Press. 1963.
- [5] WEIL, Rolf - Material science of electrodeposits. Plating and Surface Finishing. 69(12):46-51. december. 1982.
- [6] WEIL, Rolf - Structure and properties of electrodeposits. Plating and Surface Finishing. 74(12):70-75. december. 1987.
- [7] LAY, D.E. - Decorative tin-nickel: an attractive alternative Plating and Surface Finishing. 75(07):26-28. july. 1988.
- [8] CUTHBERTSON, J.W. & PARKINSON, N. - Electrodeposition of tin-nickel alloys plate from chloride-fluoride eletrolytes. Journal of Electrochemistry Society. 100(107):107-119, march. 1953.
- [9] U.S. Patent 3, 772, 168 november (1973).
- [10] AKHMEDOV S.M. & VOITSEKHOVSKII Y.G. & GUDIN N.V. - Electrodeposition of tin-nickel alloy from an acid electrolyte in the presence of glycine. Protection of Metals. 24(1): 108-110. january. 1988.

- [11] ENAMOTO, Hidehiki & NAKAGAWA, Akira - Tin-Nickel alloy deposition from pyrophosphate baths. Metal Finishing. 76 (34):34-37, august. 1978.
- [12] TAMURA, T. & YASUDA, S. - Tin-Nickel alloy from acid chloride baths. Metal Finishing. 86(9):51-56. september. 1988.
- [13] TAMURA, T. & YASUDA, S. - Metal Finishing. 82(8):17-23. august. 1984.
- [14] KOKORIN, G. A. - Investigation of the formation and growth kinetics of the diffusion layer of a nickel-tin electroplated coating obtained at room temperature. Soviet Electrochemistry. 18(3):310-315. march. 1982.
- [15] CLARKE, M. & ELBOURNE, R.G. - The peculiar low passivation potentials of some intermetallic tin compounds. Electrochimica Acta. v.16. p.1949-1954. 1971.
- [16] DEAN, R. R. & THWAITES, C. J. - Tinsplate and tin coating technology. Journal of Metals. p. 42-45. august. 1987.
- [17] JALOTA, S.K. - Tin-Nickel alloy plating. Metal Finishing. 84 (02):81-85. february. 1986.
- [18] ANTHER, Morton et alli - The corrosion behavior of single and multiphase tin-nickel alloy electrodeposit. Plating and Surface Finishing. 63(07):30-33. july. 1976.
- [19] SADOWSKA-MAZUR, Joanna & WARWICK, Malcolm E. & WALKER, Robert - Electrodeposition and properties of tin-nickel/silicon carbide composite coatings. Trans. Inst. Met. Finish. 64(4):142-148. april. 1986.
- [20] NEHMI, V. A. - Química inorgânica - metais. São Paulo. Nobel. 1965.

- [21] Instrumental Methods in Electrochemistry - Southampton
Electrochemistry Group - Ellis Horwood, N.Y. (1985).
- [22] GILEADI, Eliezer & KIROWA-EISNER, Emilia & PENCINER, Jack.
Interfacial Electrochemistry - an experimental approach.
Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company. 1975.
- [23] BEREZINA, S.I. et alii - Investigation of the reduction of
nickel aquo complexes in the presence of boric acid and
glycine. Soviet Electrochemistry. 10(06): 901-904, june
1974.
- [24] CHAR, T.L.R. & Vaid, J. - Electrodeposition of tin-nickel
alloys from the pyrophosphate bath. Electroplating and
Metal Finishing. 14(10):367-373. october. 1981.
- [25] ENAMOTO, Hidehiki & NAKAGAWA, Akira - Tin-Nickel alloy
deposition from pyrophosphate baths. Metal Finishing. 76
(34):34-37, august. 1978.
- [26] CHAPMAN, A. H. & HAMPSHIRE, W. B. & MAYKUTH, D. J. - Tin
coatings: present and future. Plating and Surface
Finishing. 70(12):40-44. december. 1983
- [27] EVANS, C.J. - An artist uses tin-nickel plating. Tin and
its Uses. n° 105 p.14-15. 1975.
- [28] IZAKI, Masanobu & ENOMOTO, Hidehiko & OMI, Takashi -
Tensile fracture of nickel-tin deposits from a
pyrophosphate plating bath. Plating and Surface
Finishing. 74(6): 84-88. 1987.
- [29] SADANA, Y.N. & ZHANG, Z.H. - Developments in alloy plating
1985 part II. - Metal Finishing. 84(10):45-51. october.
1986.

- [30] JALOTA, S.K. - Tin-Nickel alloy plating. Metal Finishing (Guidebook - Directory), 88(1A):289-290. january. 1990.
- [31] UREKHOVA, V. V. AND ROI, D. - Electrodeposition of Tin - Nickel alloys with special properties. Soviet Electrochemistry. 27(06):638-644. june. 1991.
- [32] ANGLES R.M. - Some practical aspects of tin-nickel plating Tin and its Uses. 48(10):01-04. autumn. 1959.
- [33] SANTOS, Margarita Ballester Ferreira et alli - NiSn and porous NiZn coatings for water eletrolysis. Eletrochimica Acta. 37(1):29-32. january. 1992.
- [34] BERTAZZOLI, Rodnei - Modificação do processo de fabricação de folhas de flandres através da inibição do crescimento da camada de liga Fe-Sn. Tese de doutorado apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica. UNICAMP. Campinas. São Paulo. 1989.
- [35] EVANS, C.J. - An artist uses tin-nickel plating. Tin and its Uses. n° 105 p.14-15. 1975.
- [36] BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. - Electrochemistry Methods Fundamentals and Applications. New York. J.Wiley and Sons. 1980.
- [37] SWATHIRAJAN, S. - Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. Journal of Eletrochemistry Society. 133(04):671-680. april. 1986.
- [38] GORENSTEIN, Anete - Contribuição ao estudo de eletrodepósito de Niquel Prêto. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP. Campinas. São Paulo. 1986.

CAPITULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O eletrólito utilizado neste trabalho é composto por sais de níquel e estanho na forma de cloretos, tamponado com pirofosfato de potássio e um aditivo orgânico utilizado como anti-pite e aliviador de tensão [1]. A composição segue abaixo:

- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28,2 g/L
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 31,3 g/L
- pirofosfato de potássio 192,2 g/L
- glicina 20 g/L

O pH do banho foi ajustado com carbonato de níquel na ordem de 8,0; e a temperatura do banho utilizado foi a ambiente e a 50°C.

Durante os experimentos foi utilizada agitação mecânica. Os reagentes utilizados possuíam grau P.A., dissolvidos em água bidestilada.

Para as varreduras potenciodinâmicas de deposição e dissolução foi utilizado um potenciostato FAC 200A, com gerador de função conectado a um microcomputador do tipo PC através de uma interface conversora analógico-digital de 60Hz. As experiências foram feitas utilizando uma célula de três eletrodos juntamente com um eletrodo de referência de calomelano saturado em solução de cloreto de potássio, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo trabalho também de platina com área aparente de $0,26 \text{ cm}^2$ cuja sequência de polimento foi até diamante $3\mu\text{m}$, a decapagem feita com água régia (solução que contém 3 partes de ácido clorídrico e 1 parte de ácido nítrico) e desengraxado com acetona em vibrador ultrasônico.

Nestas condições as varreduras de potencial puderam ser acompanhadas "in situ" pois os valores (ixE) foram transmitidos ao computador e registrados graficamente no monitor de vídeo, em tempo real.

Para a caracterização foram feitos depósitos utilizando um potenciostato/galvanostato modelo 273A da PAR (EG&G Princeton Applied Research). A célula eletroquímica de três eletrodos com o eletrodo de referência de calomelano saturado, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo trabalho de latão (liga de Cu + Zn) com área aparente de $0,47 \text{ cm}^2$ demarcada com resina polimérica, sendo decapado com uma solução ácida [2] composta de ácido fosfórico 55%vol, ácido acético 25%vol e ácido nítrico 20% vol.

As medidas de espessuras e micro-dureza dos depósitos foram feitas com o banco metalográfico Neophot 32 Zeiss.

As composições qualitativa e quantitativa no depósito foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura com sistema de micro-análise por energia dispersiva (EDS), marca CAMBRIDGE, modelo Stereoscan S4-10. Com este aparelho obtivemos também as fotografias.

As estruturas cristalinas presentes nos depósitos foram identificados através da difração de raio-X, a qual foi realizada em um gerador Phillips com difratômetro θ - 2θ utilizando a linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) como radiação incidente e varredura angular de 1° por minuto.

O tratamento térmico foi feito utilizando um forno FA-IV tipo mufla por 30 minutos. O objetivo foi verificar o comportamento e a estrutura do depósito em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JALOTA, S.K. - Tin-Nickel alloy plating. Metal Finishing
(Guidebook - Directory), 88(1A):289-290. january. 1990.
- [2] VERLAG, Eugen G. Leuze - Galvanotécnica Prática. Trad. de
Eng. Peter Albert Földes. São Paulo. Polígono. 1973.

4.1 INTRODUÇÃO

Uma das dificuldades encontradas foi no preparo da solução, pois o cloreto de estanho é muito pouco solúvel em água. Depois de várias tentativas conseguiu-se aumentar a sua solubilidade deixando-o em suspensão. A ordem de colocação de cada componente é muito importante, provavelmente devido ao pH resultante após a dissolução de cada componente.

A ordem que se deve seguir é: primeiro dissolver o cloreto de níquel em água, pirofosfato de potássio e glicina são adicionados posteriormente e o cloreto de estanho é adicionado somente quando o cloreto de níquel com pirofosfato de potássio e glicina estiverem totalmente dissolvido. O pH resultante é 7,91 e posteriormente é ajustado com carbonato de níquel até pH na ordem de 8,0.

Foi constatado que a solução se mantém estável em até quatro dias.

Uma série de experimentos com varredura linear de potencial foram gravados a diferentes velocidades de varreduras sobre o eletrodo de platina de $0,28 \text{ cm}^2$ de área. A velocidade de varredura é importante na medida em que pode haver superposição de picos na parte anódica dos voltamogramas em altas velocidade de varredura ou perda de alguma informação quando a velocidade de varredura é baixa. Neste trabalho, a velocidade que melhores resultados forneceu foi $v = 10 \text{ mV/s}$.

É importante salientar que para cada experimento o eletrodo trabalho era decaído em água régia, polido até $3 \mu\text{m}$ e

depois desengraxado com acetona no vibrador ultrasonico.

4.2. COMPORTAMENTO DOS VOLTAMOGRAMAS

Apresentaremos em seguida os principais voltamogramas (ixE) obtidos a 10mV/s em diferentes temperaturas, com o objetivo de estabelecer sua influência na composição final da liga.

Na figura 4.1 podemos observar a evolução do hidrogênio sobre a platina em -0,72V e a evolução do oxigênio em +1,35V à temperatura ambiente e à 50°C no eletrólito suporte que contém somente o pirofosfato de potássio e a glicina, não contendo os sais metálicos. O valor do potencial anódico e catódico não alterou com a temperatura, houve somente um aumento na corrente anódica e catódica. Portanto qualquer variação na faixa de -0,72 a 1,35V não é devida a evolução do hidrogênio e nem do oxigênio. A varredura de potencial foi entre -2,0 a 2,0V.

Na figura 4.2 foi feita uma varredura na direção anódica para observar o comportamento do oxigênio sobre a platina (eletrodo trabalho) e sua influência em temperatura ambiente e à 50°C no eletrólito que contém cloreto de estanho, pirofosfato de potássio e glicina. A oxidação do oxigênio inicia-se em potenciais mais anódicos à 50°C e as curvas obtidas são paralelas.

Na figura 4.3, utilizou-se o eletrólito que continha o cloreto de níquel, o pirofosfato de potássio e a glicina, na temperatura ambiente e à 50°C. Foi realizado uma varredura na direção anódica sobre a platina e observou-se que a oxidação do

oxigênio ocorre no mesmo potencial (+1,0V×ECS), havendo apenas um aumento de corrente na curva à 50°C.

Na figura 4.4 também foi feita uma varredura de potencial na direção anódica sobre a platina, mas agora o eletrólito utilizado foi o completo, ou seja, continha o cloreto de níquel e estanho, o pirofosfato de potássio e a glicina. Constatou-se que a oxidação do oxigênio ocorre praticamente no mesmo potencial (+1,3V×ECS) nas diferentes temperaturas, havendo apenas um deslocamento na curva à 50°C.

Conhecendo o comportamento do hidrogênio e do oxigênio sobre a platina, partiu-se para o estudo da deposição do níquel e do estanho separadamente. Para isso eles foram adicionados ao eletrólito suporte isoladamente, sendo o pH da solução ajustado em 8,0.

Iniciou-se o estudo com o eletrólito de níquel, o qual contém o cloreto de níquel, o pirofosfato de potássio e a glicina com pH 8,0. Podemos observar através dos voltamogramas obtidos (figuras 4.5, 4.6, 4.7), em diferentes varreduras de potencial, que o processo de redução sobre a platina ocorre em potenciais em torno de -1,0V×ECS neste eletrólito. Portanto os valores de corrente obtidos a partir deste último potencial é a soma das correntes utilizadas na deposição de níquel e na evolução do hidrogênio, se estas forem as únicas reações ocorrendo nestes potenciais. A partir deste potencial a corrente aumenta rapidamente e quando a direção de varredura é invertida a corrente catódica retorna por valores maiores do que aqueles observados na varredura direta, formando um "loop" de nucleação característico de processos tridimensionais de nucleação e

crescimento [35]. Provavelmente a deposição do níquel não ocorre sem a evolução de hidrogênio. Com relação a dissolução do níquel neste eletrólito, as figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram seu início em +0,45V, a partir de então há a formação do pico de dissolução ascendente que revela a evolução do oxigênio na superfície de platina.

Notamos que alterando a faixa de varredura, o potencial de deposição do níquel se mantém em torno de $-1,0V \times ECS$ em diferentes temperaturas, mas o potencial de dissolução é alterado à $50^{\circ}C$. Outro fato observado é que na figura 4.5 o pico de dissolução nas duas temperaturas estudadas está centrado no mesmo potencial enquanto que nas figuras 4.6 e 4.7 há um deslocamento do pico, na figura 4.6 para potenciais mais anódicos e na figura 4.7 para potenciais mais catódico. Com o aumento da temperatura há um aumento na corrente de deposição e dissolução e observa-se também que o níquel se dissolve totalmente neste eletrólito, tanto em temperatura ambiente como à $50^{\circ}C$.

Com as figuras 4.8, 4.9, 4.10, mostramos curvas $i \times E$ obtidas em eletrólito contendo ions de cloreto de estanho, pirofosfato de potássio e glicina, em diferentes temperatura, mas sempre com $pH = 8,0$.

O estanho, conforme é mostrado pelos voltamogramas, apresenta um comportamento semelhante ao níquel: inicia sua deposição sobre a platina em torno de $-1,10V \times ECS$, com um "loop" de nucleação da varredura reversa. No eletrólito em questão, o estanho inicia seu processo de oxidação anódica em potenciais mais catódicos que o níquel e que o hidrogênio, ou seja, em torno de $-0,90V \times ECS$. O valor do potencial anódico e catódico não sofre

muita variação à 50°C, há apenas um aumento na corrente de deposição e dissolução. O estanho neste eletrólito também se dissolve totalmente tanto à temperatura ambiente como à 50°C.

Comparando o comportamento dos dois metais podemos dizer que ambos apresentam voltamogramas com picos de dissolução bem definidos e em posições bastantes distintas no eixo de potenciais. O estanho inicia a sua deposição depois do níquel na direção catódica e mostra um comportamento inverso na direção anódica pois sua dissolução ocorre primeiro.

Adicionando os dois metais no eletrólito, o voltamograma obtido toma outra forma, como são mostrados nas figuras 4.11 à 4.15. Observa-se que a deposição e a dissolução se dão como se houvesse um só metal, ou seja, não apresenta picos para o estanho e níquel separadamente existindo dessa forma um só pico. O comportamento catódico é quase o mesmo, iniciando a deposição sobre a platina em potenciais muito próximos ao do níquel (-1,0VxECS). A dissolução da liga, na varredura anódica, inicia-se em potenciais mais anódicos quando comparado aos potenciais de dissolução de qualquer um dos metais isolados.

Nas figuras 4.11 e 4.12 observa-se que não há definição do pico de dissolução do depósito, e também foi verificado visualmente que parte dele permanece sobre o substrato (platina). Dai conclui-se que há passivação do depósito, não podendo ser possível obter maiores informações a partir da região anódica das curvas, uma vez que só uma parte do depósito é dissolvida.

Conforme o potencial de retorno aumenta (potencial menos catódico) a quantidade de metais depositado diminui, uma vez que o tempo de varredura é menor na região onde ocorre a

deposição. Isto implica em correntes anódicas menores como pode ser observado nas figuras 4.13 e 4.14. Na figura 4.15 há uma indicação de que o depósito é praticamente inexistente.

O depósito não se dissolve totalmente nesse eletrólito; mas à 50°C a dissolução é melhor comparada com a dissolução à temperatura ambiente.

Diferentes velocidades de varreduras foram feitas (figuras 4.16 à 4.18), mas foi em 10mV/s que tivemos melhor resultado. Com velocidades de varredura maiores não há dissolução do depósito (figura 4.18).

Para confirmar que se tratava de uma liga eletrodepositada, novos estudos foram feitos. Agora foram depositados os ions metálicos isoladamente na solução de seus próprios ions e depois dissolvidos no eletrólito completo (figuras 4.19 e 4.20) e notou-se que eles se dissolvem em potenciais distintos. Também foram feitos depósitos com o eletrólito completo e dissolvido na solução que continham apenas um ion metálico (figura 4.21) e observou que este depósito também não se dissolve, tratando-se então de uma liga Sn-Ni que provavelmente passiva na solução de seus próprios ions; portanto para usar técnica de dissolução anódica para caracterizar o depósito é necessário pesquisar outra solução.

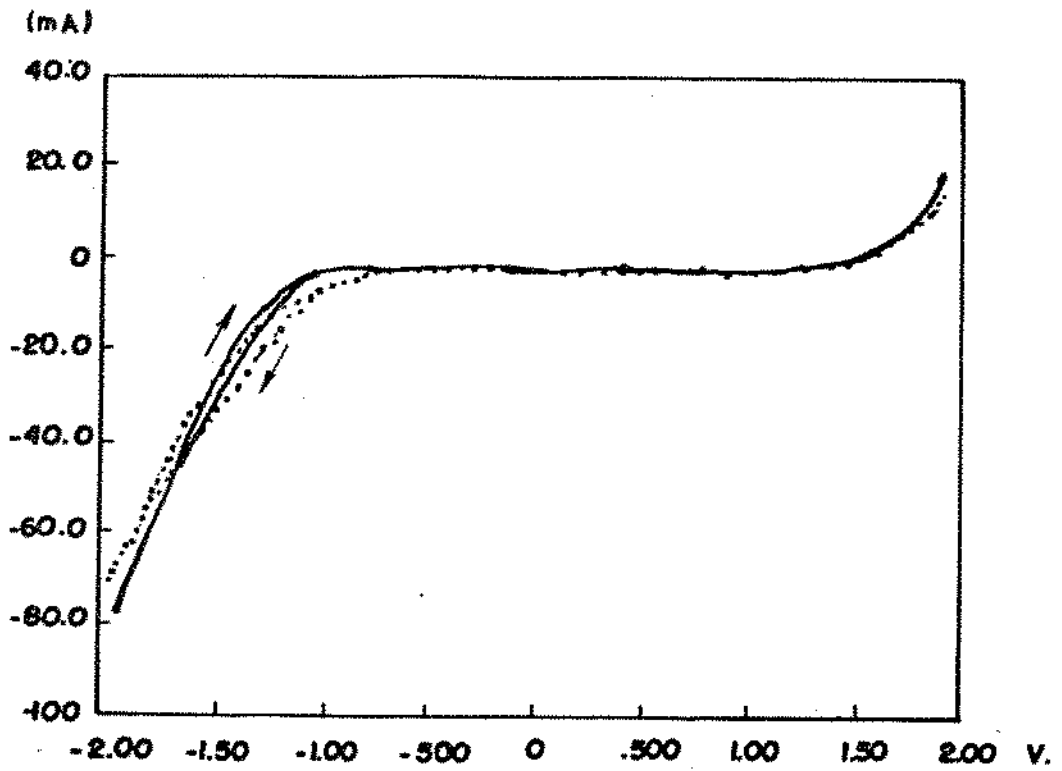


Fig. 4.1: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio e glicina, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

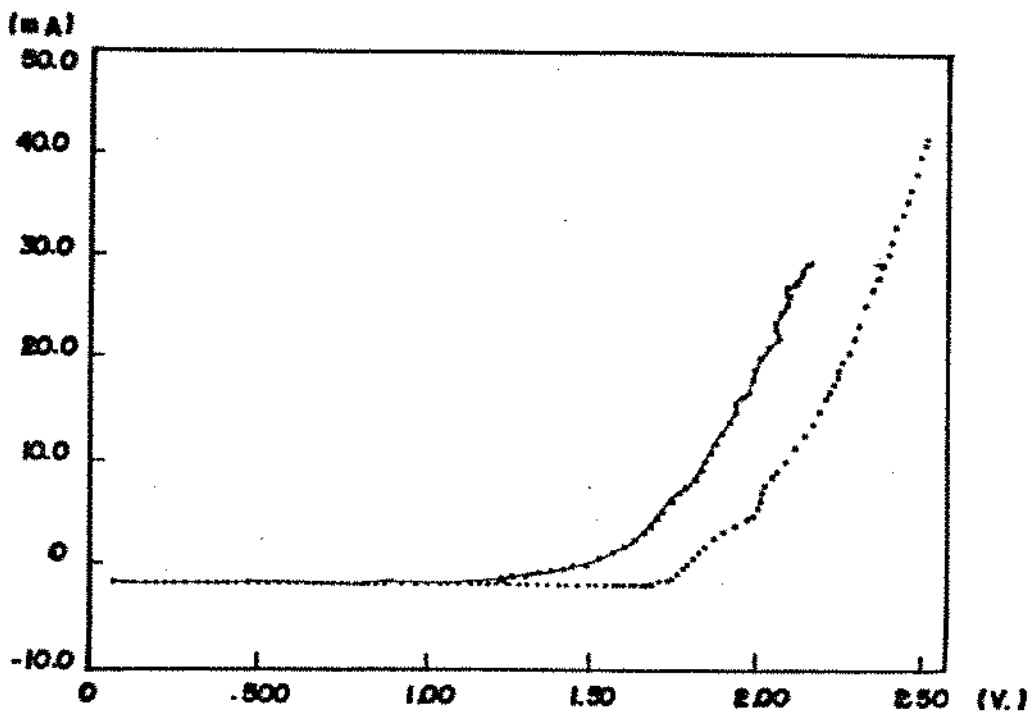


Fig. 4.2: Voltametria anódica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho; partindo do potencial de equilíbrio até o potencial de $+2,56V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

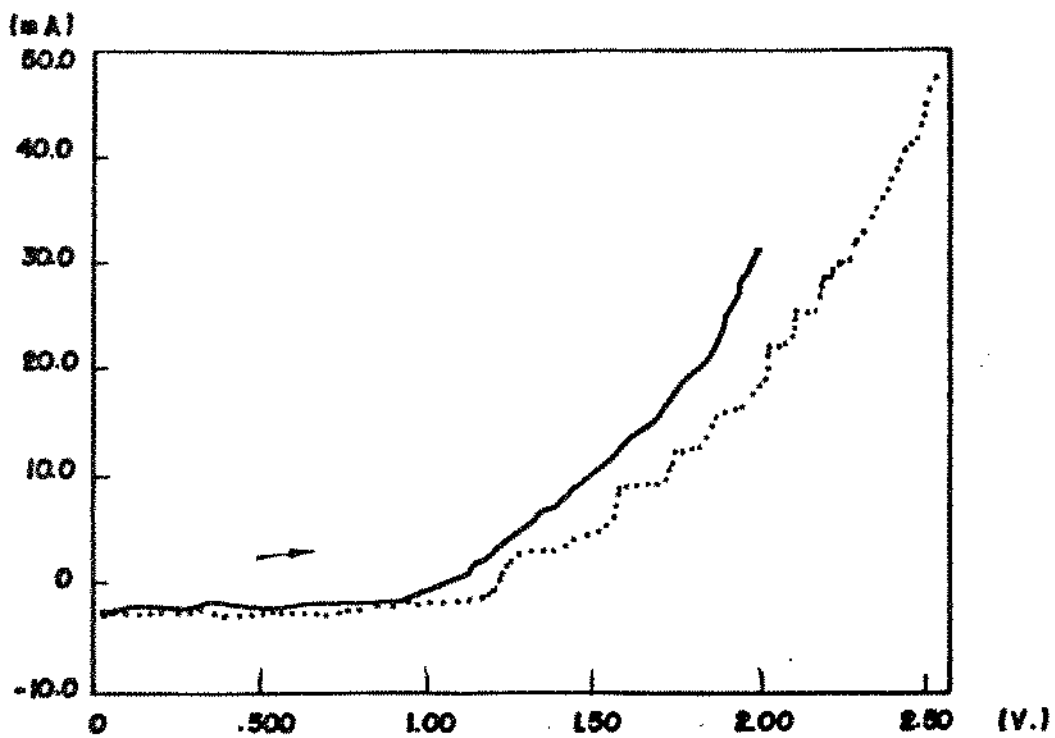


Fig. 4.3: Voltametria anódica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel; partindo do potencial de equilíbrio até o potencial de +2,56V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C

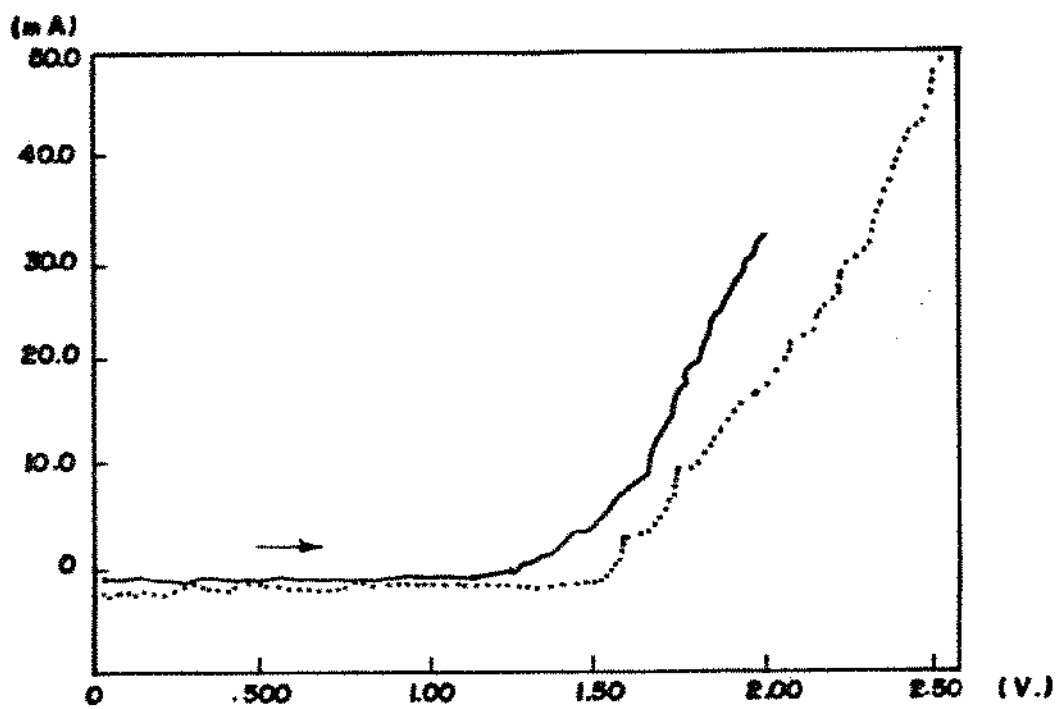


Fig. 4.4: Voltametria anódica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial de +2,56V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C

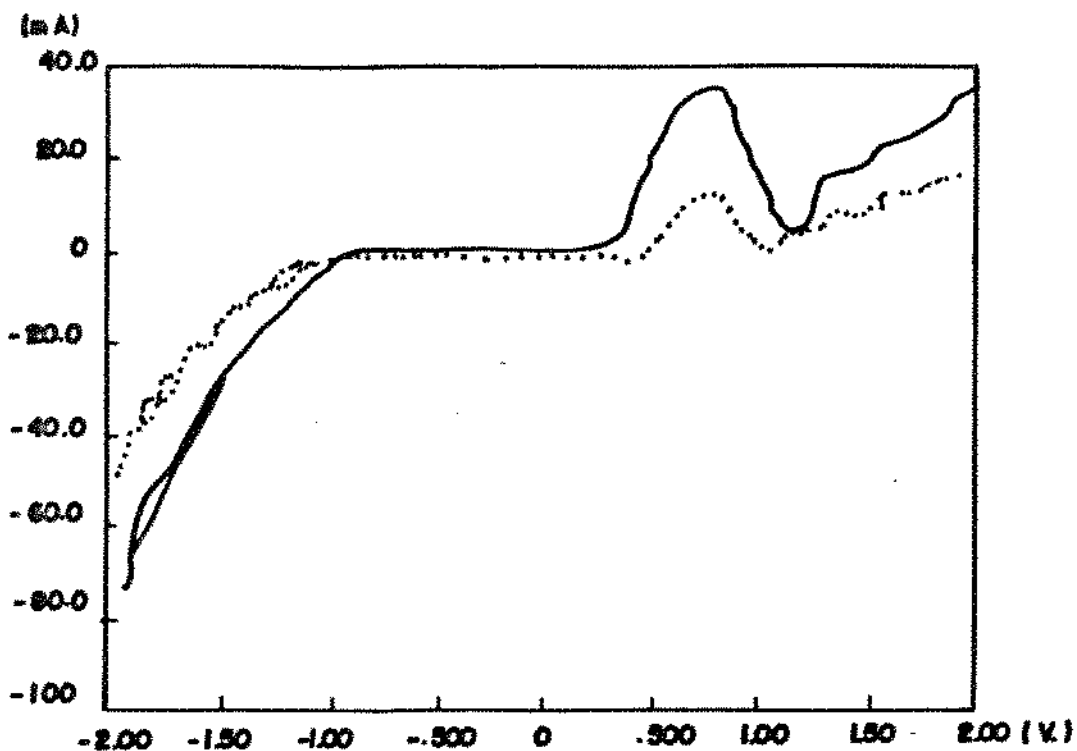


Fig. 4.5: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (....) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

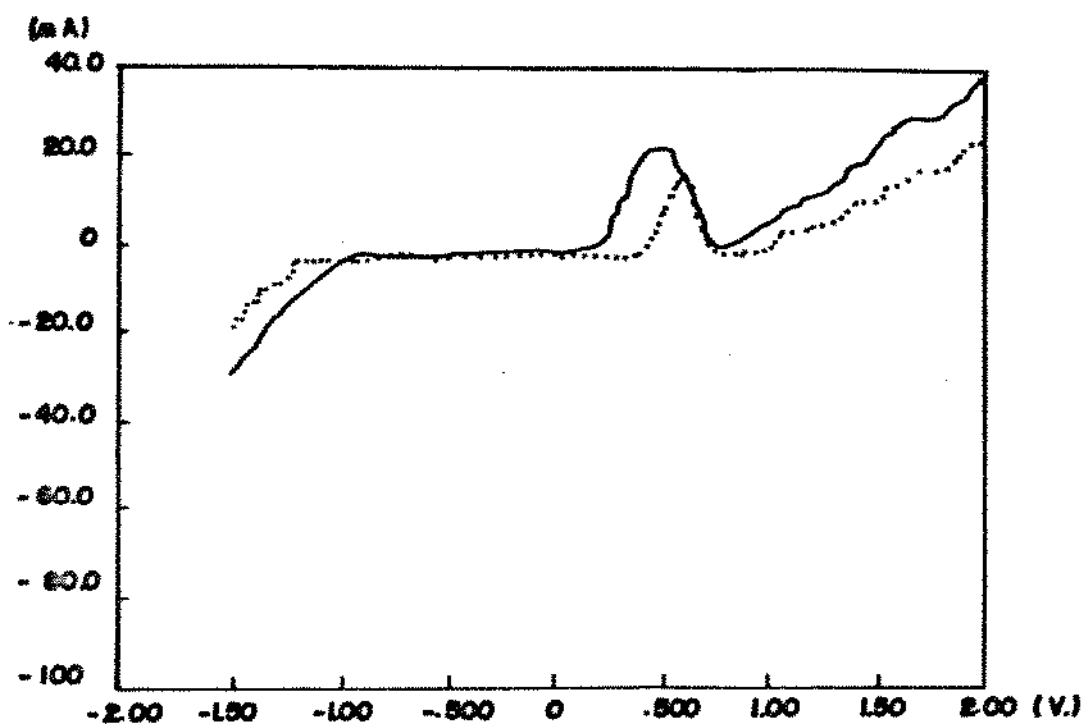


Fig. 4.6: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,8V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (....) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

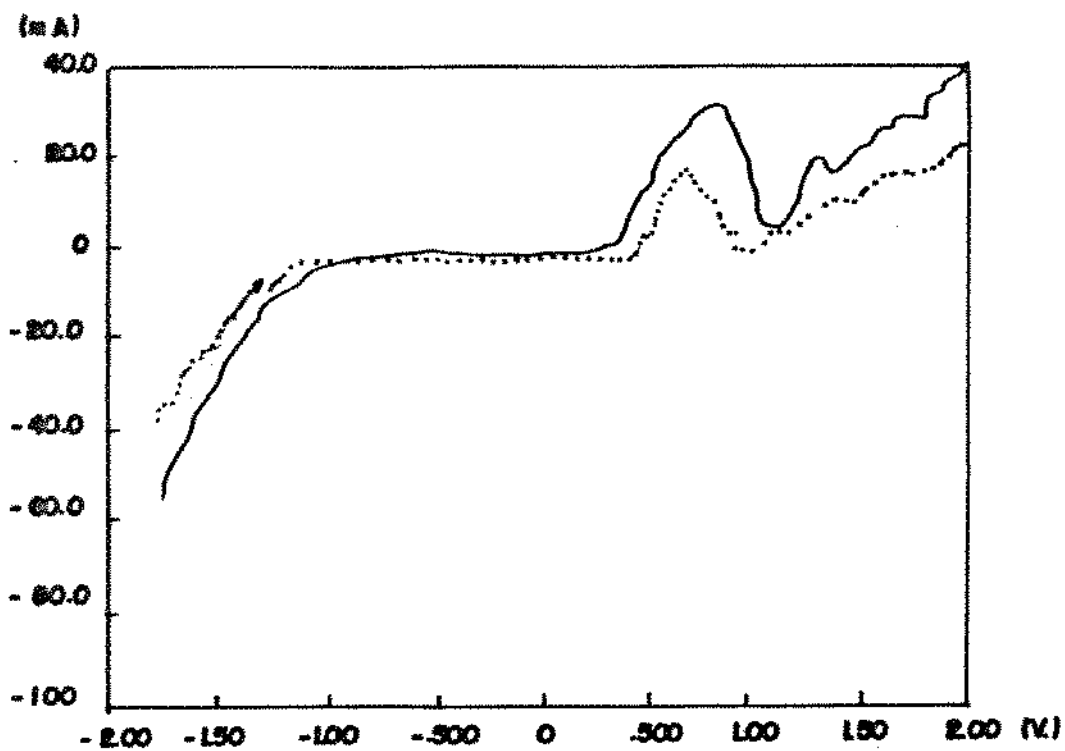


Fig. 4.7: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,5V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (....) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

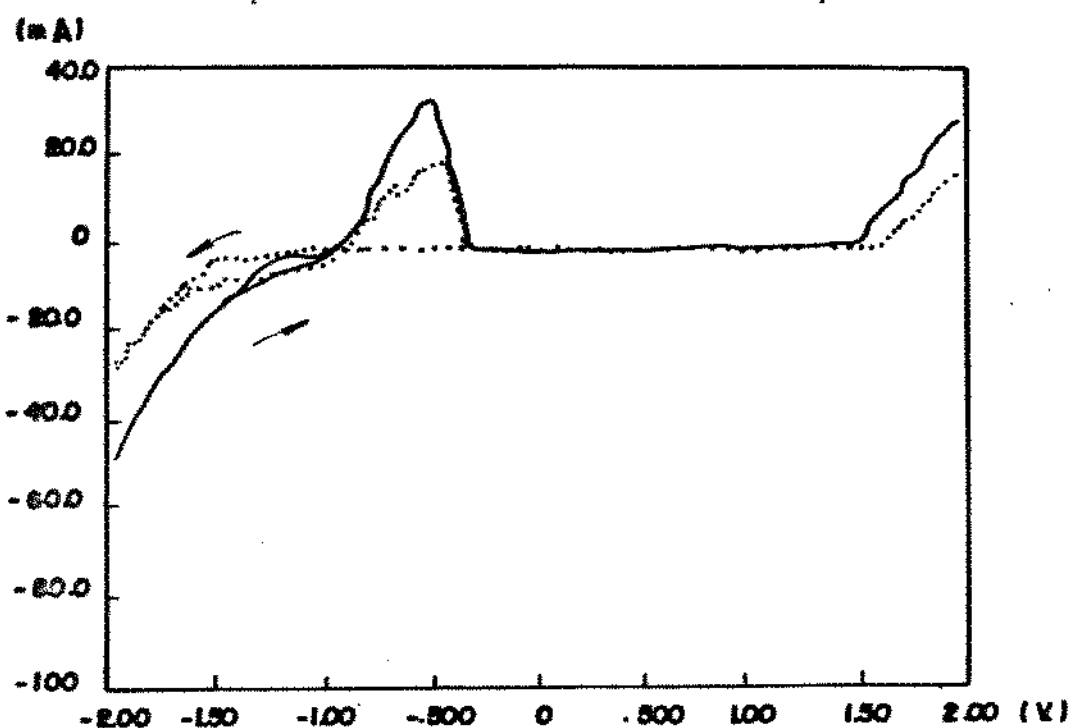
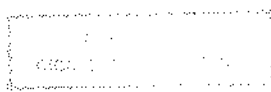


Fig. 4.8: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (....) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$



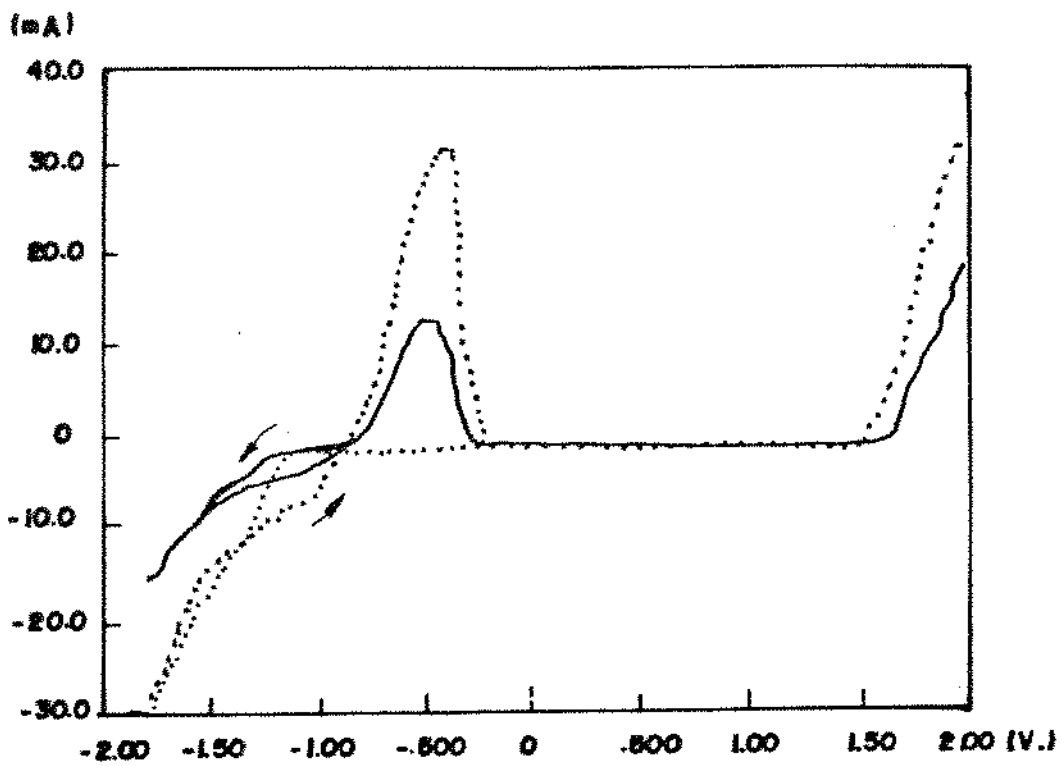


Fig. 4.9: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,8\text{V}$ e voltando até o potencial $+2,0\text{V}$.
 (.....) temp. à 50°C (—) temp. ambiente

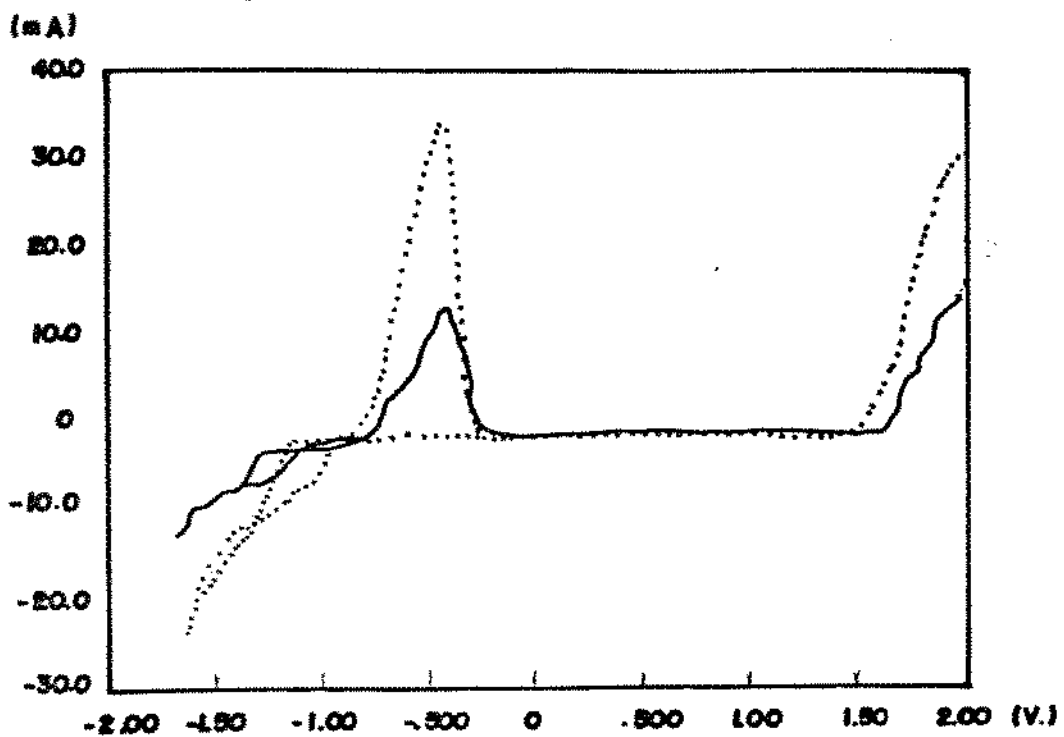


Fig. 4.10: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,7\text{V}$ e voltando até o potencial $+2,0\text{V}$.
 (.....) temp. à 50°C (—) temp. ambiente

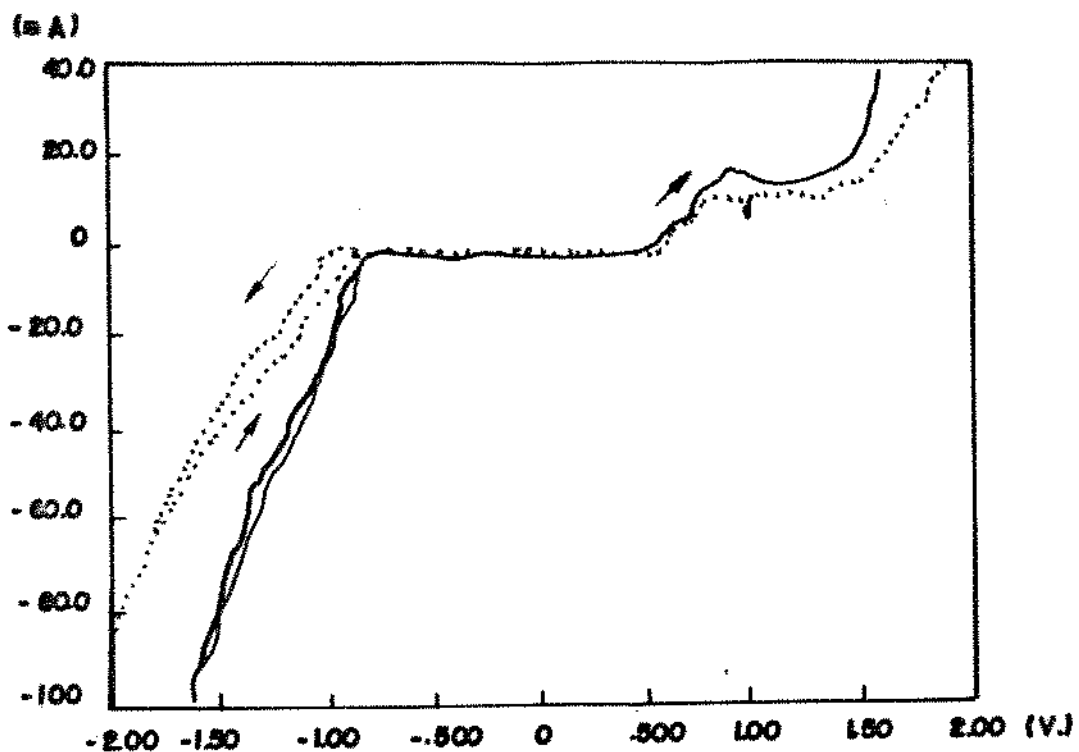


Fig. 4.11: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

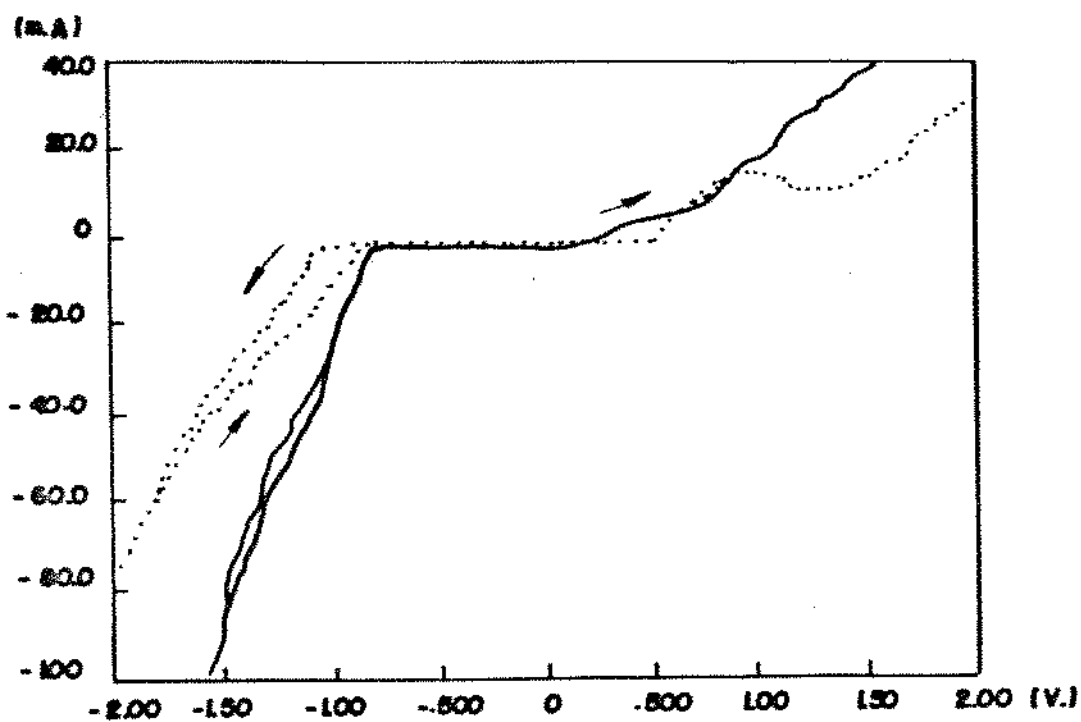


Fig. 4.12: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,8V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

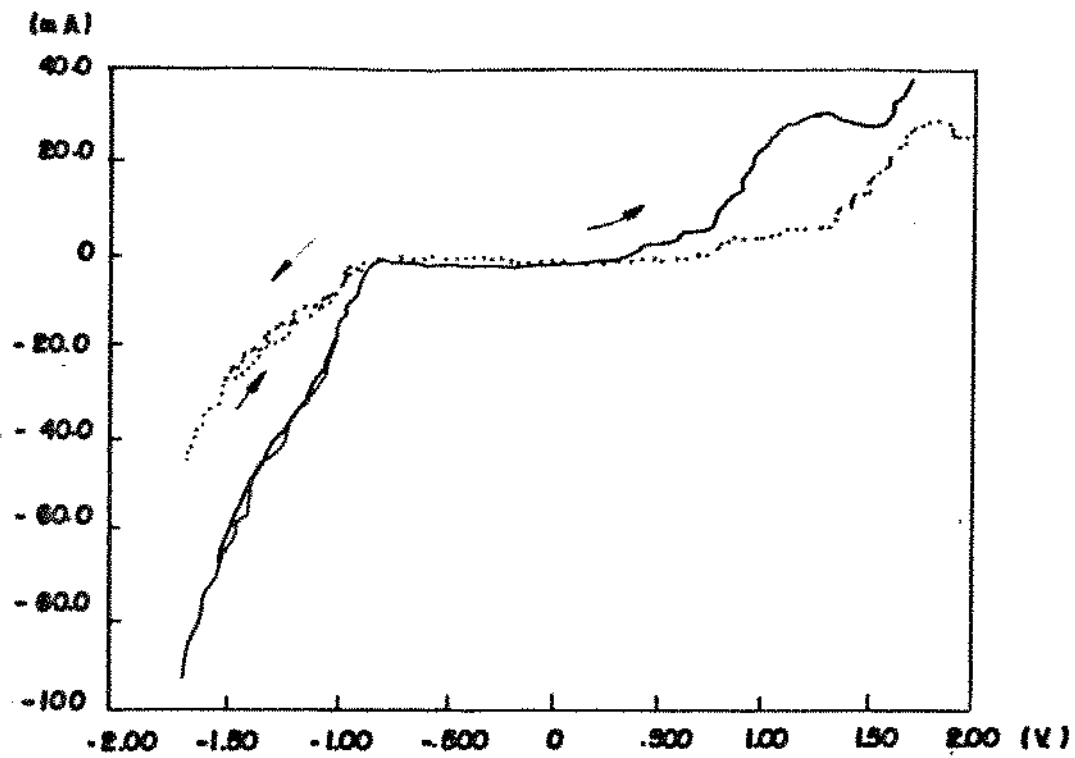


Fig. 4.13: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,7\text{V}$ e voltando até o potencial $+2,0\text{V}$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C

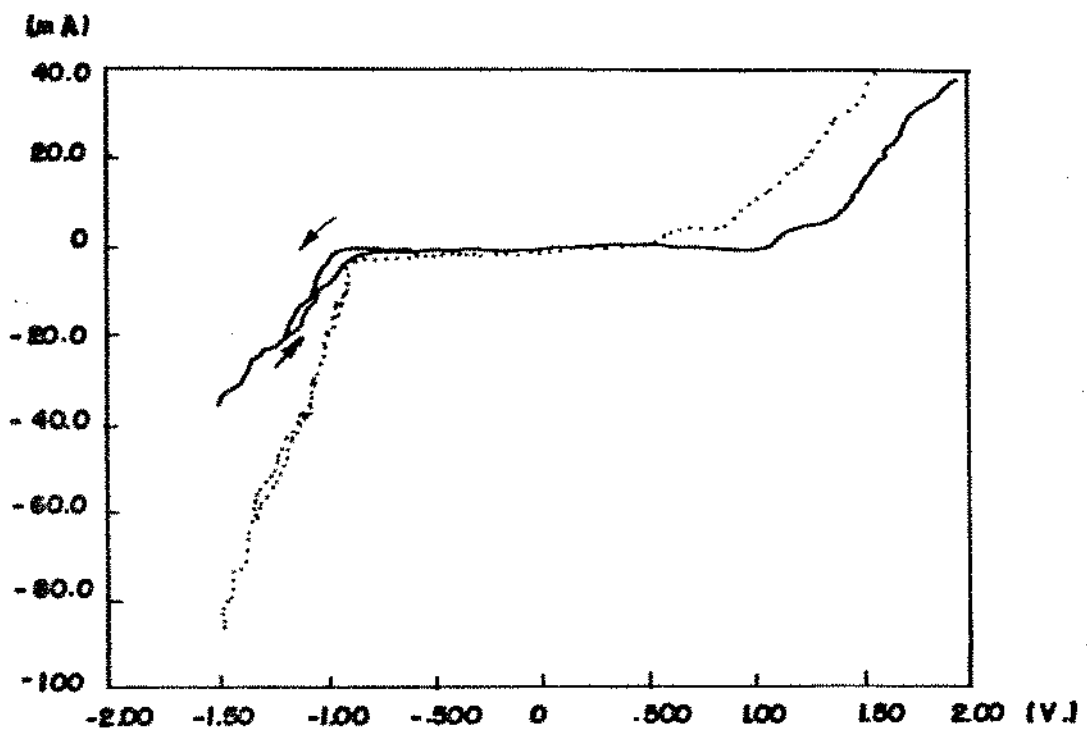


Fig. 4.14: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,5\text{V}$ e voltando até o potencial $+2,0\text{V}$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C

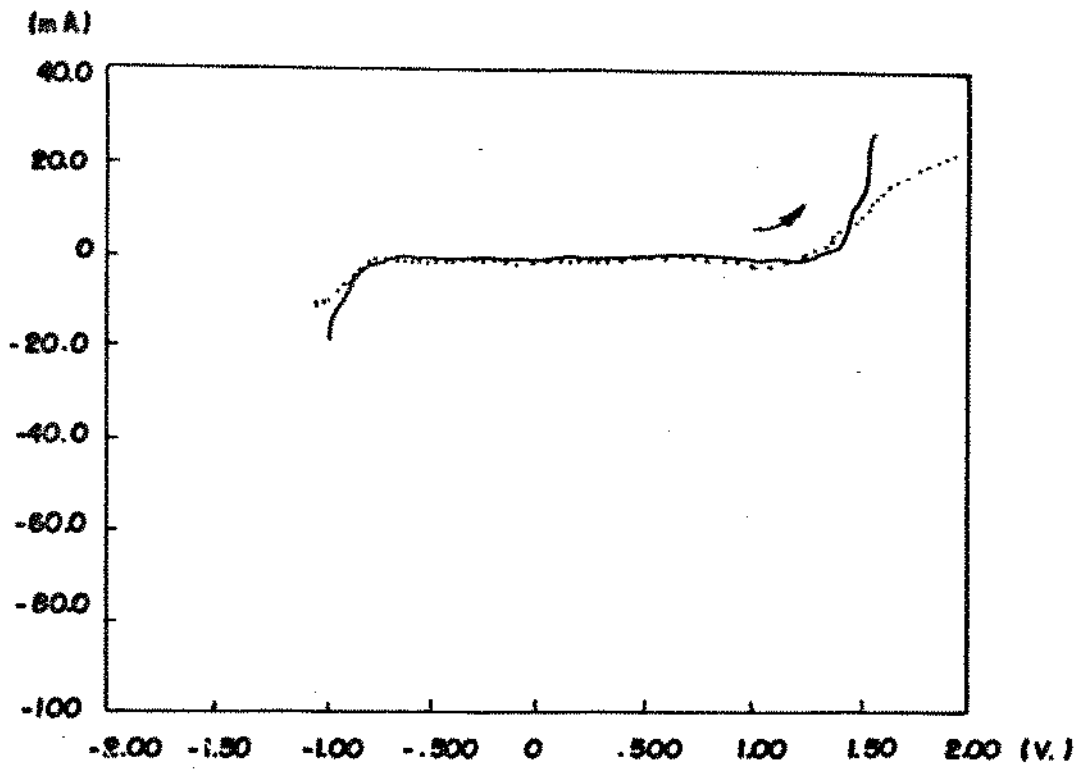


Fig. 4.15: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

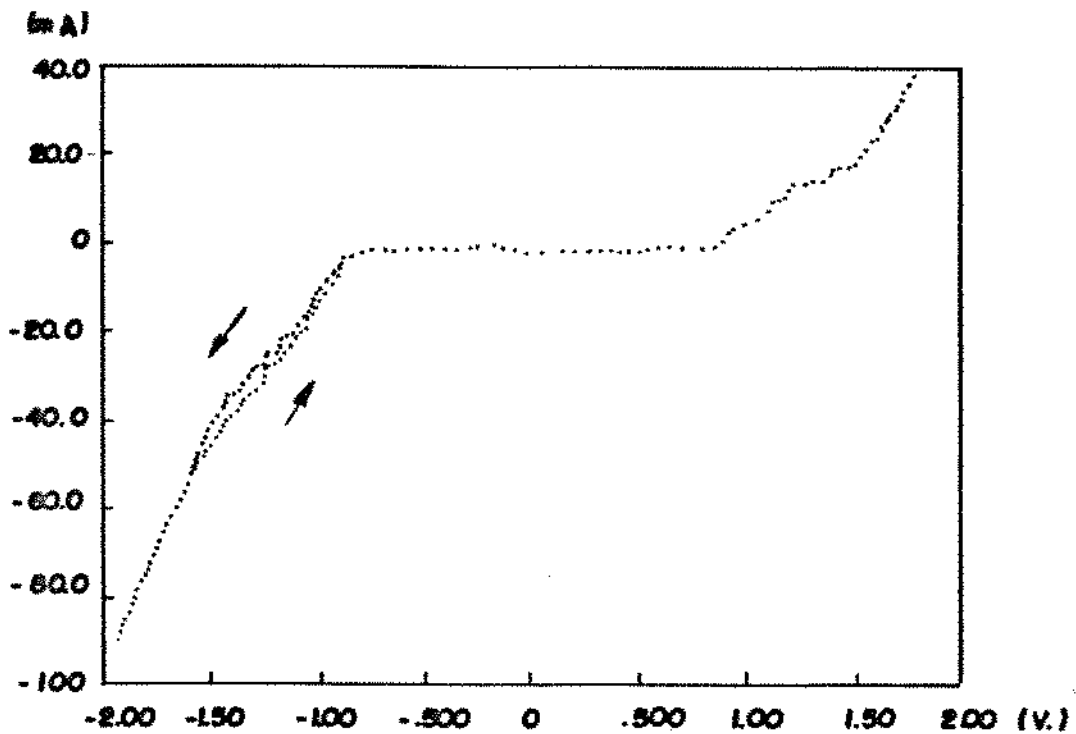


Fig. 4.16: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$, com velocidade de varredura = $5mV/s$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

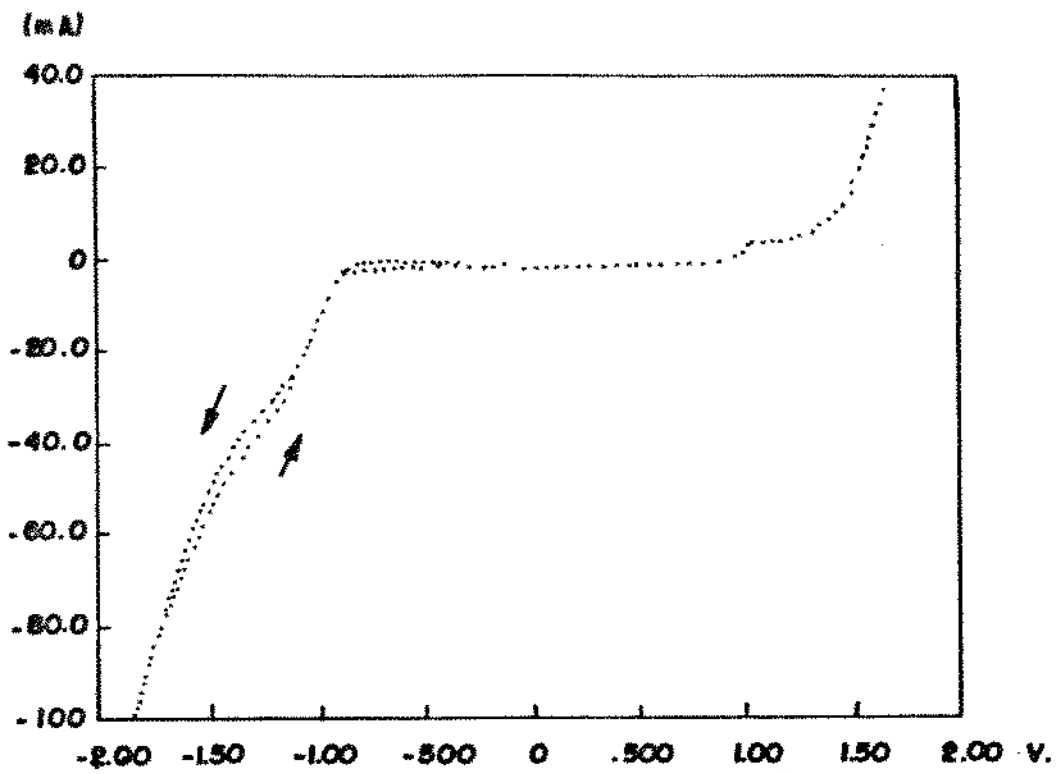


Fig. 4.17: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$, com velocidade varredura = $20mV/s$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

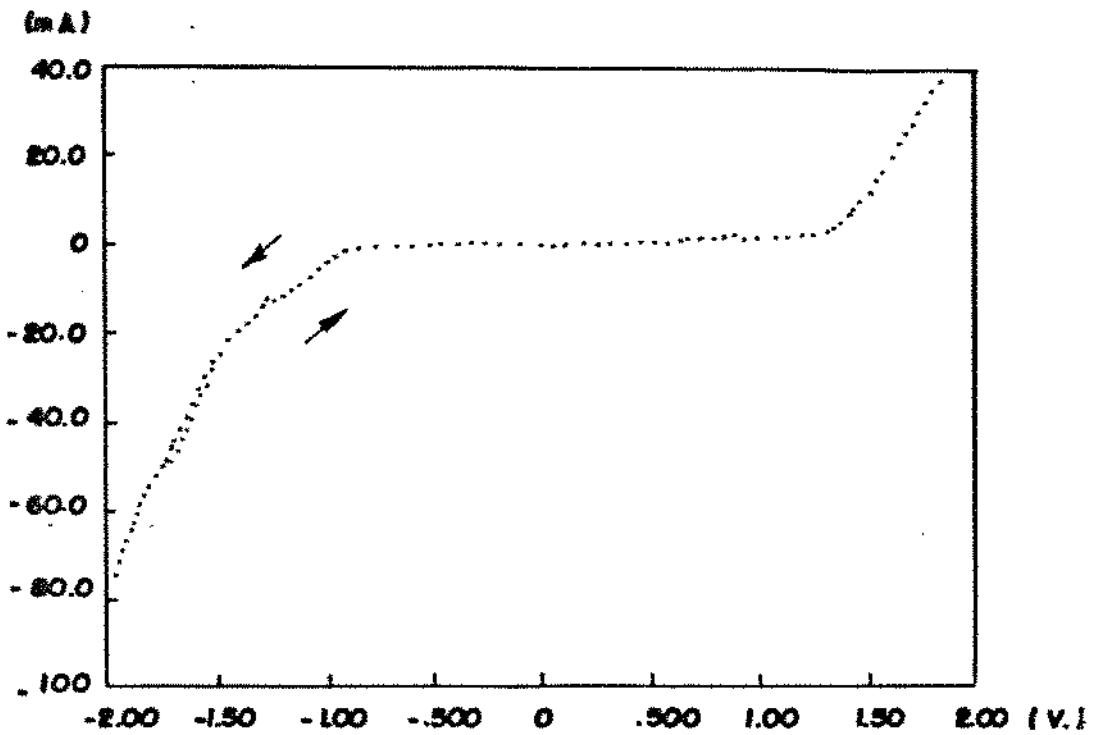


Fig. 4.18: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$, com velocidade de varredura = $50mV/s$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$

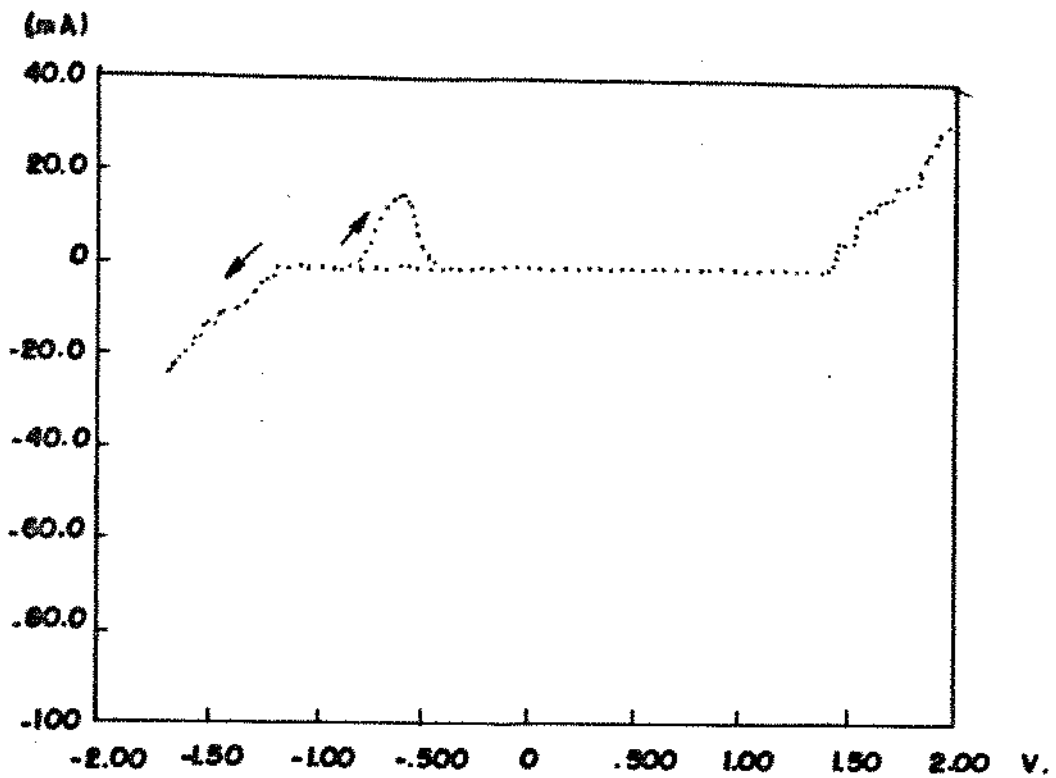


Fig. 4.19: Deposição do estanho na solução de seus próprios ions e dissolução do mesmo utilizando o eletrólito completo. Varredura de -2,0V a +2,0V. $E_{inc} = E_{eq}$. Temperatura = 50°C.

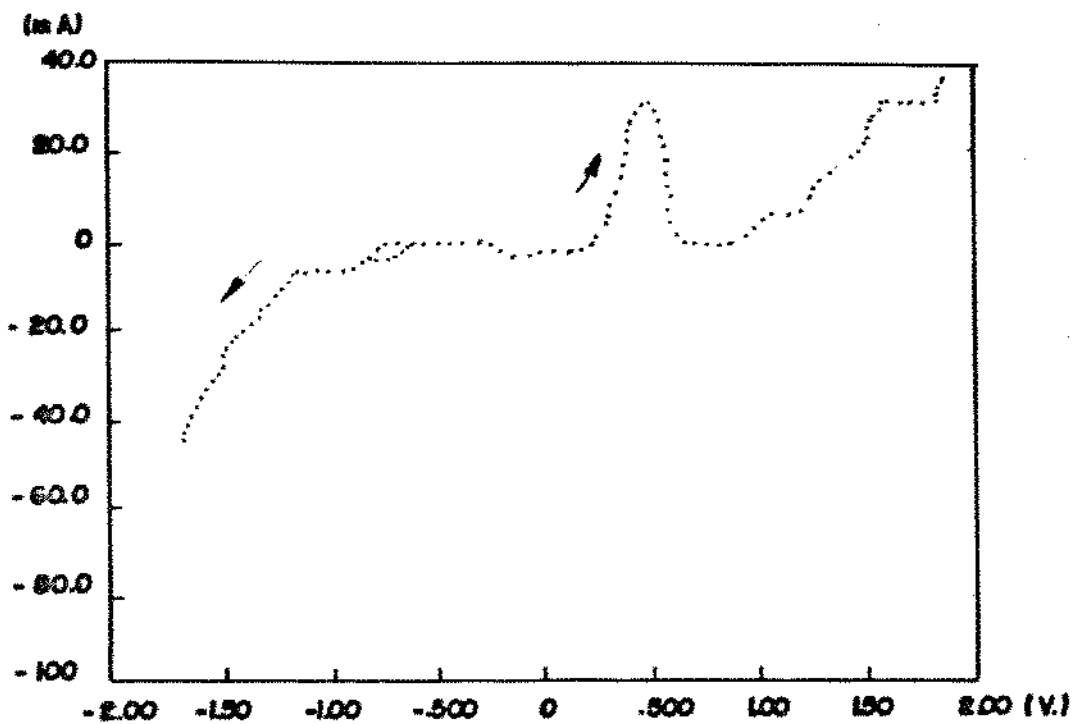


Fig. 4.20: Deposição do níquel na solução de seus próprios ions e dissolução do mesmo utilizando o eletrólito completo. Varredura de -2,0V a +2,0V. $E_{inc} = E_{eq}$. Temperatura = 50°C.

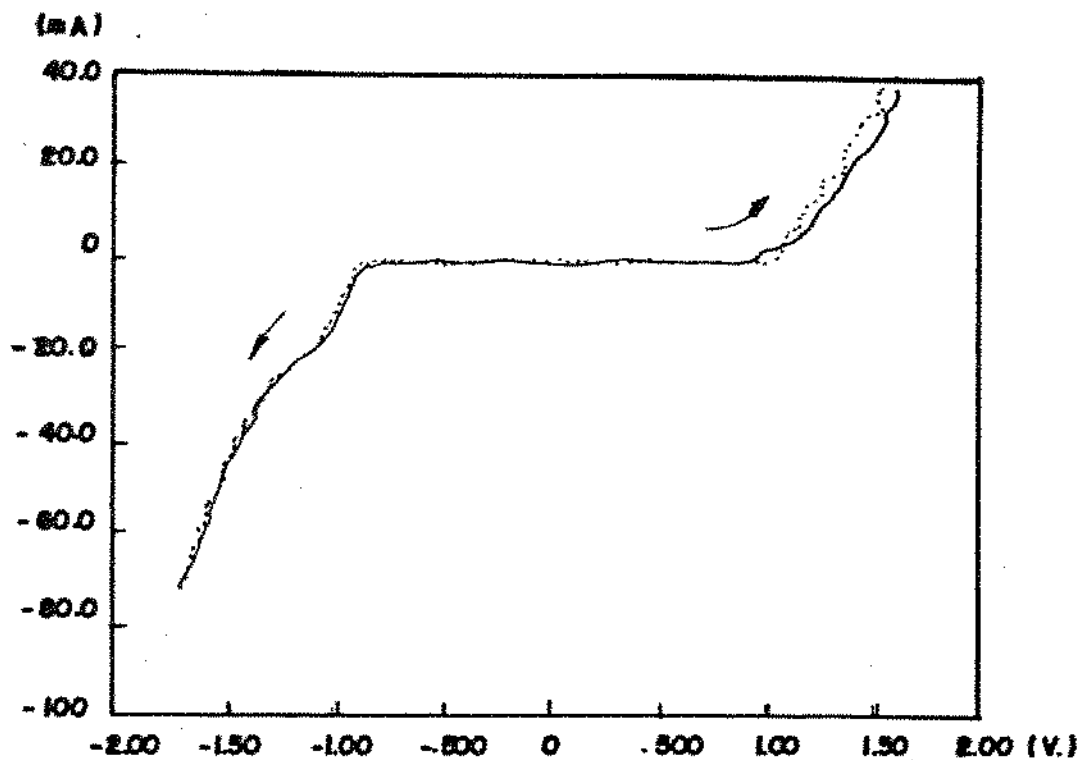


Fig. 4.21: Deposição dos ions utilizando o eletrólito completo e sua dissolução utilizando eletrólito contendo apenas ions de Sn (....) e utilizando eletrólito contendo apenas ions de Ni (—). Temperatura = 50°C. Varredura de -2,0V a +2,0V. $E_{inc} = E_{eq}$.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO DEPÓSITO

Primeiramente foram feitos vários depósitos com diferentes tempos de deposição e densidade de corrente para verificar a uniformidade e a espessura do depósito e também a eficiência do banho; conforme mostra a tabela abaixo:

TABELA 4.1.: Medidas de espessura em função da densidade de corrente e do tempo de deposição.

tempo de deposição (min)	dens. de corrente (mA/cm ²)	espessura (μm)	eficiência (%)
10	3,0	1,20	88
20	3,0	2,40	88
30	3,0	3,00	86
40	3,0	4,40	84
30	12,0	14,20	86
30	20,0	8,00	29

Com densidade de corrente fixa (3,0 mA/cm²) variou-se o tempo de deposição e com isso verificou-se que a espessura de depósito aumentou de forma proporcional.

Aumentando a densidade de corrente para 20,0 mA/cm² constatou-se que a eficiência do banho diminui e o depósito apresenta-se escuro, o que já era previsto baseado na literatura pesquisada que afirma que para obter depósitos brilhantes a densidade de corrente deve estar entre 0,15 a 1,5 A/dm².

Esta diminuição da eficiência deve-se provavelmente ao

aumento da produção de hidrogênio durante a deposição.

A espessura mínima necessária para caracterizar o codepósito através de microanálise e difração de raio-X é $4\mu\text{m}$ enquanto que para realizar ensaio de dureza a espessura deve ser ainda maior. Portanto diante dessa tabela podemos definir uma densidade de corrente e o tempo de deposição para dar continuidade ao trabalho. O cálculo da eficiência do banho foi feito a partir das medidas de espessura, supondo que no banho há presença de estanho e níquel bivalente; por exemplo:

DADOS: corrente de deposição = $6\text{mA}/\text{cm}^2$, tempo de deposição = 30 minutos, área do eletrodo trabalho = $0,47\text{ cm}^2$, espessura da camada do depósito = $14,2\mu\text{m}$, teor de Ni = 22,8% e teor de Sn = 75,56% em peso.

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

portanto: $m = \text{densidade} \times \text{volume}$

$$m = \text{densidade} \times \text{espessura} \times \text{área} \quad (4.1)$$

Como não é conhecida a densidade do depósito, supõem-se que esta seja dada por:

$$\rho_{\text{dep}} = \frac{\% \text{Sn} \times \rho_{\text{Sn}} + \% \text{Ni} \times \rho_{\text{Ni}}}{100} \quad \text{onde: } \rho_{\text{Sn}} = 7,3 \text{ g/cm}^3$$
$$\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{dep}} = \frac{75,56 \times 7,3 + 22,81 \times 8,9}{100} = 7,54597 \text{ g/cm}^3 \quad (4.2)$$

Substituindo a densidade obtida em 4.2 na equação 4.1., temos:

$$m = 7,55 \times 14,20 \times 10^{-4} \times 0,47$$

$$m = 5,03618 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Estabelecendo a seguinte regra de três, encontramos o n° de átomos no depósito.

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol do depósito} & \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} & \begin{array}{c} n^\circ \text{ átomos (Avogadro)} \\ x \text{ átomos} \end{array} \\ m & & \end{array} \quad (4.3)$$

mas antes precisamos calcular o mol do depósito e para isso vamos considerar que na liga existe apenas o metal estanho e níquel.

$$\text{mol} = \frac{\% \text{Sn} \times M_1 + \% \text{Ni} \times M_2}{100} \quad (4.4)$$

onde: M_1 = massa molecular do estanho = 118,69

M_2 = massa molecular do níquel = 58,71

Substituindo em 4.4.

$$\text{mol} = \frac{75,56 \times 118,69 + 22,81 \times 58,71}{100} = 103,07 \text{g} \quad (4.5)$$

Substituindo em 4.3, obtem-se o n° de átomos depositados

$$\begin{array}{ccc} 10,307 \text{ g} & \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} & \begin{array}{c} 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos} \\ x \text{ átomos} \end{array} \\ 5 \times 10^{-3} \text{ g} & & \end{array} \\ x = 2,92 \times 10^{19} \text{ átomos} & & (4.6) \end{array}$$

A eficiência é obtida dividindo-se o número de átomos depositados, dado na equação 4.6 pelo número de átomos que seria depositado se toda a corrente fosse utilizada para a redução de ions Ni^{++} e Sn^{++} , que é calculado da seguinte forma:

$$n^{\circ} \text{ elétron} = \frac{I \times \text{tempo}}{\text{carga do elétron}}$$

onde I = corrente de deposição

$$n^{\circ} \text{ eletron} = \frac{6 \times 10^{-3} \times 30 \times 60}{1,6 \times 10^{-19}} = 6,75 \times 10^{19} \quad (4.8)$$

Supondo que a carga dos metais é bivalente, o n° de átomos será:

$$\frac{6,75 \times 10^{20}}{2} = 3,375 \times 10^{19} \quad (4.10)$$

portanto:

$$\text{eficiência} = \frac{2,92 \times 10^{19}}{3,375 \times 10^{19}} = 0,86 \quad \text{ou seja} \quad 86\%$$

Foi realizado posteriormente dois testes de aderência pela norma ISO DIS-2819 nas amostras da tabela 4.1.

1°- dobramento: A amostra foi dobrada até um ângulo de 90° e o revestimento não se destacou.

2°- riscamento: A superfície do revestimento foi riscado com duas linhas paralelas entre si e o mesmo não sofreu nenhuma alteração.

Com esses dois testes comprovou-se que a liga tem uma aderência satisfatória independente da eficiência do banho

4.3.1. Microanálise e morfologia

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons finamente focalizado varre a amostra a ser analisada. Nos pontos atingidos pelo feixe, são gerados diferentes tipos de radiação: elétrons secundários, elétrons espalhados, raio-X característicos dos materiais presentes, etc.

Na microanálise são utilizados os raios-X característicos emitidos pelos componentes da amostra, sendo a intensidade destes medida em pontos determinados da amostra.

A análise dos comprimentos de onda de raio-X característicos emitidos pelos componentes das amostras pode ser feita por dispersão de energia ou dispersão de comprimento de onda. Neste trabalho, utilizou-se a análise por dispersão de energia com até $2\mu\text{m}$ em profundidade.

A análise das proporções dos elementos é feita comparando-se as intensidades de radiações emitidas pela amostra, com as intensidades de radiação emitidas por estes elementos puros nas mesmas condições de medida (padrões presentes no interior do equipamento).

Os resultados da microanálise, neste caso, tem um caráter qualitativo e quantitativo (feito pelo programa ZAF)

Para essa análise foram feitos depósitos da liga Sn-Ni, em substrato de latão com área aparente de $0,47\text{ cm}^2$ e com tempo de decapagem do substrato de dois segundos.

A densidade de corrente e o tempo de deposição foram variados, mas sempre com a preocupação de manter a espessura em torno de 4 a 5 μm em todos os casos, pois a intensidade de

radiação atingiu $2\mu\text{m}$. O objetivo foi observar a variação do teor de estanho e níquel nas amostras.

Alterou-se também a geometria da célula para assim poder avaliar o seu efeito no depósito; e por último obteve-se uma amostra sem agitação do banho (amostra T) para também compará-la com as demais.

Na tabela abaixo encontram-se os valores médios da composição da liga obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura com sistema de micro-análise por energia dispersiva.

TABELA 4.2: Composição da liga em função da densidade de corrente

amostras	densidade de corrente (mA/cm ²)	tempo de deposição (min)	teor de níquel (%)	teor estanho (%)
A	4,0	33	10,0	90,0
B	8,0	15	12,0	88,0
C	12,0	10	12,0	88,0
D	20,0	5	13,0	87,0
E	2,0	20	27,0	73,0
F	3,0	30	27,0	73,0
G	4,0	15	24,0	76,0
H	8,0	5	28,0	72,0
T	12,0	15	31,0	69,0

Nas amostras A,B,C e D, o eletrodo trabalho estava próximo ao contra-eletrodo, enquanto que nas amostras E,F,G e H, o eletrodo trabalho estava próximo ao eletrodo de referência. Todas foram obtidas com agitação do banho. Na amostra T, o

eletrodo trabalho estava próximo ao eletrodo de referência e foi obtida sem agitação do banho.

Diante dos dados obtidos podemos dizer que a geometria da célula é importante pois as amostras A,B,C e D apresentaram depósitos aderentes, resistentes à mancha e foscos, enquanto que as amostras E,F,G,H e T apresentaram depósitos aderentes, resistentes à mancha e brilhantes. Observa-se também uma variação no teor de níquel e estanho nas amostras (tabela 4.2).

Quanto a morfologia podemos observar pelas fotos obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, que o revestimento é praticamente homogêneo.

Notou-se que as amostras foscas e brilhantes apresentam uma morfologia bastante distinta, ou seja, as brilhantes (figuras 4.22 e 4.23) tem uma granulação muito mais fina do que as foscas (figuras 4.24 e 4.25). Observa-se também que nas amostras foscas os grãos se coalescem e podem ser vistos em dois planos distintos (figura 4.25).

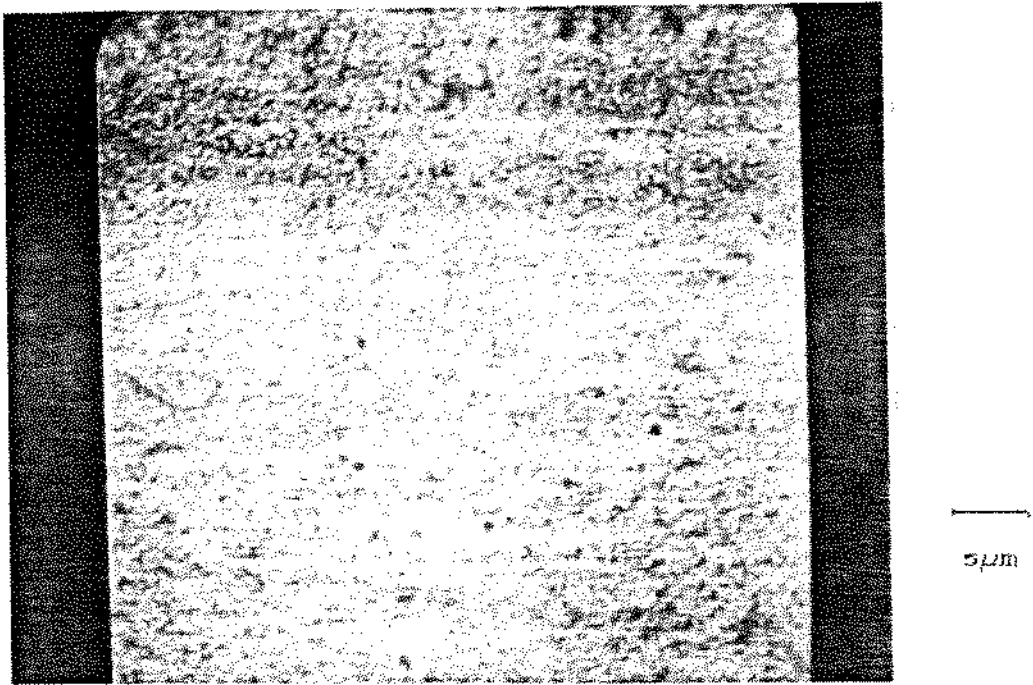


Fig 4.22: Micrografia eletrônica de varredura da amostra E (brilhante), obtida com agitação do banho. Aumento 2000X.

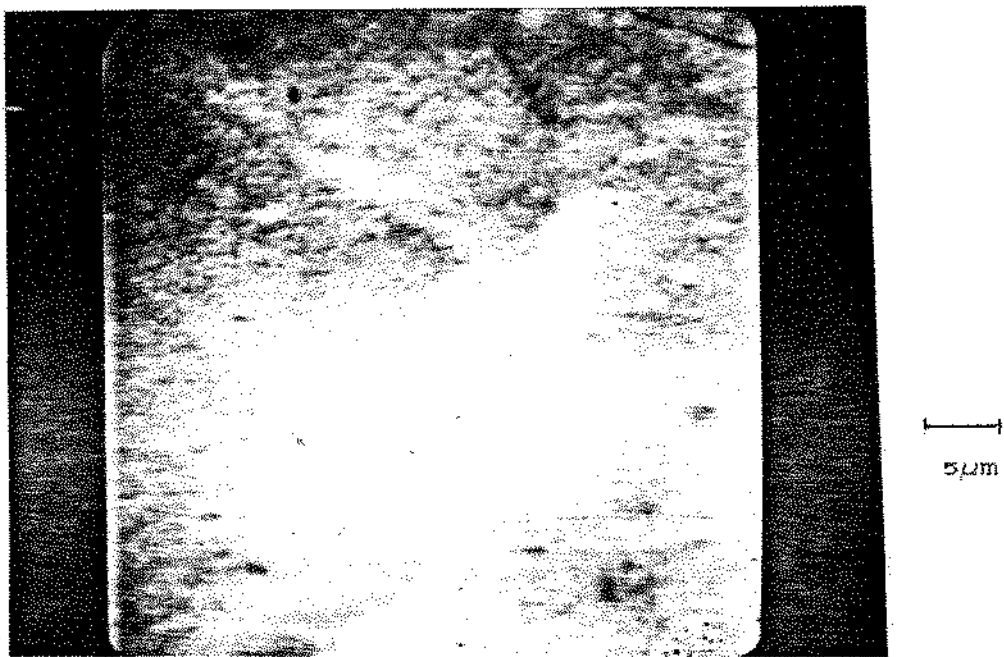
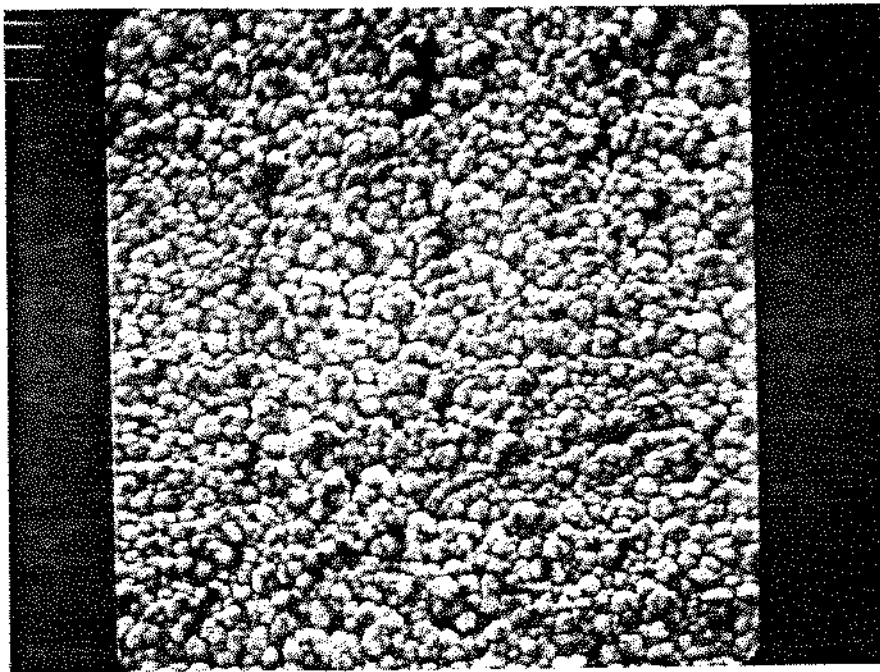
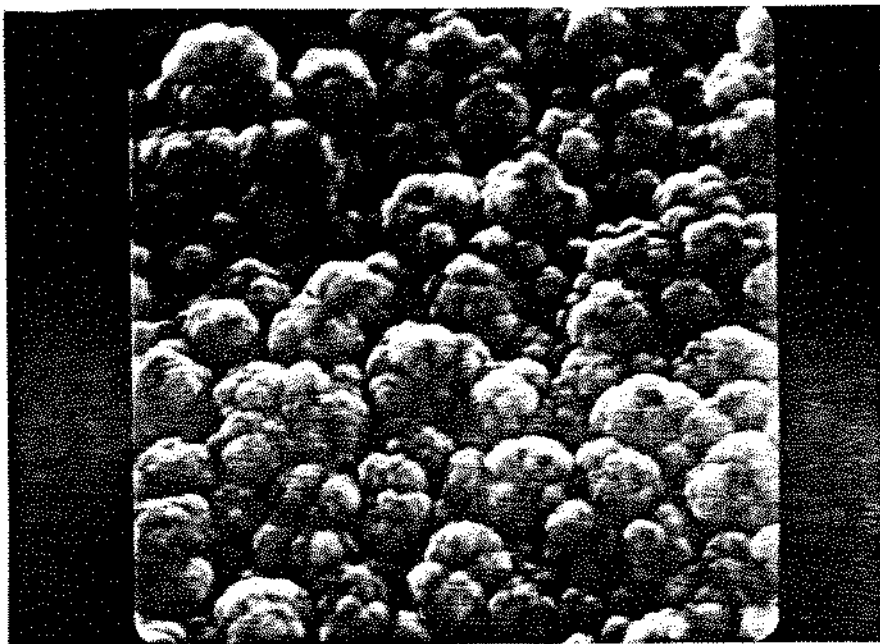


Fig 4.23: Micrografia eletrônica de varredurada amostra T (brilhante), obtida sem agitação do banho. Aumento 2000X.



5µm

Fig. 4.24: Micrografia eletrônica de varredura da amostra A (fosca), obtida com agitação do banho. Aumento 2000X.



1µm

Fig. 4.25: Micrografia eletrônica de varredura da amostra A (fosca), obtida com agitação do banho. Aumento 10.000X.

4.3.2. Tratamento térmico

Esse tratamento envolve operações de aquecimento e resfriamento subsequente, dentro de condições controladas de temperatura, velocidade de resfriamento e ambiente. É comum verificar que a melhora de uma ou mais propriedades mediante um determinado tratamento térmico é conseguida com prejuízo de outras [3].

O tratamento térmico foi realizado para verificar a manutenção das propriedades de aderência das camadas depositadas e a interação dos átomos do substrato com os átomos do depósito.

As amostras para esse ensaio foram obtidas utilizando o eletrodo trabalho próximo ao contra-eletrodo. Com isso o depósito apresentou-se fosco. O banho foi agitado mecanicamente e o tempo de decapagem do substrato foi de dois minutos; pois com esse tempo há revelação dos grãos do latão e o objetivo foi verificar se o depósito acompanhava o crescimento dos grãos do substrato ou não.

O tratamento térmico foi realizado em várias amostras com aproximadamente $7\mu\text{m}$ de espessura e posteriormente foi feito um estudo da sua composição química através de micro-sonda (tabela 4.5) e também um estudo da sua estrutura através da difração de raios-X.

A composição química que consta na tabela abaixo foi feita em regiões onde o filme era uniforme.

TABELA 4.5: Composição em função da densidade de corrente e do tratamento térmico

amostras	temperatura (°C)	densidade de corrente (mA/cm ²)	teor de níquel (%)	teor de estanho (%)	teor de cobre (%)	teor de zinco (%)
J	160	12,0	12,0	88,0	-	-
K	208	12,0	11,0	71,0	12,0	6,0
L	256	12,0	11,0	62,0	23,0	4,0
M	313	12,0	10,0	54,0	30,0	6,0
N	345	12,0	12,0	58,0	25,0	5,0
O	415	12,0	12,0	48,0	27,0	13,0
P	467	12,0	12,0	43,0	27,0	18,0
Q	504	12,0	13,0	41,0	22,0	24,0
R	546	12,0	1,0	7,0	41,0	51,0
S	602	12,0	1,0	6,0	53,0	40,0

Em todas as amostras acima, o tempo de deposição foi 15 minutos.

Com o tratamento térmico observou-se que o teor de níquel se manteve instável, exceto nas amostras R e S, e o teor de estanho diminuiu provavelmente devido a sua solubilidade no substrato.

Quanto a sua morfologia após o tratamento térmico, o seu tamanho de grão não sofreu nenhuma alteração significativa, o que já era esperado, devido baixa energia de ativação do estanho e do níquel.

Após o tratamento térmico observa-se também a formação de um filme de óxido, provavelmente devido ao fato de não ter sido realizado em atmosfera inerte.

Analisando os valores obtidos que constam na tabela

acima, vimos que até 160°C não houve alteração na composição da liga; em 208°C e 258°C o filme continua homogêneo, mas há detecção de baixos teores de cobre e zinco. Ocorre portanto difusão do substrato. A partir de 313°C começam a aparecer protuberâncias e buracos no filme, cujo número aumenta, a medida que se aumenta a temperatura (figuras 4.26 à 4.28). Análise qualitativa feita nos buracos mostra que não há níquel e nem estanho portanto o filme estourou e só conseguimos analisar o substrato. Na protuberância conseguimos detectar níquel e estanho mas em quantidade menores (5% Ni e 20% Sn). Isto é interpretado como uma "bolha" que ainda não estourou.

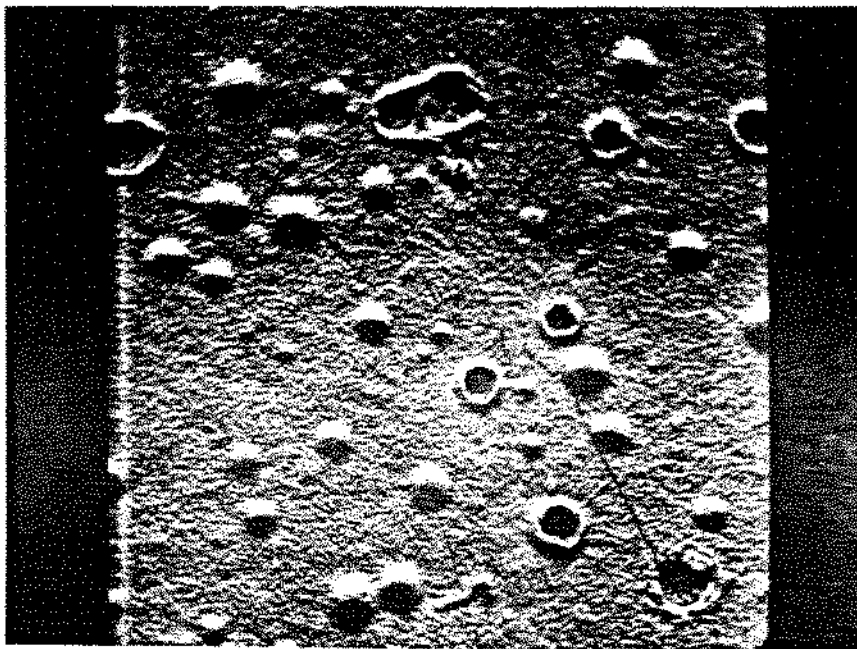
Foi interpretado também que a formação de bolhas é devido à diferença no coeficiente de dilatação entre o substrato e o filme.

Nas amostras R e S vimos que não temos a liga depositada (o filme de alguma forma desapareceu). Através das figuras 4.29 e 4.30 observa-se uma superfície muito diferente comparada com as demais obtidas.



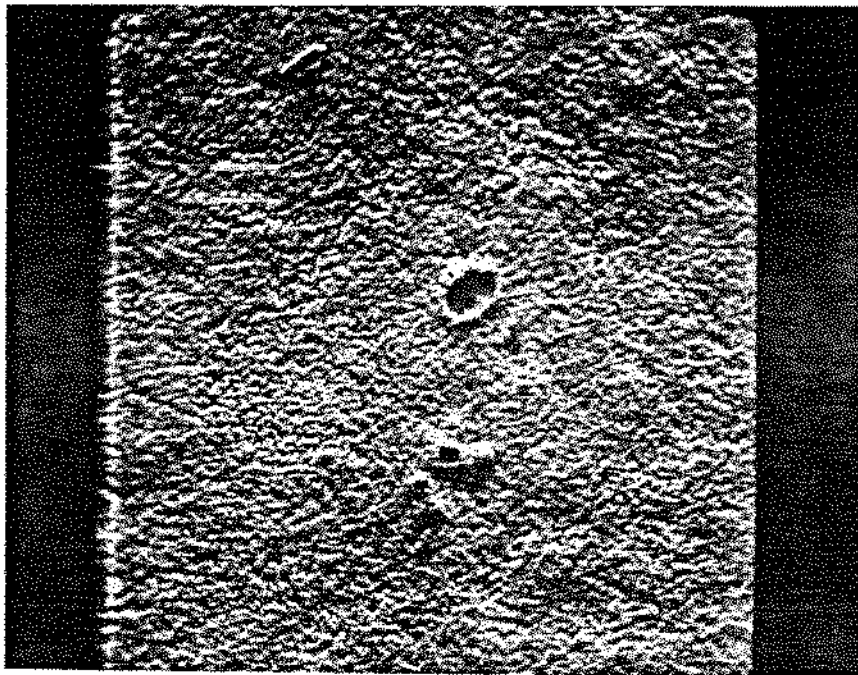
200 μ m

Fig. 4.26: Micrografia eletrônica de varredura da amostra M com temperatura de tratamento térmico de 313°C. Aumento 500X.



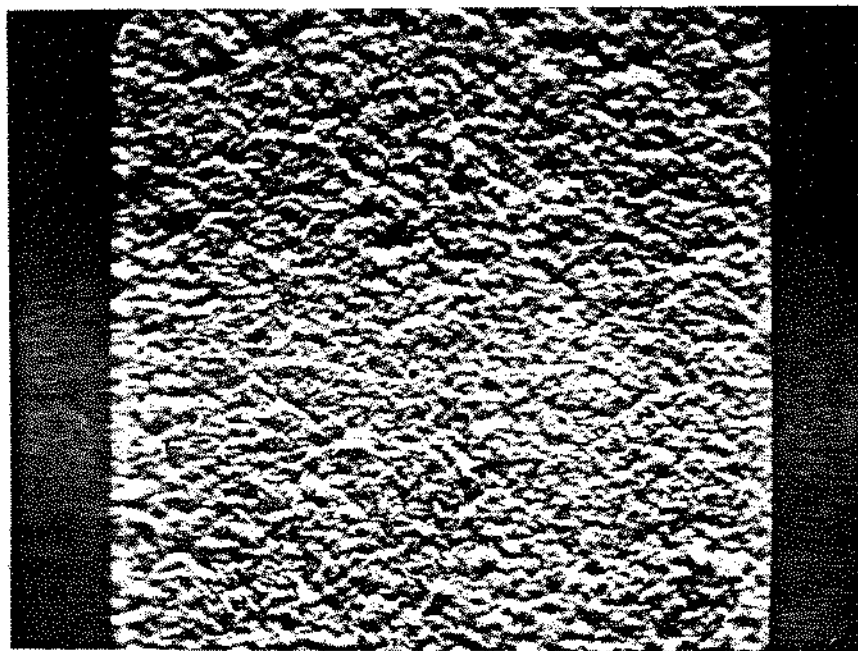
200 μ m

Fig. 4.27: Micrografia eletrônica de varredura da amostra O, com temperatura de tratamento térmico de 415°C. Aumento 500X.



200 μ m

Fig. 4.28: Micrografia eletrônica de varredura da amostra Q com temperatura de tratamento térmico 504°C. Aumento 500X



200 μ m

Fig. 4.29: Micrografia eletrônica de varredura da amostra R, com tratamento térmico de 546°C. Aumento de 500X

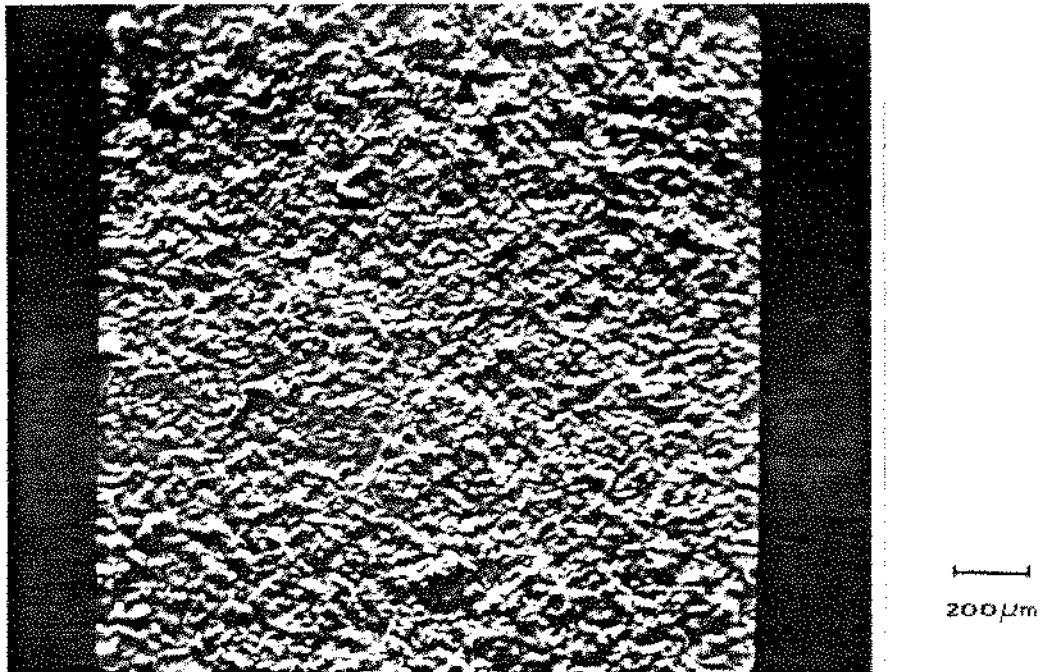


Fig. 4.30: Micrografia eletrônica de varredura da amostra S, com temperatura de tratamento térmico 602°. Aumento de 500X

4.3.2. Difração de raio-X

A difração de raio-X é uma técnica largamente utilizada na identificação de materiais e na análise de microconstituintes de uma amostra. Nesta técnica um feixe de raio-X incide sobre a amostra e é difratado pela rede cristalina do material sem mudança de comprimento de onda. No fenômeno da difração o comprimento de onda da radiação (λ), seu ângulo de incidência (θ) e a distância entre os planos cristalográficos paralelos (d) vem dada pela Lei de Bragg como abaixo:

$$n\lambda = 2 \times d \times \sin \theta; \text{ com } n \text{ inteiro}$$

A técnica consiste em incidir uma radiação

monocromática sobre a amostra e detectar a radiação difratada através de uma varredura angular, registrando-se sua intensidade em função de 2θ . A posição de um pico no eixo 2θ permite o cálculo de d (distância interplanares) através da Lei de Bragg.

Estes dados, bem como a intensidade relativa dos picos são normalmente comparados com os fornecidos pelas microfichas do "Powder Diffraction File" (PDF), organizado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), permitindo a identificação dos compostos catalogados, presentes na amostra considerada.

No diagrama de fases da liga Sn-Ni [2], figura 4.31 e 4.32 temos as fases conhecidas da liga Sn-Ni. Estes diagramas referem-se à liga em equilíbrio termodinâmico. Ligas eletrodepositadas podem apresentar estruturas de fases fora do equilíbrio termodinâmico e inclusive fases supersaturadas.

Realizou-se a análise por difratometria de raio-X de codepósitos de Sn-Ni, na tentativa de identificar a estrutura de fases do codepósito.

Os difratogramas obtidos apresentaram muitos picos, dos quais alguns não foi possível identificar, provavelmente devido à presença de fases supersaturadas e fora do equilíbrio termodinâmico.

A varredura foi realizada a partir de $2\theta = 20^\circ$ até $2\theta = 85^\circ$.

As posições angulares e a distância interplanares correspondentes foram calculadas através da fórmula de Bragg e identificados os picos com as microfichas fornecidas pelo PDF (Powder Diffraction File).

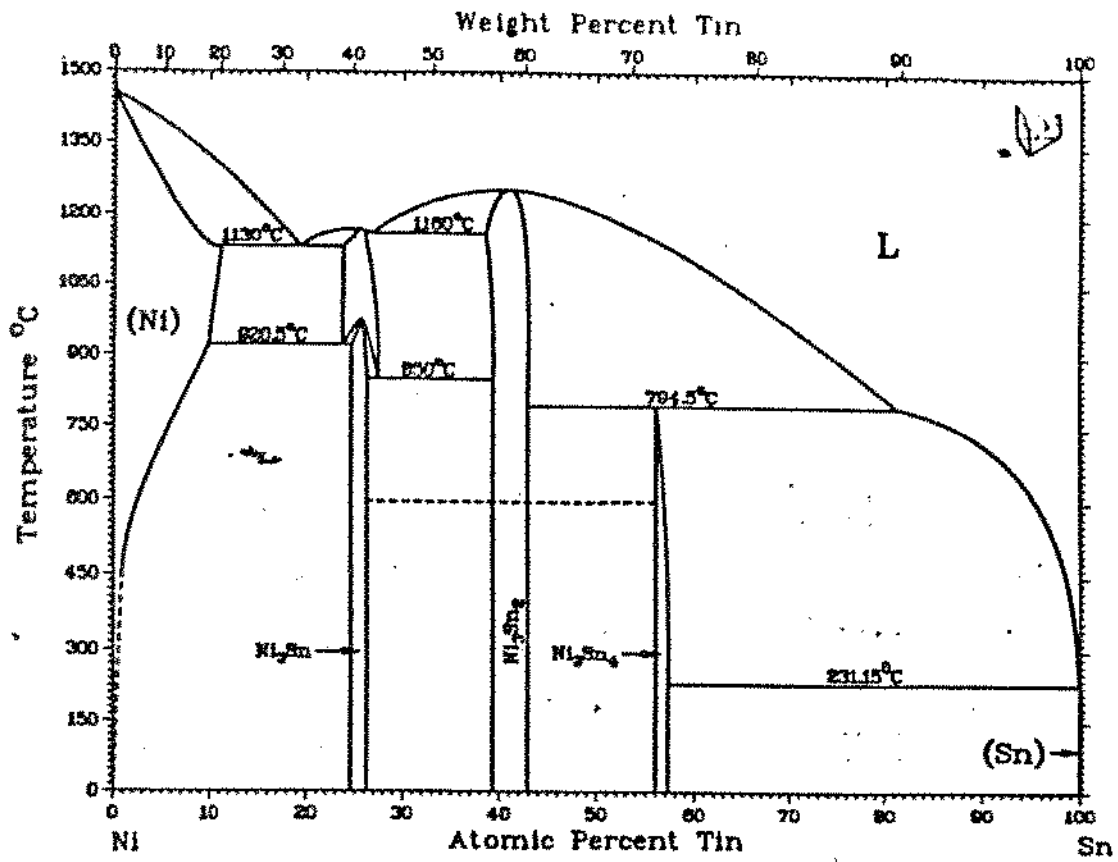


Fig. 4.31: Diagrama de fases da liga Sn-Ni [2]

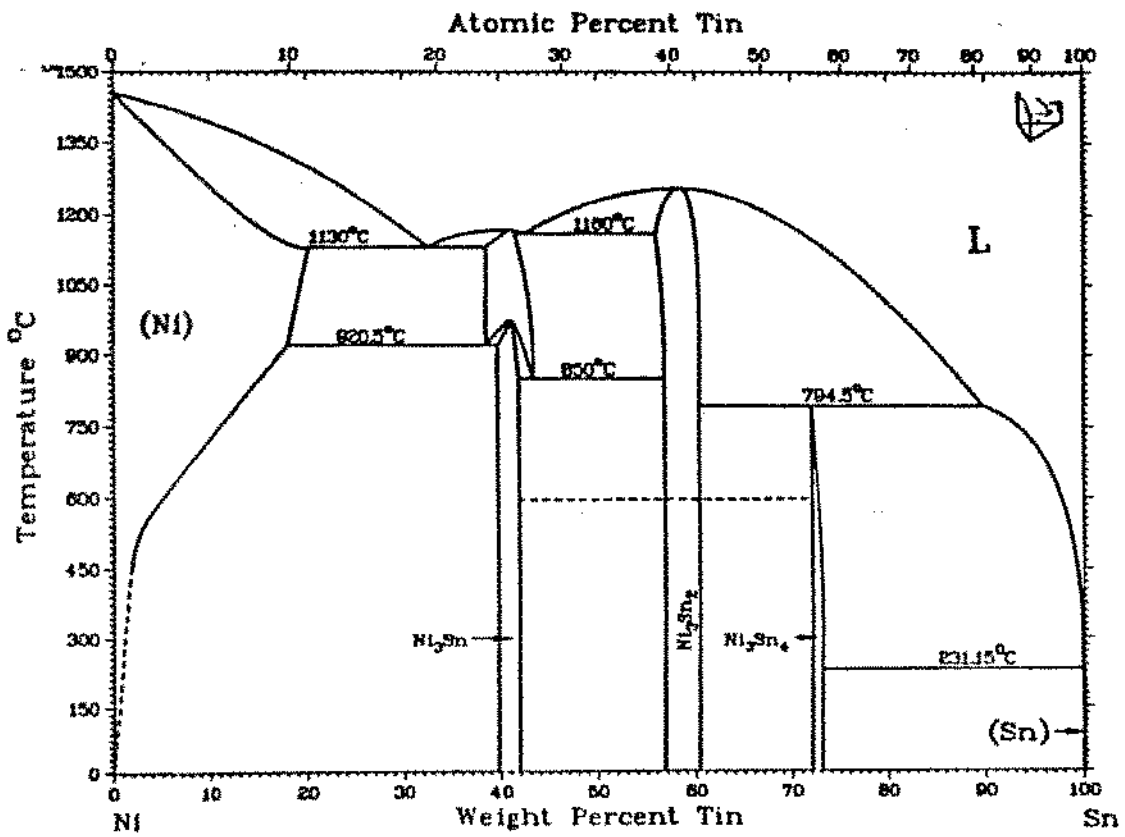


Fig. 4.32: Diagrama de fases da liga Sn-Ni [2]

As amostras foscas (A,B,C,D) contem maior quantidade de estanho e apresentam basicamente as mesmas linhas, apenas com intensidades relativas diferentes e com poucas regiões cristalinas. Os prováveis constituintes são: αSn e Ni_3Sn_4 .

Com o tratamento térmico as amostras J à S continuam com poucas regiões cristalinas e observa-se também novas linhas no difratograma, inclusive as do zinco e do cobre, mas não há indicação de formação de compostos entre o substrato e o filme. Muitas linhas também desaparecem a medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta. Os prováveis constituintes são Ni_3Sn_4 e Ni_3Sn_2 .

As amostras brilhantes (E,F,G,H) se comportam de maneira um pouco diferente das amostras foscas e são por sua vez mais cristalinas, pois há um aumento no volume (área) dessas regiões. Podemos constatar pelo menos dois compostos presentes porque aparecem três linhas intensas na região entre 2,0 e 2,1.

Na tabela 4.3 consta as linhas mais intensas que aparecem em todas as amostras brilhantes.

Tabela 4.3: Linhas dos difratogramas de raio-X das amostras brilhantes.

2θ ($^\circ$)	d(observado) (Å)	identificação
39,4	2,287	Ni_3Sn_4
43,6	2,075	?
44,5	2,036	?
44,9	2,019	?

A amostra T apresenta uma linha muito intensa e portanto podemos dizer com certeza que se trata de um filme monocristalino, Ni_3Sn_4 ($31\bar{2}$), vide tabela 4.4.

Tabela 4.4: Linhas do difratograma de raio-X da amostra T.

2θ ($^\circ$)	d(observado) (\AA)	intensidade relativa (%)	identificação
30,2	2,90	0,2	?
39,4	2,287	0,6	Ni_3Sn_4 ($40\bar{2}$)
43,85	2,065	100,0	Ni_3Sn_4 ($31\bar{2}$)

4.4. PROPRIEDADE MECANICA

A única propriedade mecânica analisada foi a micro-dureza.

Avaliação da dureza pelo método Vickers consiste em imprimir uma pirâmide quadrangular na amostra com uma determinada carga. É determinado o comprimento da diagonal da impressão e calculado através da fórmula abaixo, o índice de dureza Vickers.

$$HV = \frac{1854,4 \times P}{d^2}$$

onde: F = carga aplicada em gf

d = comprimento da diagonal em μm

Para essa análise foi necessário um depósito espesso, cumprindo-se assim a Norma ASTM E384-84 [4].

Para esse ensaio foram feitas duas amostras (amostra U e V) sendo que o eletrodo trabalho estava próximo ao contra-eletrodo, a diferença entre elas é que a amostra U foi obtida com agitação mecânica no banho (depósito fosco) e a amostra V sem agitação do banho (depósito brilhante).

Os resultados obtidos são mostrados na tabela abaixo:

TABELA 4.6: Determinação de micro-dureza

Amostra	Micro-dureza (Vickers)	Observações
U	660,0	6,0 mA/cm ² , 120 min de deposição e espessura de 63,0 μm .
V	48,0	6,0 mA/cm ² , 120 min de deposição e espessura de 44,0 μm .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ENAMOTO, Hidehiki & NAKAGAWA, Akira - Tin-Nickel alloy. deposition from pyrophosphate baths. Metal Finishing, 76 (34):34-37, august. 1978.
- [2] MASSALSKI, T. B. - Binary Alloy Phase Diagrams - American Society for Metals. Metals Park. Ohio 44073. USA. v.2. p.1759.
- [3] CHIAVERINI, Vicente - Tecnologia mecânica. São Paulo. McGraw-Hill do Brasil. 1977. v.1.
- [4] ASTM E384-84

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

1. A metodologia desenvolvida demonstrou-se eficaz pois podemos obter informações a respeito do processo de eletrodeposição da liga e do depósito de maneira simples e rápida. Ela também forneceu informações importantes quanto aos parâmetros de deposição, tais como: temperatura, potencial de deposição e dissolução de cada metal.

Não foi possível obter mais informações sobre o depósito da liga porque ela não se dissolve na solução de seus próprios ions.

2. Baseado nos voltamogramas obtidos podemos dizer que se trata de uma liga Sn-Ni pois foram feitos depósitos de níquel e estanho separadamente e soluções de seus próprios ions e a dissolução no eletrólito usado e se constatou que os mesmos se dissolvem totalmente. Portanto há formação da liga (Sn-Ni) e esta não se dissolve totalmente no eletrólito completo.

3. Com a passivação da liga, conclui-se que a mesma é mais resistente à corrosão na sua própria solução do que na dos seus metais, nas condições estudadas.

4. Da tabela 4.1, conclui-se que a eficiência da deposição permanece constante de 3,0 até 12 mA/cm^2 e quando a densidade de corrente passa a 20 mA/cm^2 ela cai a $1/3$. Os depósitos obtidos foram uniformes em toda sua extensão.

5. A liga apresenta aderência satisfatória.

6. A geometria da célula para deposição é um fator importante pois ela altera a composição da liga; podendo ser possível obter

depósitos brilhantes ou foscos com teores de estanho e níquel diferentes, conforme mostra a tabela 4.2.

7- A agitação influencia na composição da liga quanto ao teor dos metais e sua aparência.

8- Os depósitos são uniformes, com aderência satisfatória, resistente à mancha e homogêneos.

9- Há difusão do substrato e o codepósito não forma camadas de ligas com o metal base utilizado (latão).

10- A amostra T trata-se de um filme monocristalino com composição de 69% de estanho em peso.

11- A micro-dureza apresentada na tabela 4.4, mostra uma drástica variação das propriedades mecânicas do depósito com a agitação da solução, que também está relacionada com a aparência do depósito e a eficiência da deposição.

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

- 1- Pesquisar uma solução que dissolva o depósito, utilizando a técnica de dissolução anódica.
- 2- Estudo do efeito do tratamento térmico nas propriedades de dureza e corrosão na liga Sn-Ni.
- 3- Composição do depósito após sua dissolução , através do eletrodo rotatório:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANGLES R.M. - Some practical aspects of tin-nickel plating
Tin and its Uses. 48(10):01-04. autumn. 1959.
- [2] ANTHER, Morton et alli - The corrosion behavior of single
and multiphase tin-nickel alloy electrodeposit. Plating
and Surface Finishing. 63(07):30-33. july. 1976.
- [3] ASTM E384-84
- [4] AKHMEDOV S.M. & VOITSEKHOVSKII Y.G. & GUDIN N.V. - Electro-
deposition of tin-nickel alloy from an acid electrolyte
in the presence of glycine. Protection of Metals. 24(1):
108-110. january. 1988.
- [5] BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. - Electrochemistry Methods
Fundamentals and Applications. New York. J.Wiley and
Sons. 1980.
- [6] BEREZINA, S.I. et alli - Investigation of the reduction of
nickel aquo complexes in the presence of boric acid and
glycine. Soviet Electrochemistry. 10(06): 901-904, june
1974.
- [7] BERTAZZOLI, Rodnei - Modificação do processo de fabricação
de folhas de flandres através da inibição do crescimento
da camada de liga Fe-Sn. Tese de doutorado apresentada
na Faculdade de Engenharia Mecânica. UNICAMP. Campinas.
São Paulo. 1989.
- [8] BERTAZZOLI, Rodnei - Tratamentos superficiais dos metais,
apostila para o curso de graduação em Engenharia
Mecânica. Unicamp. 1985.

- [9] BRENNER, Abner - Electrodeposition of alloys - Principles and practice. New York. Academic Press. 1963.
- [10] CHAPMAN, A. H. & HAMPSHIRE, W. B. & MAYKUTH, D. J. - Tin coatings: present and future. Plating and Surface Finishing. 70(12):40-44. december. 1983
- [11] CHAR, T.L.R. & Vaid, J. - Electrodeposition of tin-nickel alloys from the pyrophosphate bath. Electroplating and Metal Finishing. 14(10):367-373. october. 1981.
- [12] CHIAVERINI, Vicente - Tecnologia mecanica. São Paulo. McGraw-Hill do Brasil. 1977. v.1.
- [13] CLARKE, M. & ELBOURNE, R.G. - The peculiar low passivation potentials of some intermetallic tin compounds. Electrochimica Acta. v.16. p.1949-1954. 1971.
- [14] CUTHBERTSON, J.W. & PARKINSON, N. - Electrodeposition of tin-nickel alloys plate from chloride-fluoride electrolytes. Journal of Electrochemistry Society. 100(107):107-119, march. 1953.
- [15] DEAN, R. R. & THWAITES, C. J. - Tinplate and tin coating technology. Journal of Metals. p. 42-45. august. 1987.
- [16] DU ROSE, A.H. - Plating and Surface Finishing. 64(8):52-55. 1977.
- [17] ENAMOTO, Hidehiki & NAKAGAWA, Akira - Tin-Nickel alloy deposition from pyrophosphate baths. Metal Finishing. 76 (34):34-37, august. 1978.
- [18] EVANS, C.J. - An artist uses tin-nickel plating. Tin and its Uses. n° 105 p.14-15. 1975.
- [19] GILEADI, Eliezer & KIROWA-EISNER, Emilia & PENCINER, Jack. Interfacial Electrochemistry - an experimental approach.

Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1975.

- [20] GOPENSTEIN, Aneta - Contribuição ao estudo de eletrodepósito de Níquel Preto. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1986.
- [21] HOARE, James P. - On the role of boric acid in the watts bath. Journal of Electrochemistry Society, 133(12): 2491-2494, december, 1986.
- [22] IZAKI, Masanobu & ENOMOTO, Hidehiko & OMI, Takashi - Tensile fracture of nickel-tin deposits from a pyrophosphate plating bath. Plating and Surface Finishing, 74(6): 84-88, 1987.
- [23] Instrumental Methods in Electrochemistry - Southampton Electrochemistry Group - Ellis Horwood, N.Y. (1985).
- [24] JALOTA, S.K. - Tin-Nickel alloy plating. Metal Finishing, 84 (02):81-85, february, 1986.
- [25] JALOTA, S.K. - Tin-Nickel alloy plating. Metal Finishing (Guidebook - Directory), 88(1A):289-290, january, 1990.
- [26] KORTUM, Gustav - Trattato di Elettrochimica. Padova. Piccin, 1988.
- [27] KOKOPIN, G. A. - Investigation of the formation and growth kinetics of the diffusion layer of a nickel-tin electroplated coating obtained at room temperature. Soviet Electrochemistry, 18(3):310-315, march, 1982.
- [28] LAY, D.E. - Decorative tin nickel: an attractive alternative. Plating and Surface Finishing, 75(07):26-28, july, 1988.
- [29] MASCALSKI, T. B. - Binary Alloy Phase Diagrams - American Society for Metals - Metals Park, Ohio 44073, USA, v.2.

- [30] MOHLER, J. E. & KENT, W. - Electrodeposition fundamentals. Metal Finishing. 77(08):45-47. august. 1979.
- [31] NEHMI, V. A. - Química inorgânica - metais. São Paulo. Nobel. 1965.
- [32] OREKHOVA, V. V. AND ROI, D. - Electrodeposition of Tin - Nickel alloys with special properties. Soviet Electrochemistry. 27(06):638-644. june. 1991.
- [33] SADANA, Y.N. & ZHANG, Z.H. - Developments in alloy plating 1985 part II. - Metal Finishing. 84(10):45-51. october. 1986.
- [34] SADOWSKA-MAZUR, Joanna & WARWICK, Malcolm E. & WALKER, Robert - Electrodeposition and properties of tin-nickel/silicion carbide composite coatings. Trans. Inst. Met. Finish. 64(4):142-148. april. 1986.
- [35] SANTOS, Margarita Ballester Fereira et alli - NiSn and porous NiZn coatings for water eletrolysis. Eletrochimica Acta. 37(1):29-32. january. 1992.
- [36] SWATHIRAJAN, S. - Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. Journal of Electrochemistry Society. 133(04):671-680. april. 1986.
- [37] TAMURA, T. & YASUDA, S. - Tin-Nickel alloy from acid chloride baths. Metal Finishing. 86(9):51-56. september. 1988.
- [38] TAMURA, T. & YASUDA, S. - Metal Finishing. 82(8):17-23. august. 1984.
- [39] U.S. Patent 3, 772, 168 november (1973).

- [40] VERLAG, Eugen G. Leuze - Galvanotécnica Prática. Trad. de Eng. Peter Albert Földes. São Paulo. Polígono. 1973.
- [41] WEIL, Rolf - Material science of electrodeposits. Plating and Surface Finishing. 69(12):46-51. december. 1982.
- [42] WEIL, Rolf - Structure and properties of electrodeposits. Plating and Surface Finishing. 74(12):70-75. december. 1987.

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.1: Limite de impureza para solução de Sn-Ni

Tabela 2.2: Dureza Vickers

Tabela 4.1: Medidas de espessura em função da densidade de corrente e do tempo de deposição.

Tabela 4.2: Composição da liga em função da densidade de corrente.

Tabela 4.3: Linhas do difratogramas de raio-X das amostras brilhantes

Tabela 4.4: Linhas do difratograma de raio-X da amostra T

Tabela 4.5: Composição em função da densidade de corrente e do tratamento térmico

Tabela 4.6: Determinação de micro-dureza

RELAÇÃO DE FIGURAS

Fig. 2.1: Relação entre a densidade de corrente catódica e a taxa de deposição da liga Sn-Ni no banho de cloreto-fluoreto

Fig 2.2: Curvas de polarização catódica em banho de pirofosfato (temperatura 50°C)

Fig. 2.3: Curvas de corrente-potencial para um sistema $O + ne \rightleftharpoons R$ com $\alpha = 0,5$ $n=1$ $T = 298K$ $i_{LC} = -i_{LA} = i_L$ e $i_o / i_L = 0,2$

Fig. 2.4: Curva catódica mostrando a região de sobrepotencial de ativação e de concentração

Fig 2.5: Curvas catódicas das principais reações envolvidas num processo de eletrodeposição.

Fig 4.1: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio e glicina, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -2,0V e voltando até o potencial +2,0V. (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C

Fig.4.2: Voltametria anódica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho; partindo do potencial de equilíbrio até o potencial de +2,56V. (...) temp. ambiente () temp. à 50°C

Fig.4.3: Voltametria anódica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel; partindo do potencial de equilíbrio até o potencial de +2,56V. (...) temp. ambiente () temp. à 50°C

- Fig. 4.4: Voltametria anódica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial de +2,55V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C
- Fig. 4.5: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -2,0V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C
- Fig. 4.6: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -1,8V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C
- Fig. 4.7: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de níquel, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -1,5V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C
- Fig. 4.8: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -2,0V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C
- Fig. 4.9: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -1,8V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. à 50°C (—) temp. ambiente
- Fig. 4.10: Voltametria cíclica na solução de pirofosfato de potássio, glicina e cloreto de estanho, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -1,7V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. à 50°C (—) temp. ambiente
- Fig. 4.11: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial -2,0V e voltando até o potencial +2,0V.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à 50°C

- Fig. 4.12: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,8V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$
- Fig. 4.13: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,7V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$
- Fig. 4.14: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,5V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$
- Fig. 4.15: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-1,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$
- Fig. 4.16: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$, com velocidade de varredura = $5mV/s$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$
- Fig. 4.17: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$, com velocidade varredura = $20mV/s$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. à $50^{\circ}C$
- Fig. 4.18: Voltametria cíclica no eletrólito completo, partindo do potencial de equilíbrio até o potencial $-2,0V$ e voltando até o potencial $+2,0V$, com velocidade de varredura = $50mV/s$.
 (...) temp. ambiente (—) temp. a $50^{\circ}C$
- Fig. 4.19: Deposição do estanho na solução de seus próprios ions e dissolução do mesmo utilizando o eletrólito completo. Varredura de $-2,0V$ a $+2,0V$. $E_{inic} = E_{eq}$.
 Temperatura = $50^{\circ}C$.
- Fig. 4.20: Deposição do níquel na solução de seus próprios ions e dissolução do mesmo utilizando o eletrólito completo. Varredura de $-2,0V$ a $+2,0V$. $E_{inic} = E_{eq}$.
 Temperatura = $50^{\circ}C$.

- Fig. 4.21: Deposição dos ions utilizando o eletrólito completo e sua dissolução utilizando eletrólito contendo apenas ions de Sn (...) e utilizando eletrólito contendo apenas ions de Ni (—). Temperatura = 50°C. Varredura de -2,0V a +2,0V. $E_{inc} = E_{eq}$.
- Fig. 4.22: Micrografia eletrônica de varredura da amostra E (brilhante), obtida com agitação do banho. Aumento 2000X.
- Fig. 4.23: Micrografia eletrônica de varredura da amostra T (brilhante), obtida sem agitação do banho. Aumento 2000X.
- Fig. 4.24: Micrografia eletrônica de varredura da amostra A (fosca), obtida com agitação do banho. Aumento 2000X.
- Fig. 4.25: Micrografia eletrônica de varredura da amostra A (fosca), obtida com agitação do banho. Aumento 10.000X.
- Fig. 4.26: Micrografia eletrônica de varredura da amostra M com temperatura de tratamento térmico de 313°C. Aumento 500X.
- Fig. 4.27: Micrografia eletrônica de varredura da amostra O, com temperatura de tratamento térmico de 415°C. Aumento 500X.
- Fig. 4.28: Micrografia eletrônica de varredura da amostra Q com temperatura de tratamento térmico 504°C. Aumento 500X.
- Fig. 4.29: Micrografia eletrônica de varredura da amostra R, com tratamento térmico de 546°C. Aumento de 500X.

Fig. 4.30: Micrografia eletrônica de varredura da amostra S, com temperatura de tratamento térmico 602°. Aumento de 500X

Fig. 4.31: Diagrama de fases da liga Sn-Ni.

Fig. 4.32: Diagrama de fases da liga Sn-Ni.