

Este exemplar compreende a  
redação final da Tese defen-  
dida por Radnei Bertazzoli  
e aprovada pela Comissão Jul-  
gadora em 20-12-89

  
Prof. Dr. Ettore Bresciani F.

MODIFICAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO  
DE FOLHAS DE FLANDRES ATRAVÉS DA INIBIÇÃO  
DO CRESCIMENTO DA CAMADA DE LIGA Fe-Sn

053/89

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

TESE DE: DOUTORADO

TÍTULO DA TESE: MODIFICAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE  
FOLHAS DE FLANDRES ATRAVÉS DA INIBIÇÃO DO  
CRESCIMENTO DA CAMADA DE LIGA Fe-SN

AUTOR: RODNEI BERTAZZOLI

ORIENTADOR: ETTORE BRESCIANI FILHO

CO-ORIENTADOR: MARGARITA BALESTER SANTOS

Campinas, 20 de Dezembro de 1989.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ettore Bresciani Filho, pelo incentivo.

À Profa. Dra. Margarita Balester Santos, pela discussões e re  
visão crítica da versão final deste trabalho.

À Companhia Siderúrgica Nacional, pelo suporte financeiro.

À Cláudia Souto Catani Aoki, pelo auxílio experimental.

À Rita Buso Jacon, pela microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Richard Landers, pela espectroscopia Auger.

À Profa. Dra. Íris Torriani, pela difração de Raios-X.

Ao Prof. Sérgio Button, pelo auxílio computacional.

À Dra. Annette Gorenstein e Dra. Margarita Balester Santos,  
pela inestimável contribuição na consolidação do Laboratório  
de Tratamentos de Superfícies do DEMA/FEC, onde este trabalho  
foi desenvolvido.

Às colegas Célia Marina de Alvarenga Freire e Jozeti Barbuti,  
pelo incentivo e companhia.

Aos amigos de sempre Rubens Caram Júnior, Anselmo Diniz, Sér-  
gio Button, Roberto Assumpção e Ronaldo Vilela, pela amizade.

## RESUMO

Neste trabalho tomou-se como objetivo a obtenção de uma folha de Flandres modificada através da interposição de uma camada de níquel entre o aço e o estanho. Tomando por base a chapa estanhada convencional foi feita nesta, uma caracterização através de dissolução anódica, difração de Raios-X e espectroscopia Auger para determinar a composição e estrutura do material. Sua resistência à corrosão foi determinada através de polarizações catódicas em meio cítrico.

Para produzir depósitos de 10-100 mg/m<sup>2</sup> de níquel, 0,3-0,8 g/m<sup>2</sup> de estanho com confiabilidade foram feitos ensaios voltamétricos nos eletrólitos de deposição. Foram identificados potenciais e correntes de deposição bem como o rendimento dos processos de eletrodeposição.

A seguir amostras de folhas de Flandres pré-niqueladas foram produzidas mostrando que teores entre 20-40 mg/m<sup>2</sup> de níquel não só inibem a formação da liga Fe-Sn como produzem a maior quantidade de estanho livre, medido através de dissolução anódica, após o abrilhantamento do revestimento.

As polarizações catódicas mostraram que a chapa mais resistente à corrosão são aqueles que possuem teores entre 10-40 mg/m<sup>2</sup> de níquel sob o estanho.

## ABSTRACT

This work presents the manufacturing process of tinplate modified by interposition of a nickel thin layer between the steel and tin. The conventional product was characterized by anodic dissolution, X-rays diffraction and Auger spectroscopy in order to investigate the tinplate composition and structure. The corrosion resistance of tinplate was investigated by cathodic polarizations in citric solutions, pH3.

Voltametric measures were done to obtain reproducible nickel coatings of 10-100 mg/m<sup>2</sup> and tin coatings of 0,3-0,8 g/m<sup>2</sup>. Potentials, currents and efficiencies of deposition processes were identified.

Samples of tinplate nickel-preplated were prepared showing that 20-40 mg/m<sup>2</sup> of nickel inhibited the growth of FeSn<sub>2</sub> alloy layer and showed an optimization of the free tin after flow melting.

The cathodic polarizations showed that 10-40 mg/m<sup>2</sup> of nickel had a very favourable effect on the corrosion resistance.

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....  | 09 |
| 1.1. Usos do Estanho na História.....  | 09 |
| 1.2. Os Números do Estanho.....  | 10 |
| 1.3. O Estanho como Revestimento.....  | 11 |
| 1.4. Produção de Folhas de Flandres.....   | 14 |
| 1.4.1. Generalidades.....  | 14 |
| 1.4.2. O Processo de Produção.....   | 17 |
| 1.5. Justificativas do Trabalho.....   | 23 |
| 1.6. Objetivos do Trabalho.....  | 27 |
| <br>   |    |
| CAPÍTULO 2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO ANÓDICA E ENSAIO DE CORROSÃO..... | 31 |
| 2.1. Introdução.....   | 31 |
| 2.2. Equação de Butler-Volmer.....   | 31 |
| 2.3. Varredura de Potencial Durante a Eletrodeposição de um Metal.....                         | 37 |
| 2.4. Técnicas de Dissolução Anódica.....   | 39 |
| 2.4.1. Voltametria de Dissolução Anódica de um Metal Eletrodepositado.....                     | 40 |
| 2.4.2. Voltametria de Dissolução Anódica de Ligas Eletrodepositadas.....                       | 46 |
| 2.4.3. Dissolução Anódica Galvanostática de Ligas.....   | 50 |
| 2.5. Medida da Corrente de Corrosão.....   | 52 |
| <br>   |    |
| CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DA FOLHA DE FLANDRES COMERCIAL                                      | 58 |
| 3.1. Introdução.....   | 58 |
| 3.2. Procedimentos Experimentais.....  | 58 |
| 3.3. Dissolução Galvanostática das Folhas de Flandres.....                                     | 60 |

|  |            |
|--|------------|
| 3.4. Voltametria de Dissolução Anódica em Folhas de Flandres.....                    | 68         |
| 3.5. Ensaio de Corrosão da Folha de Flandres.  | 76         |
| <b>CAPÍTULO 4. ELETRODEPOSIÇÃO DE CAMADAS FINAS DE NÍQUEL E ESTANHO.....</b>         | <b>82</b>  |
| 4.1. Introdução.....   | 82         |
| 4.2. Aspectos da Deposição de Níquel.....  | 82         |
| 4.3. Aspectos da Deposição de Estanho.....   | 88         |
| 4.4. Procedimento Experimental.....  | 91         |
| 4.5. Eletrodeposição de Camadas Finas de Níquel.....                                 | 94         |
| 4.6. Eletrodeposição de Camadas Finas de Estanho.....                                | 101        |
| <b>CAPÍTULO 5. CARACTERIZAÇÃO DAS CHAPAS PRÉ-NIQUELADAS.....</b>                     | <b>111</b> |
| 5.1. Introdução.....   | 111        |
| 5.2. Procedimento Experimental.....  | 111        |
| 5.3. Formação de Ligas em Folhas de Flandres Pré-niqueladas.....                     | 114        |
| 5.4. Medida de Estanho Livre em Chapas Pré-niqueladas.....                           | 120        |
| 5.5. Medida da Corrente de Corrosão como Função da Massa de Níquel sob o Estanho.... | 125        |
| <b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....</b>   | <b>132</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....</b>                                  | <b>134</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA.....</b>   | <b>135</b> |

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. USOS DO ESTANHO NA HISTÓRIA

É impossível precisar a data e o local onde o metal estanho foi utilizado pela primeira vez. Sua primeira evidência literária é encontrada na Bíblia (XXXI, 22) e em Ezequiel (XXVII, 12). A época de Ezequiel é de 600 A.C. A partir daí vários relatos dão conta da existência e importância do metal como Heródoto escrevendo em 440 A.C., sobre as ilhas Cassiteritas na Bretanha que foram conquistadas quatrocentos anos depois por Júlio Cesar que constatou a produção de estanho ali existente<sup>(1)</sup>.

Mas muito antes disso o estanho já era empregado para endurecer o cobre e revestir recipientes também de cobre, caracterizando a chamada Idade do Bronze que foi alcançada em épocas diferentes por povos em várias regiões do mundo. Por exemplo, no sudoeste da Ásia e sudeste da Europa o Bronze foi usado em torno de 3.000 A.C.; Egito, China, oeste e nordeste da Europa viveram este ciclo entre 2.000 e 1.500 A.C. e os japoneses em 800 A.C.. Já os Incas no Peru estavam vivendo sua Idade do Bronze ao serem conquistados pelos espanhóis no século XVI da nossa era.

A arte de revestir outros metais com estanho não é uma questão histórica totalmente esclarecida. Há evidências claras de vasos de cobre estanhados usados na Roma antiga e de objetos de ferro estanhados utilizados na Idade Média. Mas os estudos metalúrgicos sobre estes objetos são escassos visto que exigiriam destruição ou dano permanente para a peça.

No entanto, a indústria de chapas estanhadas aparece

no início do século XV na Boêmia onde as chapas forjadas por martelamento eram imersas em estanho fundido. Na metade do século XIX a Saxônia tornou-se o centro mais importante na produção e exportação deste produto<sup>(2)</sup>.

Nesta época a Inglaterra fez algumas tentativas de criar uma indústria de chapas revestidas sem grande sucesso, o que só aconteceu quando pôde produzir um produto melhor e mais barato através da laminação de chapas ao invés de forjá-las por martelamento. No final do século XIX a Inglaterra produziu 600.000 toneladas de chapas estanhadas sendo reconhecida como o maior produtor mundial até que em 1890 a indústria americana recebeu uma proteção tarifária através de leis internas de incentivo, tornando-se o maior produtor mundial.

A partir de então a tecnologia de produção das chapas estanhadas tem evoluído bastante, tendo como datas importantes o ano de 1913 com a introdução de eletrólitos de alto rendimento para a deposição eletrolítica do estanho e 1927 com o processo de redução a frio de lingotes para a produção de chapas.

## 1.2. OS NÚMEROS DO ESTANHO

Hoje o estanho participa do nosso dia-a-dia nas mais variadas formas, ou seja, em ligas para soldagem, ligas anti-friccionantes e fusíveis, reagentes químicos, revestimento de componentes eletrônicos, objetos de utilidade doméstica e decoração, além das chapas de aço estanhadas para confecção de embalagens alimentares<sup>(3)</sup>.

O consumo mundial de folhas de Flandres no ano de 1987 foi de  $11 \times 10^6$  toneladas<sup>(4)</sup> num ano em que a produção mundial de estanho foi de 148.000 toneladas<sup>(5)</sup>. Se considerarmos que o estanho representa na média, 0,5% em peso da chapa estanhada

teremos gasto 55.000 toneladas de estanho para produzi-las, o que representa 37% da produção mundial, que está de acordo com as estimativas<sup>(6)</sup>. Se o Brasil mantiver a mesma contribuição dos últimos anos para a produção mundial (3,5%) terá produzido em 1987, 385.000 toneladas representando um consumo de 1925 toneladas de estanho. A produção brasileira do metal foi de 28.273 toneladas<sup>(5)</sup>. Isto significa que apenas 7% do estanho primário produzido neste ano foi utilizado na fabricação de folhas de Flandres.

A distribuição do consumo por conteúdo enlatado no Brasil em 1985 foi a seguinte<sup>(7)</sup>: leite e derivados (67,4 mil t); frutas, legumes, cereais e derivados (59,8 mil t); carnes e derivados (32,2 mil t); peixe e derivados (19,8 mil t); produtos alimentícios secos (6,3 mil t); cerveja (15,0 mil t) e refrigerantes (9,8 mil t). O restante está distribuído entre produtos não alimentícios como óleos lubrificantes, tintas, produtos químicos, pilhas elétricas e outros.

### 1.3. O ESTANHO COMO REVESTIMENTO

O revestimento eletrodepositado de estanho é mole (10-15 HV) e dúctil possuindo comportamento catódico em relação aos seus substratos mais comuns: aço e cobre. Por isto a porosidade da camada deve ser controlada eliminando áreas microscópicas desprotegidas. Isto pode ser conseguido através da deposição de camadas de espessuras adequadas à severidade de ataque do meio. A tabela 1.1 nos mostra estes valores.

Apesar de ser um metal mecanicamente pouco resistente, o estanho não é tóxico e muito resistente a corrosão por ácidos fracos, ácidos orgânicos, álcalis e outros eletrólitos. A sua aparência permanece inalterada durante muito tempo. Na atmosfera comum, a presença do oxigênio cria um filme de óxido

( $\text{SnO}_2$ )<sup>(9)</sup> na superfície estanhada, que por ser invisível não muda o aspecto da camada exceto pela pequena perda de refletividade após longos períodos de exposição.

Tabela 1.1. Espessuras recomendadas para camadas de estanho eletrodepositado<sup>(8)</sup>.

| SUBSTRATO | PARA RESISTÊNCIA<br>À ABRASÃO E<br>CORROSÃO | PARA RESISTÊNCIA<br>À CORROSÃO ATM. | PARA SOL-<br>DABILIDADE |
|-----------|---|-------------------------------------|-------------------------|
| AÇO       | 50 $\mu\text{m}$                            | 33 $\mu\text{m}$                    | 8 $\mu\text{m}$         |
| COBRE     | 50 $\mu\text{m}$                            | 13 $\mu\text{m}$                    | 13 $\mu\text{m}$        |

O comportamento de um metal em soluções aquosas depende de certas propriedades eletroquímicas, principalmente do seu potencial de eletrodo e do sobrepotencial de hidrogênio. O potencial de eletrodo do estanho numa solução padrão de íons estanosos é  $-0,137$  V referente ao eletrodo padrão de hidrogênio<sup>(10)</sup>. Isto coloca o estanho entre o chumbo e o níquel na série de eletropotenciais e o sinal negativo indica que o metal estaria apto a deslocar o hidrogênio dos ácidos. Se não considerarmos nenhum outro fator, o estanho deslocaria das soluções aquosas todos os íons mais eletropositivos (hidrogênio, cobre, etc) e seria deslocado pelos mais eletronegativos (zinco, magnésio, etc.) Na prática, contudo, o caso não é tão simples e na corrosão dos metais em soluções aquosas o sobrepotencial do hidrogênio do metal é um fator importante. A dificuldade de formação do hidrogênio gasoso na superfície metálica aumenta com o sobrepotencial do hidrogênio daquela superfície. Como o estanho tem um alto potencial de hidrogênio ( $0,75$ V) segue que a reação que envolve sua formação não acontece facilmente como o potencial do eletrodo indica. O hidrogênio produzido na superfície das porções catódicas provoca um aumento da força eletromotriz (fem) na direção oposta e, a menos que

o gás passar ser continuamente removido por evolução, o sistema torna-se polarizado e a reação cessa. Neste caso a presença de oxigênio ou outra substância oxidante pode ter forte influência despolarizante.

Os ácidos orgânicos fracos como cítrico, tartárico, oxálico, lático e salicílico praticamente não atuam sobre o estanho na ausência de oxigênio. Este comportamento tem importância prática na indústria de embalagens para alimentos, onde o ar é removido antes da selagem do recipiente. Nesta aplicação o comportamento do par estanho-ferro deve ser observado.

Como dito antes, na presença de oxigênio o membro estanho do par substrato/revestimento é catódico e a corrosão da base ferrosa ocorre através dos poros do revestimento. Sob condições especiais isto pode ocorrer em embalagens metálicas para alimentos se o ar não for totalmente retirado ou se alguma substância oxidante formar-se em seu interior.

Porém, devido a ausência de oxigênio na embalagem, o comportamento eletroquímico do par é o inverso<sup>(11)</sup>, isto é, o estanho torna-se anódico em relação ao aço podendo dissolver-se em pequenas quantidades mantendo o substrato protegido. O estanho dissolvido no alimento em baixas concentrações não é tóxico e não provoca alterações de sabor. Se o ferro passasse para o alimento na forma oxidada este fato seria imediatamente identificado.

A corrosão no interior da embalagem é do tipo no qual o hidrogênio é liberado lentamente nas pequenas áreas de aço expostas através da porosidade de revestimento, que atuam como catodos locais. O hidrogênio é liberado na superfície na proporção do estanho que se dissolve. Nestas condições há o risco da embalagem sofrer perfuração pelo ataque local nas discontinuidades do revestimento.

## 1.4. PRODUÇÃO DE FOLHAS DE FLANDRES

## 1.4.1. GENERALIDADES

O aço utilizado na produção de folhas de Flandres é de baixo carbono cuja composição pode ser observada na tabela 1.2. Esta matéria-prima divide-se em três tipos: (1) L com baixo teor de fósforo e de elementos residuais para acondicionar alimentos corrosivos, (2) MR com baixo teor de fósforo sem restrição para os elementos residuais indicado para uso geral e (3) D que é um aço acalmado ao alumínio para estampagens difíceis<sup>(1)</sup>.

Tabela 1.2. Teores máximos dos elementos no aço para produção de folhas de Flandres<sup>(1)</sup>.

| ELEMENTO \ TIPO | L     | MR    | D          |
|-----------------|-------|-------|------------|
| CARBONO         | 0,13  | 0,13  | 0,12       |
| MANGANÊS        | 0,60  | 0,60  | 0,60       |
| FÓSFORO         | 0,0,5 | 0,020 | 0,02       |
| ENXOFRE         | 0,05  | 0,05  | 0,05       |
| ALUMÍNIO        | -     | -     | 0,02 (min) |

A utilidade da folha de Flandres depende da quantidade do aço base e do revestimento de estanho. O material final deve possuir as características necessárias para permitir a conformação e transformação em recipientes metálicos. As duas importantes características de dureza e dutibilidade, dependem não só da composição do aço mas também do grau de endurecimento superficial durante a laminação de encruamento. As duas rezas usuais são designadas  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4^{RC}$  e  $T_5^{RC}(TU)$ . Estes tratamentos referem-se a folha normal, ou seja, aço reduzi

do em caixa ou continuamente e encruado superficialmente (3% de redução). Mais recentemente as chapas são também fabricadas a través de dupla laminação (10 a 30% de redução), obtida no laminador de encruamento proporcionando um produto mais duro e resistente. Neste caso as especificações das têmperas são designadas DR-8, DR-9 e DR-9M. Os valores de dureza e a aplicação de todas as têmperas já mencionadas são dadas na tabela 1.3.

Tabela 1.3. Dureza das folhas metálicas em função do tratamento de têmpera e suas aplicações<sup>(7)</sup>.

| TIPO DE TÊMPERA   | DUREZA ROCKWELL | APLICAÇÃO   |
|-------------------|-----------------|---|
| T <sub>1</sub>    | 46-52           | Embalagens profundas-Estampagem profunda                        |
| T <sub>2</sub>    | 50-56           | Embalagens rasas-Estampagem média                               |
| T <sub>3</sub>    | 54-60           | Corpos de embalagem-Estampagem leve                             |
| T <sub>4</sub> RC | 58-64           | Embalagens grandes e com alguma rigidez                         |
| T <sub>5</sub> RC | 62-68           | Embalagens de alto diâmetro, embalagens à vácuo-elevada rigidez |
| DR8               | 70-76           | Elevada resistência   |
| DR9               | 73-79           | Elevada resistência   |
| DR-9M             | 74-80           | Elevada resistência   |

A massa por unidade de área, ou espessura do revestimento de estanho, é um dos principais determinantes da resistência à corrosão das folhas de Flandres. A unidade de área usada na indústria antigamente era a caixa base, originalmente definida como 112 placas de 0,508 x 0,356m (20 pol x 14 pol).

A área numa caixa base é de  $20,25\text{m}^2$  ( $31.360\text{ pol}^2$ ) ou considerando as duas faces de cada chapa,  $40,50\text{m}^2$  ( $67.720\text{ pol}^2$ ). O peso de estanho era normalmente expresso em libras por caixa base. Hoje o revestimento é medido em gramas por metro quadrado. Por exemplo, a folha com peso de 0,25 libras por caixa base é a atual  $5,6\text{ g/m}^2$  ou  $2,8\text{ g/m}^2$  por face. E esta folha é conhecida até hoje como folha 25. Os tipos de revestimento variam de  $0,55$  a  $11,2\text{ g/m}^2$  por face conforme a tabela 1.4. É comum também o uso de revestimentos diferentes em cada face da folha, como por exemplo o tipo 100/25 ou  $11,2/2,8\text{ g/m}^2$ . Neste caso, a folha é identificada por linhas de espaçamento padronizado na face de maior massa de revestimento, observado nas latas de leite em pó e achocolatados.

Tabela 1.4. Tipos de revestimentos das folhas de Flandres<sup>(7)</sup>.

| FOLHA TIPO | MASSA NOMINAL<br>( $\text{g/m}^2$ ) |                | MASSA MÍNIMA EM<br>AMBAS AS FACES*<br>( $\text{g/m}^2$ ) |
|------------|-------------------------------------|----------------|--|
|            | POR FACE                            | AMBAS AS FACES |  |
| 5          | 0,55                                | 1,10           | 1,10   |
| 10         | 1,12                                | 2,24           | 1,80   |
| 25         | 2,80                                | 5,60           | 4,90   |
| 50         | 5,60                                | 11,20          | 10,50  |
| 75         | 8,40                                | 16,80          | 15,70  |
| 100        | 11,20                               | 22,40          | 20,20  |

\*Medido Segundo Norma NBR 6665

Além da alta refletividade especular da chapa estanhada sua superfície pode ser envernizada com facilidade ou receber impressões gráficas como se fosse papel. Vernizes e lacas são aplicadas em folhas de Flandres para oferecer proteção adicional contra corrosão em certos casos. Exemplo particular é a cerveja, que torna-se turva quando em contato prolongado com estanho.

A qualidade do envernizamento ou impressão sobre a folha de Flandres depende da quantidade de óxidos formados na superfície. Os óxidos de estanho tendem a descolorir durante a cura do verniz além de prejudicar a aderência deste e das impressões gráficas. Para evitar este tipo de problema a chapa estanhada recebe uma película de cromo, aplicada eletroliticamente através de dois tratamentos possíveis: o SN1 com 4-7 mg/m<sup>2</sup> de cromo por face destinado ao uso geral, e o SN2 com 15 mg/m<sup>2</sup> de cromo por face para resistir às manchas de sulfeto<sup>(7)</sup>.

#### 1.4.2. O PROCESSO DE PRODUÇÃO

Essencialmente o processo de produção das folhas de Flandres consiste da laminação a quente de lingotes de aço de 5 a 10 toneladas para espessuras em torno de 2,5 mm com decapagem contínua, redução a frio, também por laminação para 0,2 mm, laminação de encruamento, desengraxamento, decapagem e estanhamento, como pode ser observado na figura 1.1.<sup>(12)</sup>

Entre as operações de redução a frio e recozimento a tira metálica passa por uma limpeza eletrolítica para retirar óleos e graxas de laminação além de resíduos de líquidos refrigerantes. Devido às temperaturas relativamente baixas empregadas no recozimento, qualquer resíduo de lubrificante sobre a superfície não será completamente volatilizado e provocará descontinuidades no depósito de estanho. Esta limpeza é feita continuamente através de tanques que contem solução alcalinas de silicatos e fosfatos. Durante a passagem por esta solução detergente a tira sofre um tratamento catódico a altas densidades de corrente<sup>(1)</sup>.

A seguir a operação de recozimento visa obter a ducti

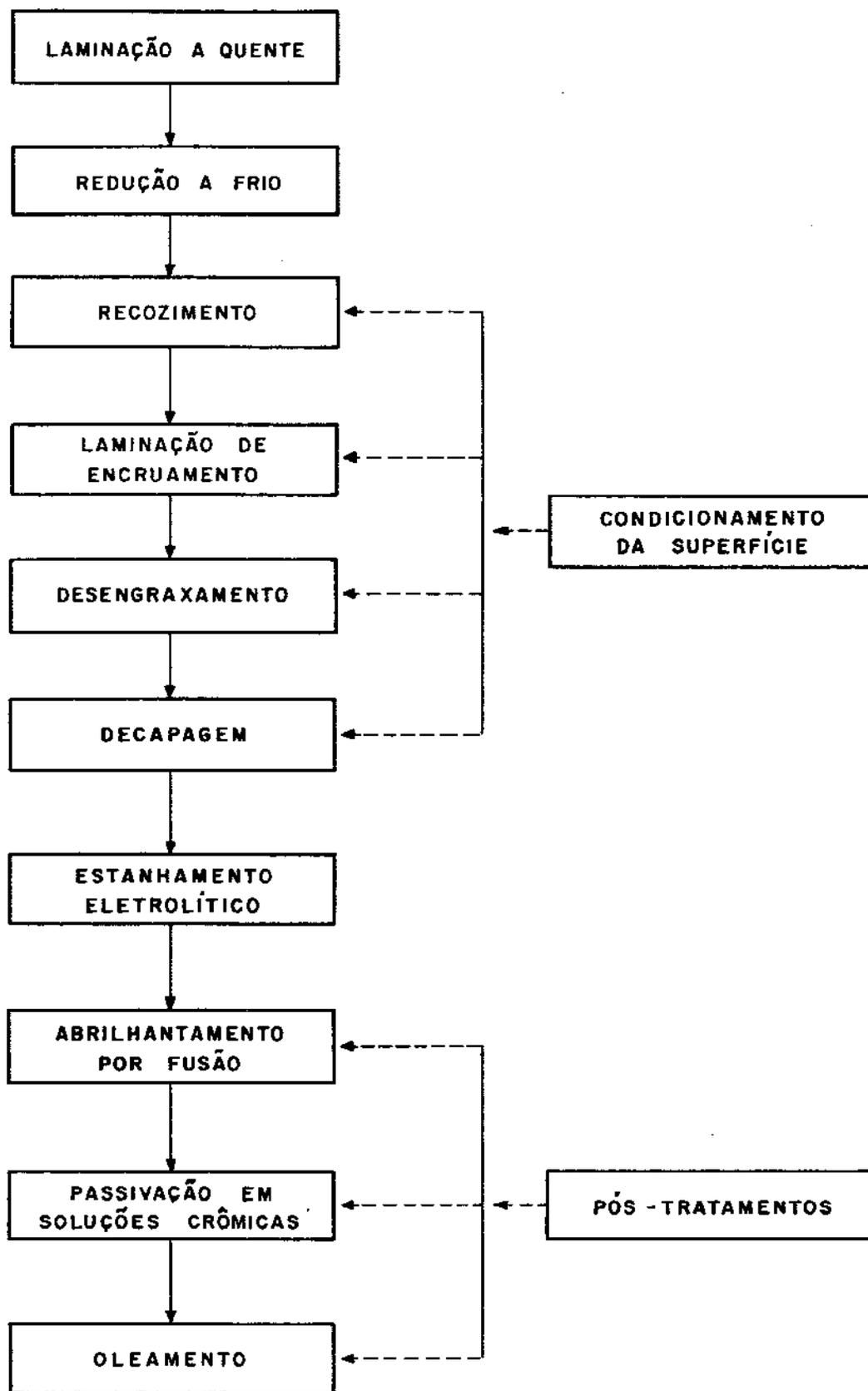


FIGURA 1.1 : DIAGRAMA DAS ETAPAS DE FABRICAÇÃO DAS FOLHAS DE FLANDRES. (12)

bilidade necessária para o material proveniente da redução a frio que possui uma estrutura de grãos deformados, de alta dureza e tensões internas elevadas. O recozimento é executado a temperaturas de 650-700°C com atmosfera composta de nitrogênio e hidrogênio (25-30%) para prevenir oxidação da superfície. O recozimento pode ser feito em caixa ou através de operações contínuas com velocidades que variam de 150 a 600 m/min. Neste último, a tira metálica é guiada através de rolos horizontais formando "loops" verticais. O recozimento contínuo prevê três zonas térmicas, ou seja, de aquecimento, de encharque, onde a temperatura é mantida a 700°C e de resfriamento, onde a chapa é levada a 400°C. Após este tratamento a dureza da chapa situa-se em aproximadamente 100 Vickers, sendo um pouco maior para o recozimento contínuo e menor para o recozimento em caixa.

A seguir a laminação de encruamento visa conferir as durezas especificadas na tabela 1.3 e a rugosidade adequada à superfície que receberá o depósito de estanho. Os valores de dureza são conseguidos através de reduções de espessura que variam de 1 a 3% quando a chapa passa através de um ou mais pares de cilindros laminados.

Encerrados os tratamentos mecânicos a chapa entra para os tratamentos eletroquímicos iniciando por um desengraxamento eletrolítico. Esta operação é feita em soluções alcalinas e tem o objetivo de remover óleos e graxas resultantes dos processos anteriores de fabricação. A chapa, nesta etapa é submetida a um tratamento catódico onde a evolução do hidrogênio arrasta as sujidades orgânicas da superfície. A seguir o tratamento anódico provoca a evolução de oxigênio que oxida impurezas superficiais.

A decapagem ácida que vem a seguir também é feita eletroliticamente em solução de ácido sulfúrico onde a chapa é ligada anodicamente. Os tanques onde estas operações

são feitas, é semelhante ao da figura 1.2, de estanhamento, com a substituição dos anodos de estanho por chapas de aço para o desengraxamento e chumbo para a decapagem.

Após lavagens sucessivas a tira de aço alcança o conjunto de tanques para a eletrodeposição de estanho, sendo um deles representado na figura 1.2<sup>(13)</sup>. Para cada tanque há dois rolos condutores superiores de cobre revestidos de cromo carregados negativamente, e um rolo guia no fundo. Deste modo a tira constitui o catodo do sistema. A tira de aço passa por dentro de um tanque desses numa velocidade que pode variar de 150 a 600 m/min. O eletrólito existente no interior destes tanques é composto de íons estanosos ( $\text{Sn}^{++}$ ) adicionado como sulfato e ácido fenolsulfônico, além de ácido alfa naftol sulfônico etoxilado (ENSA). O eletrólito recém preparado deve conter 30 g/l de estanho metálico, 15 g/l de ácido fenolsulfônico calculado como ácido sulfúrico equivalente e 2 g/l de ENSA. Este é utilizado a temperaturas entre 38-40°C e corrente de 17A/dm<sup>2</sup> <sup>(14)</sup>. A massa do revestimento é determinada pela corrente catódica e pela velocidade da linha, e que pela lei de Faraday estão relacionados segundo a equação:

$$I = 0,27 \frac{r a v}{\rho} \quad (1.1)$$

onde

I = corrente em A

r = peso desejado do revestimento em g/m<sup>2</sup>

a = largura da tira de aço em metros

v = velocidade da linha em m/min

$\rho$  = eficiência catódica

Mantendo a temperatura do eletrólito e sua composição constante a eficiência não varia, assim como a largura da tira também não. Portanto a equação 1.1. torna-se

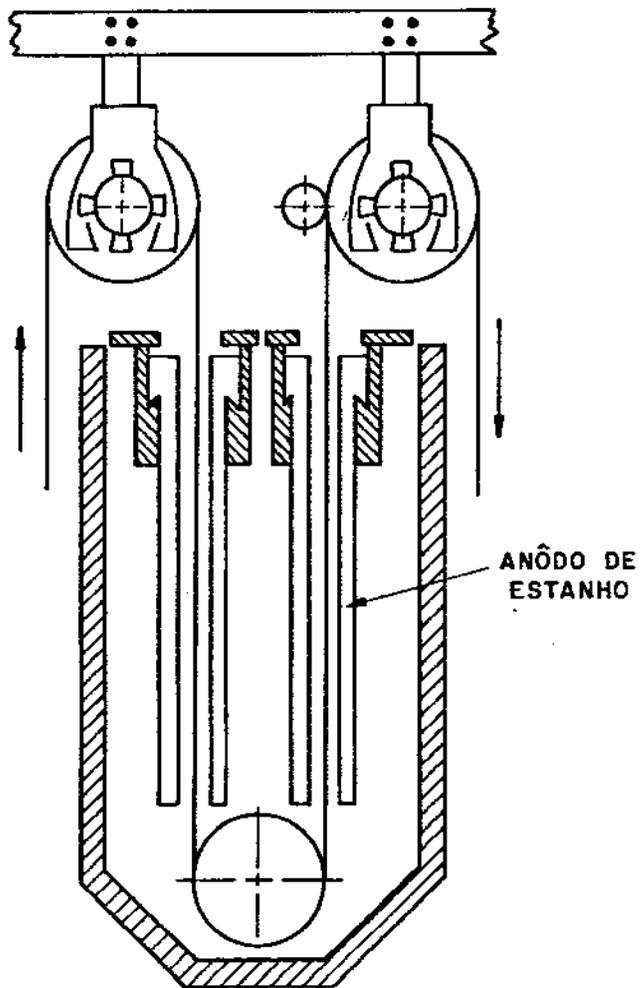


FIGURA 1.2 - TANQUE DE ESTANHAMENTO CONTÍNUO PARA PRODUÇÃO DE FOLHAS DE FLANDRES (13)

$$I = Kv \quad (1.2)$$

onde a corrente a ser fixada depende apenas da velocidade da linha para um dado peso do revestimento escolhido.

No entanto há fatores que limitam a velocidade da linha e a corrente total a ser aplicada para se conseguir determinado peso do revestimento. Neste caso é necessário colocar outros tanques de eletrodeposição em série de maneira a aumentar o número de passes através do eletrólito. Neste caso o cálculo da densidade de corrente (D) é mais útil e vem dada por<sup>(14)</sup>

$$D = \frac{77,5 I}{nba} \quad (1.3)$$

onde

I = corrente total em A

D = densidade de corrente em A/m<sup>2</sup>

n = número de passes (2 por tanque)

b = comprimento imerso (distância do nível do eletrólito à extremidade inferior do anodo) em metros

a = largura da tira em metros

Uma vez fixado a corrente para o revestimento desejado, estando a largura da bobina de aço e o comprimento de imersão fixos a densidade de corrente vem como:

$$D = \frac{K_1}{n} \quad (1.4)$$

Isto significa que como há valores ótimos de densidade de corrente a ser usado, através deles escolhe-se o número de passes necessários.

Após a deposição do revestimento desejado, padronizado pela tabela 1.4, obtemos uma camada fosca e porosa de estanho sobre o aço. Para dar uma aparência brilhante a tira de aço é aquecida à temperatura pouco superior à temperatura da

fusão do estanho ( $232^{\circ}\text{C}$ ) e rapidamente resfriada. Esta operação é conhecida como abrilhantamento por fusão. A estrutura resulta em grãos muito refinados além de proporcionar o aparecimento de uma camada de liga Fe-Sn, que melhora a resistência à corrosão e a aderência do revestimento.

Para evitar o descoramento e problemas de aderência de vernizes e tintas litográficas a superfície estanhada recebe um tratamento de passivação em soluções crômicas. O tratamento SN1 de uso geral visa depositar 4 a  $7\text{ mg/m}^2$  de cromo utilizando eletrólito de bicromato de sódio com teor de cromo na faixa de 23-31 g/l, pH de 4,5 e temperatura de  $46-52^{\circ}\text{C}$ . São utilizados anodos de aço baixo carbono e uma densidade de carga de  $3,2\text{ C/dm}^2$ . A passivação SN2 destinada a embalagens de leite condensado, leite em pó e outros alimentos que podem produzir sulfetos funciona na mesma faixa de concentração de  $\text{Cr}^{6+}$ , mesmo pH, temperatura de  $80-90^{\circ}\text{C}$  sendo indicada para um revestimento de  $15\text{ mg/m}^2$  de cromo.

Como etapa final a tira recebe  $5-10\text{ mg/m}^2$  de dioctil sebacato aplicado eletrotaticamente. Este composto atua como lubrificante para minimizar danos por abrasão, facilitar o manuseio e as operações de fabricação de embalagens. Esta operação final é conhecida como oleamento.

#### 1.5. JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

Desde o início do século XX a massa do revestimento de estanho nas folhas de Flandres tem sofrido um sensível decréscimo, como pode ser observado no gráfico da figura 1.3<sup>(15)</sup>. No final dos anos 60 o revestimento mais leve utilizado era de  $2,8\text{ g/m}^2$  por face. Desde então revestimentos mais leves, como  $0,5\text{ g/m}^2$  ou menos, têm aparecido no mercado. Estas cha-

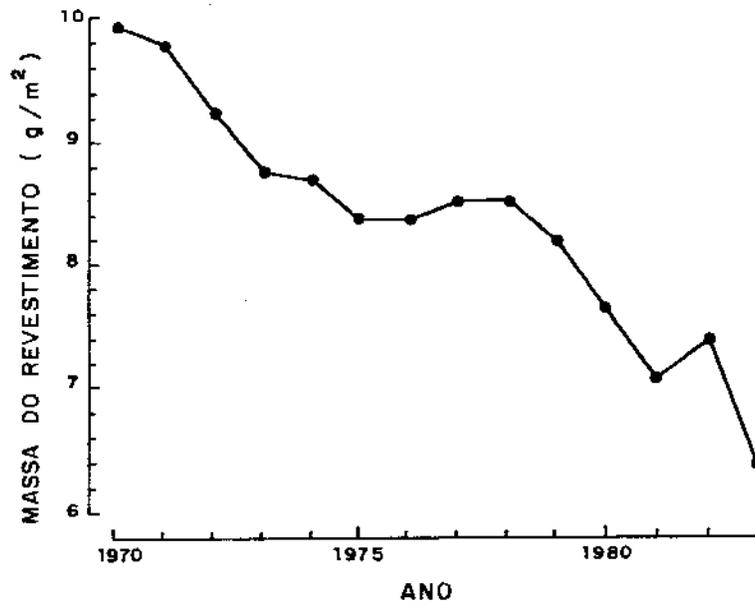


FIGURA 1.3 - TENDÊNCIA DE REDUÇÃO DA MASSA MÉDIA DO REVESTIMENTO DE ESTANHO EM FOLHAS DE FLANDRES ATRAVÉS DOS ANOS. (15)

pas de baixo estanho ("Low Tin Steels" - LTS) são hoje uma realidade, no mercado internacional, diferindo entre si apenas por tratamentos especiais de passivação.

Um dos fatores que tem possibilitado a redução da quantidade de estanho é a nova técnica de soldagem de latas de alta velocidade, que envolve um entrelaçamento das partes soldando com eletrodos de cobre. Entre estes eletrodos circulares e a lata é acrescentado um fio de cobre que faz liga com o estanho. Esta técnica exige uma quantidade mínima de estanho livre quando comparado com o método tradicional. As indústrias de embalagem no Brasil começaram há pouco tempo instalar estas máquinas mais modernas fabricadas pela empresa suíça Saudronic, como fez há pouco a metalúrgica Matarazzo<sup>(16)</sup>.

Por outro lado outros fatores forçaram o desenvolvimento de folhas de Flandres mais competitivas no mercado. Os Estados Unidos utilizam hoje quase que totalmente embalagens de alumínio, que possuem excelente resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas na maior parte das vezes.

Hoje, a indústria moderna de embalagens de aço revestido opera numa escala de velocidade comparável à da produção das folhas de Flandres. Algumas linhas produzem até 600 latas por minuto. Nesta velocidade de produção pequenas economias, como redução de massa de estanho pode tornar o produto mais atraente.

Mas reduzir a massa de revestimento traz algumas implicações na resistência a corrosão das chapas fabricadas pelos métodos convencionais. Durante o abrilhantamento por fusão do revestimento forma-se uma camada de liga Fe-Sn que se constitui numa camada intermediária entre o estanho e o aço. Isto faz com que a massa de estanho diminua. A redução da quantidade de estanho livre pode não ser crítica para uma folha 25 onde a massa é reduzida, digamos de  $2,8 \text{ g/m}^2$  para  $2,0 \text{ g/m}^2$ . Mas quando consideramos uma chapa com revestimento

nominal de  $0,3 \text{ g/m}^2$  ou  $0,5 \text{ g/m}^2$  podemos não ter estanho livre para soldagem e resistência à corrosão. É necessário então introduzir uma modificação no processo de fabricação que permita garantir a redução do estanho sem prejuízo das proprieda - des das chapas estanhadas e sem a necessidade de modificações e investimentos nas atuais linhas de estanhamento instaladas no país. Ou seja, inibir a formação da camada de liga pode ser uma das maneiras indicadas.

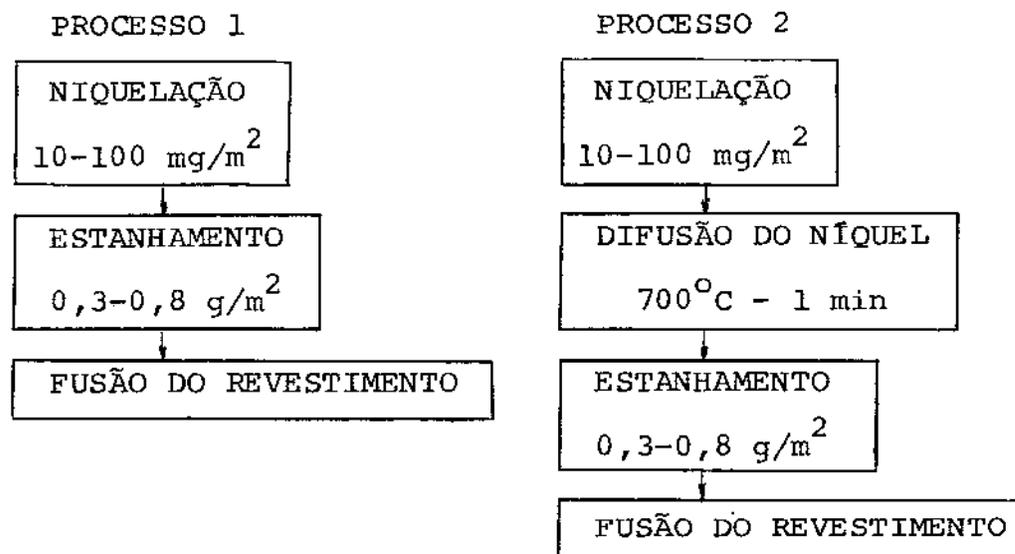
A inibição da camada de liga tem sido tentada através da interposição de uma camada de níquel entre o estanho e o substrato de aço. Uma das investigações foi feita depositando  $10-20 \text{ mg/m}^2$  de níquel,  $0,4-0,8 \text{ g/m}^2$  de estanho e  $5-20 \text{ mg/m}^2$  de cromo sobre aço<sup>(17)</sup>. Este trabalho mostra que a deposição de níquel sobre o estanho tem um efeito muito favorável na resistência à corrosão sem qualquer deterioração na soldabili - dade: a massa de estanho residual, após a cura do verniz (si - mulado), passa por um máximo quando o teor de níquel for de  $15 \text{ mg/m}^2$ . Este trabalho mostra também a formação de uma liga ternária de Fe-Ni-Sn após a cura do verniz. Apesar dos resul - tados interessantes, durante os ensaios o revestimento não foi abrihantado por fusão, o que pode ser uma restrição na apli - cação da chapa, tanto que a folha produzida neste trabalho é indicada pelos autores para embalagens de bebidas.

Outro trabalho<sup>(18)</sup> que se refere a inibição da camada e liga relata a deposição de níquel na faixa de  $40-100 \text{ mg/m}^2$  sob revestimento de  $0,5-0,8 \text{ g/m}^2$  de estanho. Neste caso o ní - quel foi depositado e difundido no aço durante o recozimento da chapa. A seguir o estanho foi depositado e refundido. Foi constatado uma redução na diferença de potencial entre o subs - trato e o revestimento devido a difusão do níquel, melhorando a resistência à corrosão do produto, sem prejuízo da soldabi - lidade, mostrando também que a maior quantidade de estanho li - vre ocorre entre  $40-100 \text{ mg/m}^2$  de níquel, sem especificar um valor ótimo nesta faixa.

Este trabalho será encaminhado nesta mesma direção, ou seja, interposição de níquel entre o estanho e o aço, com os objetivos expostos a seguir.

#### 1.6. OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho entraremos com duas modificações no processo de fabricação das folhas de Flandres:



No processo 1 a modificação introduz a niquelação imediatamente antes do estanhamento enquanto no processo 2 isto acontece antes do recozimento da chapa durante o qual ocorre a difusão do níquel.

Portanto temos como objetivos deste trabalho:

- diminuir a quantidade de estanho depositado e inibir a formação da liga ferro-estanho após a refusão do revestimento. Para isso, nos dois processos propostos, será introduzida a niquelação como etapa anterior à niquelação;

- determinar a quantidade ótima de níquel de maneira a obter o máximo de estanho livre e melhor resistência à corrosão;

- comparar os dois processos propostos com relação a eficiência em satisfazer os objetivos acima;

- caracterizar os produtos obtidos para identificar mudanças nas propriedades quando comparadas às chapas fabricadas pelo processo convencional.

Para tal usaremos a metodologia abaixo:

- estudo do processo de deposição de níquel a partir do eletrólito de Watts de maneira a estabelecer uma técnica que permita obter depósitos com  $10-100 \text{ mg/m}^2$ ;

- estudo do processo de deposição de estanho a partir do eletrólito utilizado no processo Ferrostan<sup>(14)</sup>, de modo a estabelecer uma técnica que permita depositar  $0,3-1,00 \text{ g/m}^2$ ;

- medida da quantidade de estanho livre por dissolução anódica;

- identificação das ligas formadas no novo produto conjugando técnicas de dissolução anódica, espectroscopia Auger e difração de raios-x;

- obtenção de curvas de polarização para determinar a corrente de corrosão do novo produto em meio apropriado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEDGES, Ernest S. (ed.), "Tin and Its Alloys", Edward Arnold Pub., London, first ed., 1960, p. 01.
2. SMITH, B.W., "Sixt Centuries of Copper", Hutchinson & Co., 1965, London.
3. BRESCIANI, E., "Seleção de Metais Não-Ferrosos", Ed. da UNICAMP, a ser editado.
4. DEAN, R.R., THWAITES, C.J., Journal of Metals, p. 42, August, 1987.
5. Tin International, p. 42, June 1988.
6. CHAPMAN, A.H., HAMASHIRE, N.B., MAYKUTH, D.J., Plating and Surface Finishing, p. 40, vol. 70, December 1983.
7. ROSAS, W.R., "Produtos Siderúrgicos Planos Revestidos", palestra proferida no Curso "Siderurgia Para Não Siderurgistas", ABM, 26 a 30 de Outubro de 1987, RJ.
8. British Standards Specification, n. 1872
9. BRITTON, S.C., BRUGHT, K., Metallurgia, p. 163, vol. 56, 1957.
10. FONTANA, M.G., "Corrosion Engineering", McGraw Hill, p.31, 1978, London.
11. MANTELL, C.L., KING JR., W.G., Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, p. 435, 1927.
12. BERTAZZOLI, R., SANTOS, M.B., BRESCIANI, E., Anais do 6º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica, p. 381, São Paulo, 1988.
13. SILVA, P., Boletim da Associação Brasileira de Metais, p. 331, 1957.

14. Operating Manual for Electrotinning Line. United States Steel Corporation, p. 33, 1970.
15. LEMPEREUR, J., RENARD, L., Third International Tinplate Conference, p. 185, 1984, London, UK.
16. Folha de São Paulo (jornal diário) de 22/08/89.
17. MORIYAMA, H., et. al., Third International Tinplate Conference, p. 214, 1984, London, UK.
18. MOCHIZUKI, K., et. al., Third International Tinplate Conference, p. 227, 1984, London, UK.

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE DEPOSIÇÃO, DISSOLUÇÃO ANÓDICA E ENSAIO DE CORROSÃO.

### 2.1. INTRODUÇÃO

No decorrer deste trabalho foram utilizadas técnicas de deposição de metais e a sua dissolução através de voltametria de dissolução anódica e dissolução anódica galvanostática. O objetivo foi o de medir a quantidade dos metais depositados além de tentar identificar as ligas formadas após os tratamentos térmicos dos eletrodepósitos. Estas técnicas tem em comum determinadas relações de corrente potencial que são utilizadas como ferramenta de análise e interpretação dos processos. Como estas relações são derivadas da equação de Butler-Volmer, faremos a dedução desta para, a seguir, utilizá-la como ponto de partida para a interpretação teórica das técnicas de deposição e dissolução anódica.

As chapas estanhadas produzidas neste trabalho foram também caracterizadas considerando sua resistência à corrosão. Para isto a equação de Tafel foi deduzida a partir da equação de Butler-Volmer, onde se demonstrou que a extrapolação da região linear das curvas de polarização permitem obter a corrente de corrosão.

### 2.2. EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER

Vamos considerar a reação de eletrodo pela equação a seguir:



que traduz o equilíbrio entre as espécies oxidada (O) e 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 a 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  $\text{cm.s}^{-1}$

$i_c$  = corrente catódica em A

$n$  = elétrons por molécula ou átomo reduzido

$F$  = constante de Faraday em A.s

$A$  = área do eletrodo em  $\text{cm}^2$

$C(0,t)$  = concentração na superfície do eletrodo em  $\text{mol.cm}^{-3}$

Analogamente a reação inversa pode ser equacionada como:

$$v_i = k_i C_R(0,t) = \frac{i_a}{n.F.A} \quad (2.3)$$

onde  $i$  é a corrente anódica

A velocidade global de processo será:

$$v = v_d - v_i = k_d C_O(O,t) - k_i C_R(O,t) = \frac{i}{n.F.A} \quad (2.4)$$

e temos

$$i = i_c - i_a = n.F.A [k_d C_O(O,t) - k_i C_R(O,t)] \quad (2.5)$$

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  $\alpha$  = coeficiente de transferência (adimensional)

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

$E$  = fem da reação em V

$E'_o$  = potencial formal padrão de eletrodo em V

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

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

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

$T$  = temperatura absoluta em K

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

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

que é uma das formas da equação de Butler-Volmer<sup>(1)</sup> 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

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp [ n f (E_{eq} - E'_O) ] \quad (2.10)$$

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 seio do líquido, pode ser reescrita como:

$$E_{eq} = E'_O + \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (2.11)$$

onde  $C^*$  é a concentração no seio de líquido.

Quando a corrente catódica é igual à corrente anódica (corrente total nula) está é chamada de corrente de troca,  $i_O$ , que será:

$$i_O = n F A k_O C_O^* \exp[-\alpha n f (E_{eq} - E'_O)] \quad (2.12)$$

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

$$i_O = n F A k_O C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (2.13)$$

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

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_O(O,t) \exp[-\alpha n f (E - E'_O)]}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} - \frac{C_R(O,t) \exp[(1-\alpha) n f (E - E'_O)]}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} \quad (2.14)$$

ou

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_O(O,t)}{C_O^*} \exp[-\alpha n f (E - E'_O)] \left( \frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^\alpha - \frac{C_R(O,t)}{C_R^*} \exp[(1-\alpha) n f (E - E'_O)] \left( \frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-(1-\alpha)} \quad (2.15)$$

As razões  $(C_O^*/C_R^*)^\alpha$  e  $(C_O^*/C_R^*)^{-(1-\alpha)}$  são calculadas a partir das equações (2.10) e (2.13) e, por substituição em (2.15), obtemos

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

onde  $\eta = E - E'_O$  é chamado de sobrepotencial.

A equação (2.16) que é outra forma de equação de Butler-Volmer<sup>(1)</sup> também é conhecida como equação corrente/potencial. Observe que o primeiro termo é a componente catódica da corrente a qualquer potencial, enquanto o segundo dá a contribuição anódica. O comportamento desta equação é mostrado na figura 2.1. 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 de equação (2.16), mas para valores altos de  $\eta$  a corrente atinge um valor limite ( $i_L$ ). Neste ponto a reação de eletrodo atinge sua maior velocidade pos

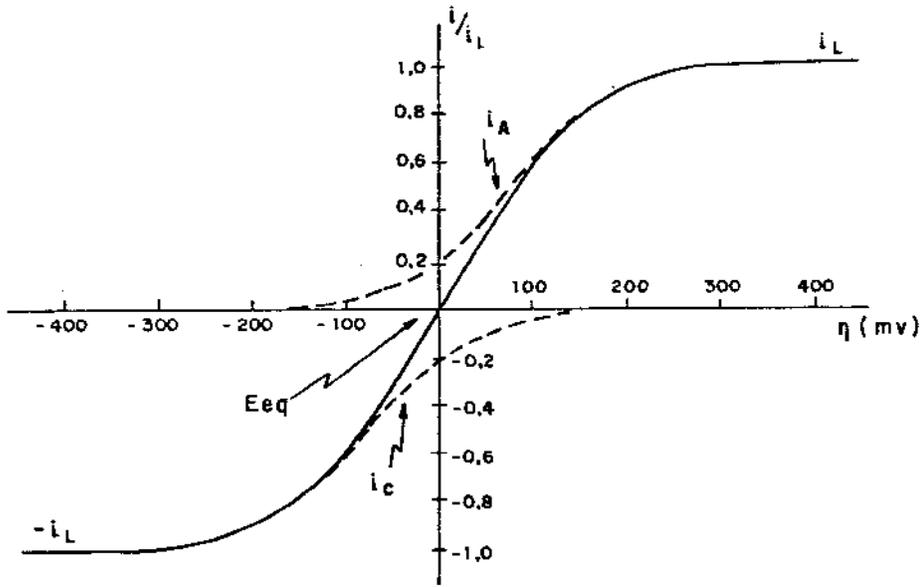


FIGURA 2.1 : CURVAS DE CORRENTE - POTENCIAL PARA UM SISTEMA

$O + ne \rightleftharpoons R$  COM  $\alpha = 0,5, n = 1, T = 298 K, i_{LC} = -i_{LA} = i_L$  e  $i_0/i_L = 0,2$ . (1)

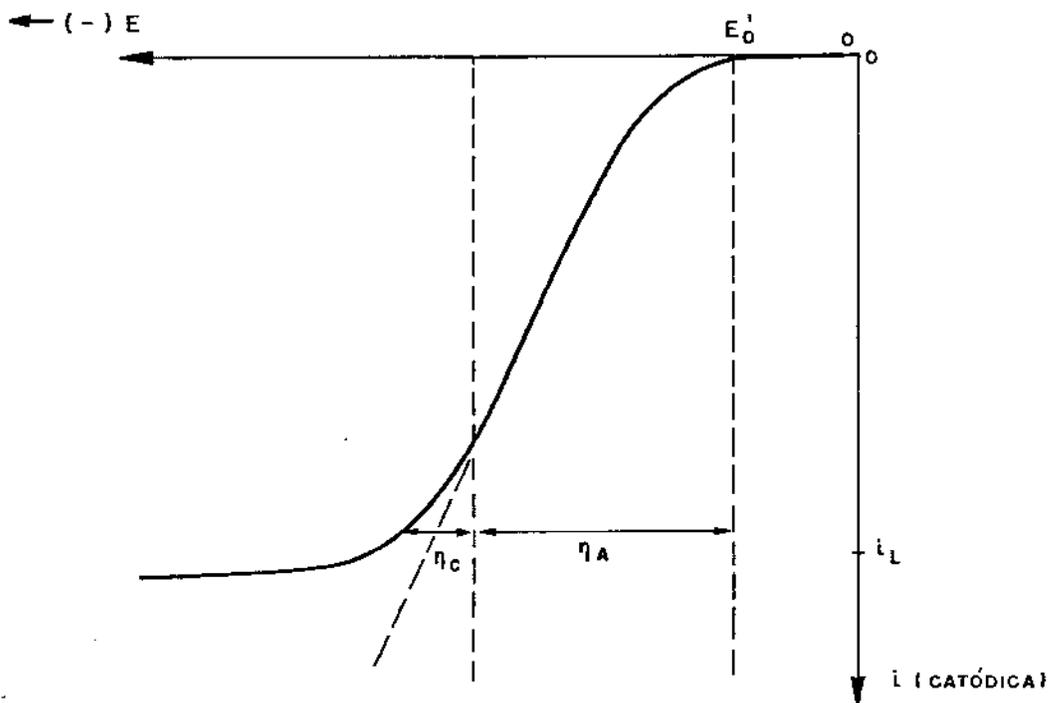


FIGURA 2.2 : CURVA CATÓDICA MOSTRANDO A REGIÃO DE SOBREPOTENCIAL DE ATIVAÇÃO E DE CONCENTRAÇÃO.

sível. 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 ( $\eta_A$ ), governada pela equação (2.16), para ser do tipo polarização por concentração ( $\eta_C$ ). A figura 2.2 mostra uma representação de  $\eta_A$  e  $\eta_C$ . 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.

### 2.3. VARREDURA DE POTENCIAL DURANTE A ELETRODEPOSIÇÃO 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 2.2. 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 ( $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ ). A principal reação concorrente a este processo será a redução do hidrogênio ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ). As duas curvas e a soma delas estão representadas na figura 2.3. Este processo ocorre da seguinte maneira:

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

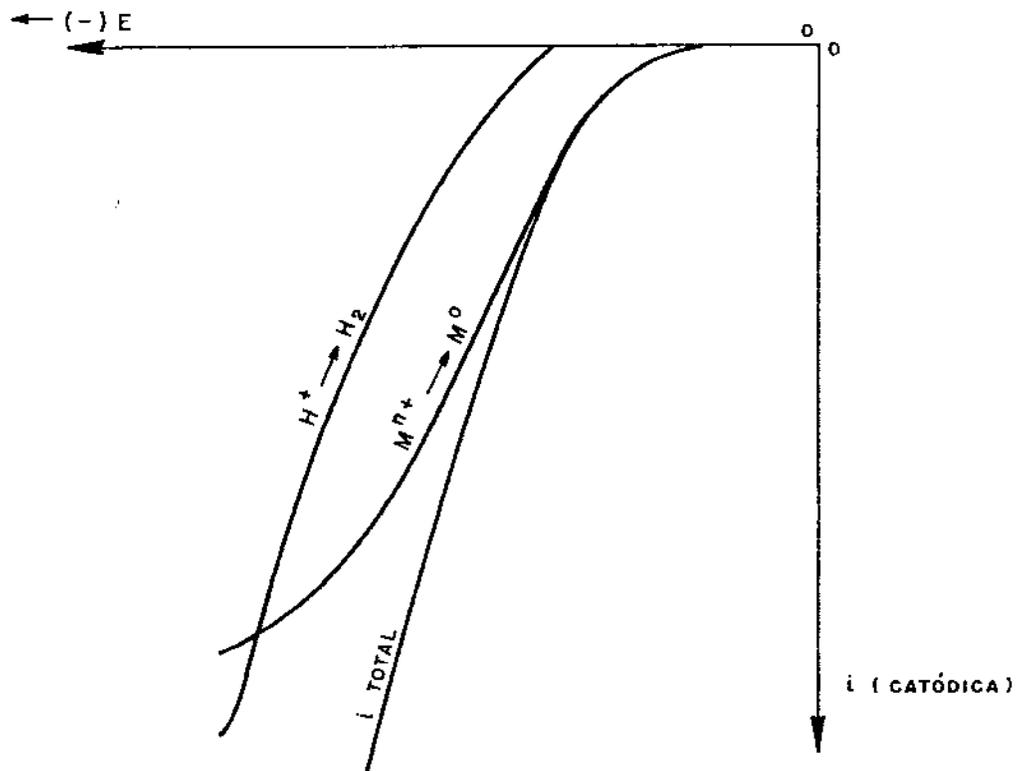


FIGURA 2.3 : CURVAS CATÓDICAS DAS PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NUM PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO.

- evolução do hidrogênio ( $2 \text{Hads} \rightarrow \text{H}_2$ ).

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 2.3. Em outros casos a redução do metal se dá em mais etapas como, por exemplo,  $\text{M}^{n+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{M}^{(n-z)+}$  e  $\text{M}^{(n-z)+} + (n-z)\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ . Neste caso teríamos duas curvas para a redução do metal.

#### 2.4. TÉCNICAS DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Na técnica de voltametria de dissolução anódica o revestimento eletrodepositado é redissolvido durante uma varredura de potencial na direção anódica. O voltamograma (gráfico de corrente em função do potencial) resultante desta varredura apresenta picos, sendo que o potencial relativo à corrente máxima do pico identifica um determinado íon metálico que se dissolve<sup>(2)</sup>. A técnica consiste em iniciar a varredura em potenciais mais negativos que o potencial de dissolução do elemento menos nobre da liga.

Para que se possa identificar os picos é necessário que os potenciais de dissolução dos metais e ligas tenham valores diferentes para que não haja sobreposição de picos<sup>(3)</sup>. 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 aparecimento de uma curva ascendente relativo à dissolução do substrato se não houver a passivação deste.

A técnica de dissolução anódica galvanostática consiste em aplicar uma corrente anódica constante e acompanhar a evolução do potencial com o tempo. Teoricamente o potencial per

manece constante durante a dissolução de um metal ou uma fase da liga, apresentando um patamar num gráfico de potencial em função do tempo. Para uma mesma corrente aplicada o potencial mudará quando esgotado um metal ou liga se iniciar a dissolução de outro. A dissolução inicia-se preferencialmente pelo menos nobre.

A altura de um pico na voltametria é proporcional à quantidade de metal dissolvido e a carga elétrica utilizada para a ionização do metal (área sob o pico) traduz a massa dissolvida do metal depositado. Na dissolução galvanostática o mesmo acontece. Cada patamar significa uma certa corrente aplicada num intervalo de tempo permitindo também o cálculo da carga transferida para a dissolução.

A seguir faremos a apresentação da formulação teórica que embasa essas técnicas iniciando pela equação de Butler-Volmer e suas variações que são utilizadas como ponto de partida para essa formulação.

#### 2.4.1. VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE UM METAL ELETRODEPOSITADO

Vamos considerar a eletrodeposição de um metal na superfície de um eletrodo sólido e inerte a partir de uma solução que contenha o íon do metal e um excesso do eletrólito su porte. O eletrodo está em repouso na solução onde as cargas são transportadas apenas por difusão (transporte por convecção desprezível) e as reduções e oxidações ocorrerão apenas na superfície do eletrodo. O problema será tratado unidimensionalmente. Nestas condições a voltametria obedece a equação (2.8) de Buttler-Volmer:

$$i = -nFAk_0 \left\{ a \exp [(1-\alpha)nf(E + vt - E'_0)] - C(O,t) \exp [-\alpha nf(E + vt - E'_0)] \right\} \quad (2.17)$$

escrita aqui substituindo a concentração da espécie reduzida ( $C_R$ ) pela atividade (a) do metal depositado<sup>(5)</sup>, e onde  $v$  é a velocidade de varredura e  $(E + vt)$  é o potencial aplicado no instante  $t$ <sup>(4)</sup>.

A atividade do depósito metálico (a), varia conforme a quantidade de metal sobre o eletrodo, sendo diretamente proporcional a esta para o caso de filmes finos e igual a atividade do próprio metal para depósitos espessos. A expressão empírica utilizada para o cálculo da atividade é<sup>(4)</sup>:

$$a = a_0 \left\{ 1 - \exp \left[ -\gamma \left( Q - \int_0^t i dt \right) \right] \right\} \quad (2.18)$$

onde  $a_0$  é a atividade do metal maciço em moles/cm<sup>3</sup>.

$\gamma$  constante de proporcionalidade em l/Coulomb

$Q$  carga originalmente depositada em Coulomb

A expressão  $(Q - \int_0^t i dt)$  é carga total presente no depósito no instante  $t$ , mostrando que a atividade do depósito varia durante o processo de dissolução.

Admitindo, como nas hipóteses iniciais, de transporte iônico apenas por difusão, a concentração de íons  $C(x,t)$  no eletrólito variam em função do tempo de dissolução e em função da distância da superfície do eletrodo de acordo com a segunda lei de Fick ou seja,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

Para resolver esta equação e determinar a concentração do metal em solução, ou seja, para calcular a quantidade de metal dissolvido temos que achar a sua condição de contorno. A relação entre a corrente e a concentração é definida como:

$$i = -nFA D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.20)$$

Substituindo (2.20) em (2.17) obtemos:

$$D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = k_o \left\{ a \exp[(1-\alpha) nf(E+vt - E'_o)] - C(o,t) \exp[-\alpha nf(E+vt - E'_o)] \right\} \quad (2.21)$$

que é na verdade a expressão do fluxo iônico,  $-J(x,t)$ , definido pela primeira lei de Fick. Esta expressão (2.21) é a condição de contorno que, aplicada à expressão (2.19), fornece a expressão que relaciona a corrente e potencial durante a voltametria de dissolução anódica.

Mas quando a velocidade de redução do metal sobre o eletrodo é suficientemente baixa em comparação com a velocidade de oxidação o processo será considerado irreversível. Esta condição será preenchida quando a polarização anódica for alta, ou a velocidade de remoção dos produtos ionização da superfície de eletrodo for alta em comparação com a velocidade de ionização<sup>(5)</sup>. Neste caso será necessário resolver a equação diferencial (2.19) usando a equação (2.21) como condição de contorno, pois o segundo termo à direita da equação (2.17) torna-se desprezível. Considerando este fato e usando a equação (2.18) obtemos:

$$i = -nFAk_o \left\{ a_o [1 - \exp(-\gamma Q + \gamma \int_0^t i dt)] \exp[(1-\alpha) nf(E+vt - E'_o)] \right\} \quad (2.22)$$

Brainina (5) resolve esta equação procedendo mudanças de variáveis e a algumas simplificações para obter:

$$i = \frac{nFAk_o a_o (e^{\gamma Q} - 1) \exp\left[\frac{Ak_o a_o RT}{\beta v} - \frac{\beta nF}{RT} (E - E'_o)\right] \exp\left[\frac{\beta nF}{RT} (E+vt - E'_o)\right]}{(e^{\gamma Q} - 1) \exp\left[\frac{Ak_o a_o RT}{\beta v} - \frac{\beta nF}{RT} (E - E'_o)\right] + \exp\left[\frac{Ak_o a_o RT}{\beta v} - \frac{\beta nF}{RT} (E+vt - E'_o)\right]} \quad (2.23)$$

onde  $\beta = 1 - \alpha$ .

A figura 2.4 mostra uma curva de dissolução voltamétrica calculada a partir da equação (2.23), considerando que<sup>(6)</sup>

$$Q = \frac{(nF)^2 A D C_0 vt}{RT\delta}$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial dos íons em solução que serão depositados para a seguir serem dissolvidos, e  $\delta$  a espessura da camada de difusão na superfície do eletrodo. Foram usados nesta ilustração os seguintes valores:

$$k_0 = 10^{-8} \text{ cm/s}, \quad \beta = 0,5, \quad C_0 = 0,15 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3,$$

$$\alpha = 10^4 \text{ Coulomb/s}, \quad A = 0,02 \text{ cm}^2, \quad V = 0,1 \text{ v/s},$$

$$a_0 = 1 \text{ mol/cm}^3, \quad D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \delta_1 = 10^{-3} \text{ cm} \quad e$$

$$\frac{nF}{RT} vt = 100s.$$

Já podemos observar que a curva da figura 2.4 apresenta um pico pronunciado que caracteriza o comportamento da relação corrente/potencial durante a dissolução anódica com varredura de potencial. Tendo uma curva experimental deste tipo é possível determinar, através do cálculo da carga  $Q$ , o quanto de metal havia depositado num eletrodo antes da dissolução ou a concentração de metal ( $C_0$ ) presente inicialmente na solução, que foi depositado e a seguir dissolvido. Neste sentido a voltametria de dissolução anódica mostra-se uma ferramenta útil nas determinações quantitativas de baixas concentrações metálicas presentes numa solução aquosa.

Como a curva da figura 2.4 mostra um máximo de corrente é possível estabelecer uma expressão que relacione diretamente a corrente máxima ( $i_m$ ) com a carga ( $Q$ ) dissolvida. Mas a

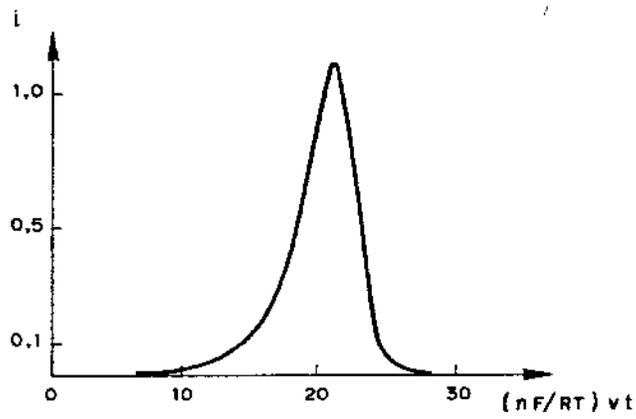


FIGURA 2.4 : CURVA DE POLARIZAÇÃO OBTIDA A PARTIR DA EQUAÇÃO ( 2.23 )  
MOSTRANDO EM PICO OBTIDO PELA DISSOLUÇÃO DE UM METAL  
ELETRODEPOSITADO. (5)

maximização da função representada pela equação (2.23) não pode ser obtida analiticamente. Mas é possível fazer algumas simplificações considerando dois casos distintos onde  $\gamma Q \ll 1$  para filmes finos e  $\gamma Q \gg 1$  para filmes espessos.

Se assumirmos a condição de  $\gamma Q \ll 1$  a equação (2.23) transforma-se em<sup>(5)</sup>:

$$\frac{i}{nFAk_o a_o} = \gamma Q \exp \left[ \beta \frac{nF}{RT} (E + vt - E'_o) \right] \exp \left[ \frac{Ak_o a_o RT}{\beta v} \frac{e^{\beta \frac{nF}{RT} (E - E'_o)}}{(1 - e^{\beta \frac{nF}{RT} vt})} \right] \quad (2.24)$$

que permite a obtenção da seguinte expressão para o valor da corrente de pico:

$$i_m = \frac{nF}{RT} \beta Qv \exp \left[ \frac{Ak_o a_o RT}{\beta v} e^{\beta \frac{nF}{RT} (E_p - E'_o)} - 1 \right] \quad (2.25)$$

onde  $E_p$  é o potencial do pico correspondente ao máximo de corrente.

Por outro lado quando  $\gamma Q \gg 1$ ,  $(e^{\gamma Q} - 1)$  pode ser aproximado para  $e^{\gamma Q}$  o que faz com que (2.23) fique igual a<sup>(2)</sup>:

(2.26)

$$\frac{i}{nFAk_o a_o} = \frac{\exp \left[ \beta \frac{nF}{RT} (E + vt - E'_o) \right]}{1 + e^{\gamma Q} \exp \left[ \frac{Ak_o a_o RT}{\beta v} (e^{\beta \frac{nF}{RT} (E + vt - E'_o)} - e^{\beta \frac{nF}{RT} (E - E'_o)}) \right]}$$

A expressão para  $i_m$  obtida desta equação é<sup>(5)</sup>:

$$i_m = -0,93 \frac{nF}{RT} \beta v Q' + 0,835 \frac{nF}{RT} Q \quad (2.27)$$

onde  $Q'$  é a intersecção entre a extensão da porção linear da curva  $i \times Q$  com o eixo das abscissas.

A partir desta equação podemos observar que no caso de filmes finos o valor de  $i_m$  é diretamente proporcional a quantidade de metal sobre o eletrodo ou a concentração do metal na solução. Em ambos os casos a principal característica é a linearidade entre  $i_m$  e  $Q$ . Deve-se lembrar que estas aproximações para a obtenção das equações (2.25) e (2.27) são válidas para processos considerados irreversíveis.

Na voltametria de dissolução o potencial correspondente à corrente máxima (potencial de pico) é deslocado para potenciais mais nobres com o aumento da velocidade. Tanto para processos reversíveis ou irreversíveis há uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade de varredura<sup>(5)</sup>, para reações onde o parâmetro cinético  $k_s \geq 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ , que significa um valor alto e é relativo a reações rápidas que ocorrem em um estágio.

Das relações matemáticas vistas até agora podemos concluir que a voltametria de dissolução anódica é útil na determinação de pequenas quantidades de metais em solução ou depositados sobre eletrodos, e também na determinação dos parâmetros cinéticos  $k_0$  e  $\alpha$  das reações eletroquímicas<sup>(7)</sup>.

#### 2.4.2. VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE LIGAS ELETRODEPOSITADAS

Durante a voltametria de dissolução anódica de ligas eletrodepositadas ou fundidas o voltamograma obtido apresenta vários picos que são características dos elementos presentes ou da sua estrutura de fases. O objetivo agora é a identificação de equações de corrente/potencial, como a equação (2.23) para um metal, que contemplem a dissolução de uma liga binária.

Steigerwald e Greene<sup>(8)</sup> propuseram um método empírico para o cálculo das curvas de corrente/potencial, durante a dissolução de uma liga com varredura de potencial anódico, usando curvas de polarização individuais dos componentes da liga. Neste caso podemos fazer algumas observações com relação ao método. A curva de polarização anódica não é necessariamente a soma algébrica das curvas obtidas individualmente. Além disso o método não considera que a atividade dos componentes da liga mudam durante a dissolução.

Com estas observações Swathirajan<sup>(9)</sup> considera que quando um filme de liga é polarizado anodicamente, seus componentes se dissolverão a vários potenciais, dependendo das suas propriedades de equilíbrio e constantes cinéticas. Quando a atividade de um componente se reduz a zero, a corrente de dissolução cairá e será produzido um pico. A corrente  $i$  devido a dissolução da liga é a soma das correntes de dissolução dos "i" componentes das "j" fases, e sua relação com o potencial aplicado pode ser expresso através de uma modificação da equação de Butler-Volmer (equação 2.16):

$$i_{ij} = i_{oij} \left\{ \frac{a_{ij}}{a_i^*} \exp[(1-\alpha_{ij})nf(E+vt-E'_{oij})] - \frac{C_{ij}}{C_i^*} \exp[(-\alpha_{ij}nf)(E+vt-E'_{oij})] \right\} \quad (2.28)$$

e a corrente total será uma somatória destas correntes parciais

$$i = \sum_j \sum_i A_{ij} i_{ij} \quad (2.29)$$

onde:  $i_{ij}$  = corrente de dissolução do elemento  $i$  da fase  $j$   
 $a_{ij}$  = atividade do elemento  $i$  da fase  $j$   
 $a_i^*$  = atividade do elemento  $i$  na solução  
 $\alpha_{ij}$  = coeficiente de transferência de carga do elemento  $i$  na fase  $j$

$E'_{oij}$  = potencial formal de repouso do elemento  $i$  na fase  $j$

$C_{ij}$  = concentração do elemento  $i$  na fase  $j$

$A_{ij}$  = fração de área ocupada pelo elemento  $i$  na fase  $j$

O primeiro termo da equação (2.28) representa a corrente de dissolução e o segundo a corrente de deposição. Swathirajan considera também que:

$$\frac{a_{ij}}{a_i^*} = 1 - \exp \left[ -\gamma (Q_i - \int_0^t i dt) \right] \quad (2.30)$$

Mas a relação corrente/potencial durante a dissolução anódica depende do tipo de liga. Para as ligas eutéticas Swathirajan considera que não há interação entre os elementos que compõem a liga, o potencial de equilíbrio dos componentes é igual ao desses elementos puros, e a área ocupada por cada elemento é calculada a partir da composição da liga, ou seja,

$$E'_{oij} = E'_{oi} \quad (2.31)$$

e

$$A_{ij} = r A \frac{V_i}{V_T} = \frac{r A Q_i M_i / n_i F \rho_i}{\sum_i Q_i M_i / n_i F \rho_i} \quad (2.32)$$

sendo  $r$  o fator de rugosidade do substrato  $V_i$  o volume ocupado pelo componente  $i$ ,  $V_T$  o volume total do depósito,  $M_i$  o peso molecular e  $\rho_i$  a densidade do componente  $i$ .

Para um composto intermetálico, com uma única fase metalográfica, o deslocamento do potencial de equilíbrio para valores mais positivos é calculado usando a energia da liga,  $\Delta G_{ij}$  da seguinte forma:

$$E'_{oij} = E'_{oi} - \frac{\Delta G_{ij}}{n_i F} \quad (2.33)$$

e a corrente de dissolução anódica é dada por:

$$i_i = RS \sum_j i_{oij} \left| \left\{ 1 - \exp[-\gamma_j (Q_j - \int_0^t i_j dt)] \right\} \exp \left[ \alpha_{ij} \frac{n_i F}{RT} (E + vt - E'_{oi}) - \frac{\Delta G_{ij}}{n_i F} \right] - \frac{C_i}{C_i^*} \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha_{ij}) n_i F}{RT} (E + vt - E'_{oi} - \frac{\Delta G_{ij}}{n_i F}) \right] \right| \quad (2.34)$$

No caso da liga ser uma solução sólida, durante a dissolução anódica existe uma série contínua de estados de equilíbrio para as diferentes composições da liga. Cada composição superficial apresenta um potencial de equilíbrio. Portanto a relação corrente/potencial deve completar uma corrente no potencial de equilíbrio baseado na fração molar superficial. Então teremos:

$$i = i_{dis B} + n_A F a_{O_A}^* (1 - e^{-\gamma Q_i}) \exp \left[ \frac{\alpha_A n_A F}{RT} (E_1 - E'_{OA} + vt) \right] \cdot \exp[(1 - \beta) g X_A] - n_A F a_A k_{O_A} \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha_A) n_A F}{RT} (E - E'_{OA} + vt) \right] \cdot \exp[-\beta g X_A] \quad (2.35)$$

onde  $i_{dis B}$  = corrente de dissolução do elemento  $\beta$  na liga

$a_A^*$  = atividade do elemento A na solução

$X_A$  = fração molar do elemento A na superfície do eletrodo

$a_A$  = atividade do elemento a no eletrodo

$\beta$  = coeficiente de interação para a solução sólida

$g$  = parâmetro de interação que determina a variação da função trabalho do elétron da solução sólida.

A equação (2.35) foi calculada baseada numa solução sólida AB onde A é o metal menos nobre que dissolve a potenciais mais negativos.

As equações (2.29) para uma liga eutética, (2.34) para intermetálicas e (2.35) para solução sólida foram utilizadas para produzir as curvas teóricas da figura 2.5<sup>(9)</sup> onde foi considerada uma liga AB (60% A, 40% B),  $v = 1,5 \text{ mV/s}$ ,  $Q_A = 270 \text{ mC}$  e  $Q_B = 180 \text{ mC}$ . Na curva 1 (liga eutética) foi utilizado  $A_A = 0,846 \text{ cm}^2$ ;  $A_B = 0,404 \text{ cm}^2$ ;  $E'_{OA} = -1,0V$ ;  $E'_{OB} = 0,5V$ ;  $a_A^* = 0,126$ ;  $a_B^* = 0,086$ ;  $\gamma = 0,5$ ;  $i_{OA} = 1,4 \text{ mA/cm}^2$  e  $i_{OB} = 0,6 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\alpha_A = 0,28$  e  $\alpha_B = 0,4$ . Para a curva 2,  $A = 1,25 \text{ cm}^2$ ;  $E_A = 0,90V$ ;  $\alpha = 0,5$  e para a curva 3  $k_O = 4,6 \cdot 10^{-6}$ ;  $E_A = 0,89V$ ;  $E_B = 0,53V$ ;  $\beta = 0,5$ ;  $\gamma_A = 10^{-3}$ ;  $a_A^* = 0,1M$ ;  $\gamma_B = 0,5$ .

#### 2.4.3. DISSOLUÇÃO ANÓDICA GALVANOSTÁTICA DE LIGAS

A equação geral para o potencial de dissolução  $E_{ij}$  do componente "i" da fase "j" a uma corrente alta o suficiente para tornar desprezível a redeposição é obtida a partir da equação (2.2) substituindo  $E + vt$  por  $E_{ij}$ <sup>(9)</sup>. Então:

$$E_{ij} = E'_{Oij} + \frac{RT}{\alpha_i n_i F} \ln \frac{i}{A_{ij} i_{Oij}} - \frac{RT}{\alpha_i n_i F} \ln \frac{a_{ij}}{a_i^*} \quad (2.36)$$

Para as ligas eutéticas e compostos intermetálicos a equação (2.36) pode ser utilizada considerando que  $E'_{Oij}$ ,  $A_{ij}$  e  $a_{ij}$  são dadas respectivamente pelas equações (2.33), (2.32) e (2.30). Nas ligas de solução sólida existe um novo equilíbrio a cada instante da dissolução. A fração molar do elemento i deve ser considerada pois o potencial varia com ela. Neste caso o potencial de dissolução vem dado por

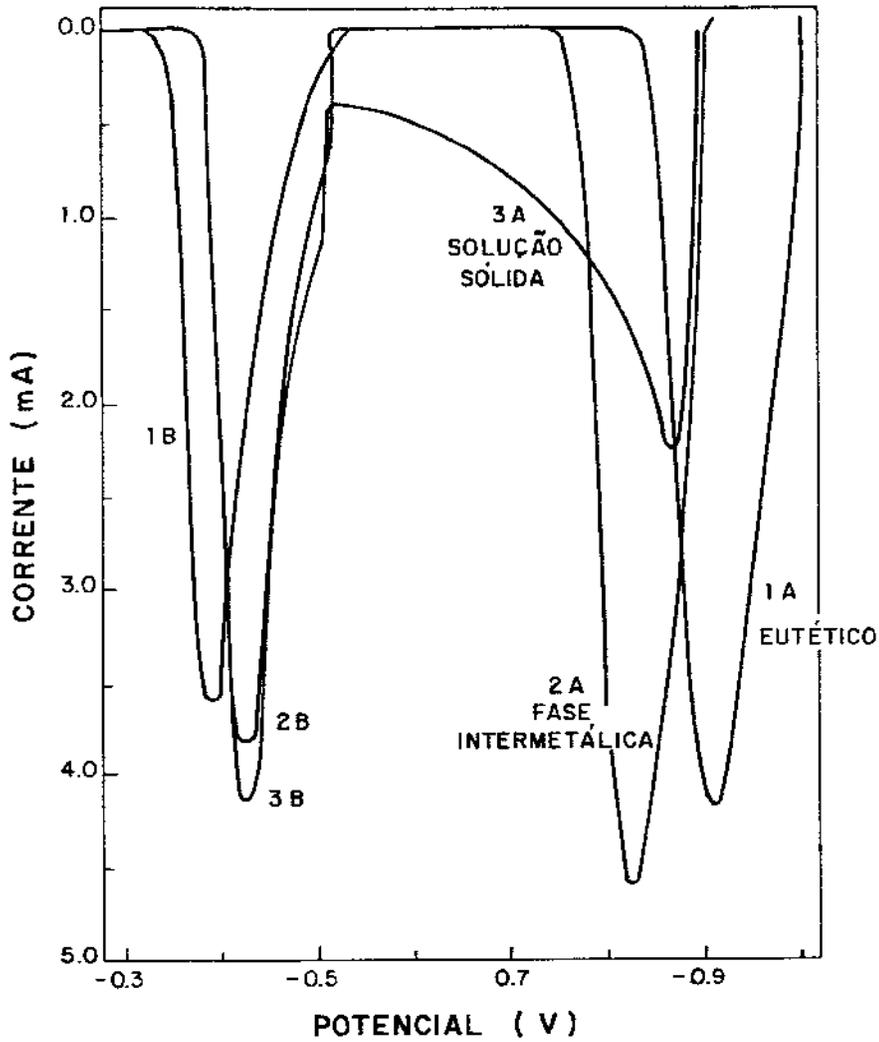


FIGURA 2.5 : CURVAS TEÓRICAS DE DISSOLUÇÃO POTENCIODINÂMICA DE LIGAS BINÁRIAS AB ( A - 40 B ).<sup>(9)</sup>

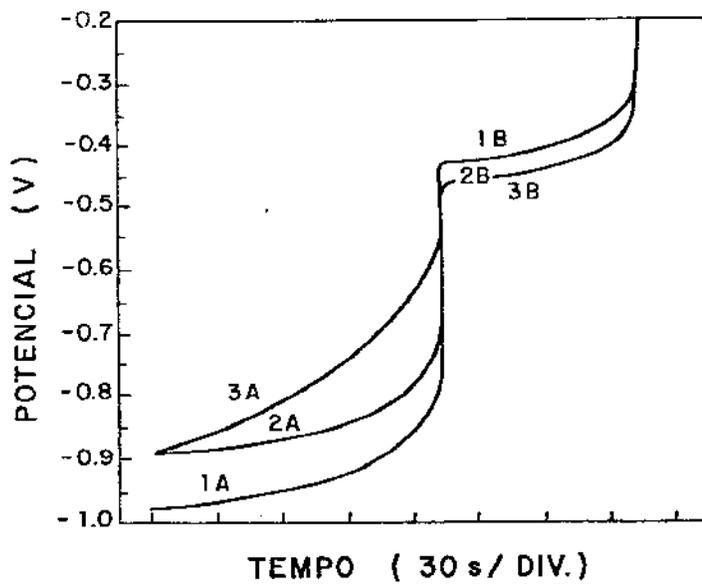


FIGURA 2.6 : CURVAS TEÓRICAS DE DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA DA LIGA BINÁRIA AB ( A - 40 B ).<sup>(9)</sup>

$$E_{ij} = E'_{oij} + \frac{RT}{n_i F} \ln a_i^* - \frac{RT}{\alpha_i n_i F} \ln \frac{i}{n_i F A_i k_{oi}} - \frac{RT}{\alpha_i n_i F} (1-\beta) g X_i +$$

$$+ \frac{RT}{\alpha_i n_i F} \ln (1 - e^{-\gamma_i Q_i}) \quad (2.37)$$

considerando que

$$X_A = \frac{Q_A - \int_0^t i dt}{Q_A + Q_B - \int_0^t i dt} \quad (2.38)$$

As equações (2.36) e (2.37) foram utilizadas para o cálculo das curvas da figura 2.6 utilizando os mesmos parâmetros cinéticos da figura 2.5. No caso eutético são obtidos dois patamares para a dissolução de uma liga binária como mostra a curva 1. No composto intermetálico (curva 2), o patamar do elemento menos nobre (elemento A) é mais positivo que o caso eutético. Na solução sólida (curva 3) os patamares são menos definidos pelo fato de estabelecer um novo equilíbrio a cada instante.

## 2.5. MEDIDA DA CORRENTE DE CORROSÃO

Vamos considerar a equação (2.16). Se a solução for bem agitada ou as correntes forem mantidas baixas o suficiente para que as concentrações superficiais não sejam significativamente diferentes das concentrações no seio da solução, então a equação (2.16) torna-se<sup>(1)</sup>

$$i = [i_o e^{\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}] \quad (2.39)$$

Para valores altos de sobrepotencial (positivo ou ne-

gativo) um dos dois termos entre colchetes da equação (2.39) torna-se desprezível. Por exemplo, a sobrepotenciais altamente negativos  $\exp(-\alpha n f \eta) \gg \exp[(1-\alpha) n f \eta]$  de modo que (2.39) torna-se

$$i = i_0 e^{-\alpha n f \eta} \quad (2.40)$$

ou

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (2.41)$$

A expressão (2.41) é conhecida como equação de Tafel que apresenta uma relação linear entre o sobrepotencial aplicado e a corrente durante uma polarização anódica ou catódica num meio qualquer.

As constantes de Tafel podem ser identificadas como

$$a = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \log i_0 = \frac{0,0591}{\alpha n} \log i_0 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (2.42)$$

$$b = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} = - \frac{0,0591}{\alpha n} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (2.43)$$

A equação de Tafel é válida quando, durante uma polarização catódica, a contribuição anódica para a corrente total não ultrapassa 1% e vice-versa. Neste caso teremos que ter

$$\frac{e^{(1-\alpha) n f \eta}}{e^{-\alpha n f \eta}} = e^{n f \eta} \leq 0,01 \quad (2.44)$$

o que implica que a  $25^\circ\text{C}$

$$|\eta| > \frac{0,118}{n} \text{ Volts} \quad (2.45)$$

o que significa que devemos esperar a linearidade prevista pe

la equação (2.41) para valores de sobrepotencial maiores que o estimado em (2.45).

Um gráfico de  $i$  em função de  $\eta$ , conforme a figura 2.7, é uma ferramenta importante na determinação da corrente de corrosão e outros parâmetros cinéticos. A inclinação da linha anódica é  $(1-\alpha)nF/2,3 RT$  e da catódica é  $-\alpha nF/2,3 RT$ . A extrapolação das porções lineares em direção ao eixo  $\log i$  fornece o valor de  $\log i_0$ . Para baixos sobrepotenciais não há linearidade entre  $\eta$  e  $\log i$ .

Num ensaio de medida da corrente de corrosão ( $i_0$ ) a polarização catódica é mais comum porque experimentalmente é mais fácil de obter. Vamos considerar a polarização catódica de um metal M imerso numa solução ácida e livre de oxigênio. Antes da aplicação da corrente catódica a tensão registrada entre o metal M e um eletrodo de referência é o potencial de equilíbrio ou potencial de corrosão. Ao aplicarmos a corrente catódica teremos um conjunto de pares tensão/corrente que permitirá a construção de um gráfico do tipo da figura 2.8<sup>(10)</sup>. Ao tornar a contribuição anódica ( $M \rightarrow M^+$ ) desprezível e satisfazermos a condição expressa por (2.45) teremos a região linear relativa à evolução de hidrogênio. Esta região extrapolada para o potencial de corrosão fornece a corrente de corrosão conforme a figura 2.8. Este valor pode ser utilizado como característica de uma material metálico imerso num determinado meio e usado para comparação com outros materiais ensaiados no mesmo meio. Aquele que apresentar a menor corrente de corrosão será o mais resistente naquele meio.

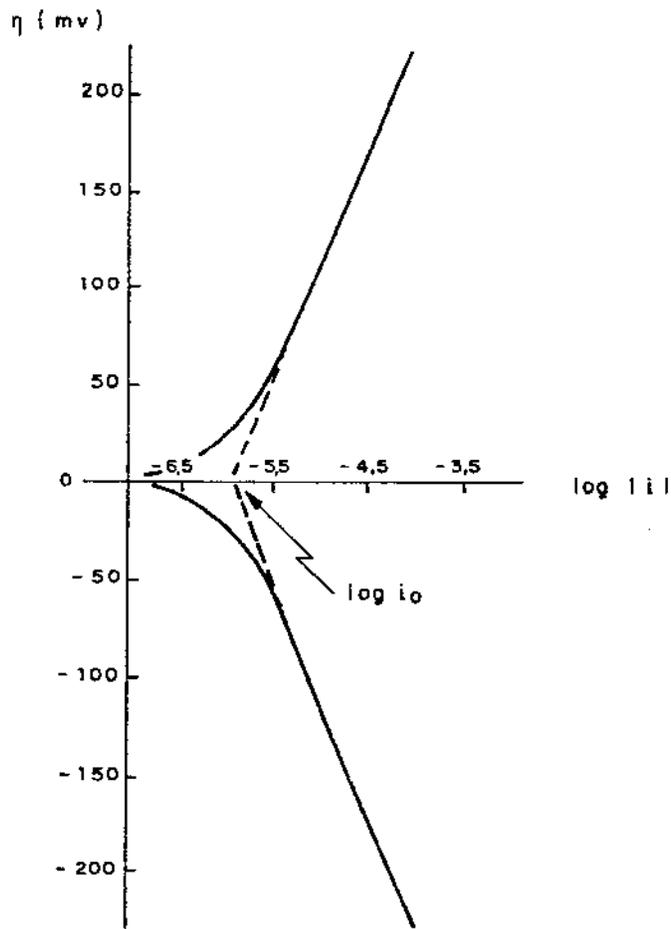


FIGURA 2.7 : GRÁFICO DA EQUAÇÃO DE TAFEL MOSTRANDO A POLARIZAÇÃO ANÓDICA E CATÓDICA PARA UM PROCESSO  $O + ne \rightleftharpoons R$ , COM  $n = 1$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $T = 25^\circ C$  E  $i_0 = 10^{-6} A/cm^2$  (1)

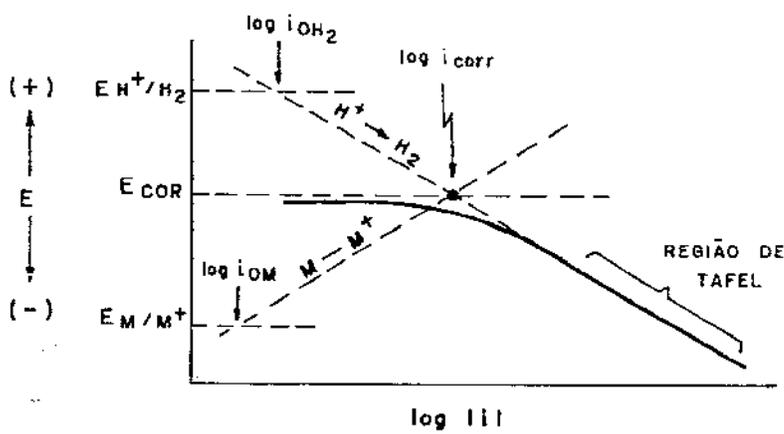


FIGURA 2.8 : CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA MOSTRANDO A REGIÃO DE TAFEL. (10)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARD, A.J., FAULKNER, L.R., "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", J. Wiley and Sons, NY, 1980.
2. ANDRADE JR., R., "Estudo da Voltametria de Dissolução Anódica Aplicada à Codepositos de NiZn", Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1989.
3. GORENSTEIN, A., "Contribuição ao Estudo de Eletrodepósito de Níquel Preto", Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1986.
4. BRAININA, Kh. Z., YARUNINA, G.V., Soviet Electrochemistry, vol. 2, nº 7, p. 781, 1966.
5. BRAININA, Kh.Z., Soviet Electrochemistry, vol. 2, nº 9, p. 1006, 1966.
6. BRAININA, Kh.Z., BELYAVSKAYA, V.B., Soviet Electrochemistry, vol. 2, nº 10, p. 1158, 1966.
7. BRAININA, Kh.Z., BELYAVSKAYA, V.B., Soviet Electrochemistry, vol. 3, nº 10, p. 1283, 1967.
8. STEIGERWALD, F.R., GREENE, N.D., J. Electrochemical Society, vol. 109, nº 11, p. 1026, 1962.
9. SWATHIRAJAN, S.J., Electrochemical Society, vol. 133, v. 4, p. 671, 1986.
10. FONTANA, M.G., "Corrosion Engineering", McGraw Hill, NY, 1978.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DA FOLHA DE FLANDRES  
COMERCIAL

3.1. INTRODUÇÃO

As chapas de aço estanhadas convencionais sofrem um processo de fusão e resfriamento rápido do eletrodepósito com o objetivo de torná-lo brilhante e reduzir a porosidade, conforme relatado no capítulo 1. A estrutura e a composição das ligas formadas dependem da temperatura na qual é realizado o tratamento térmico e tem influência direta na soldabilidade e resistência à corrosão da chapa. Estas ligas são compostos intermetálicos cuja estequiometria depende da temperatura do tratamento como se pode ver a seguir<sup>(1)</sup>:

|  |   |
|--|---|
| $\text{FeSn}_2$                                | abaixo de $496^\circ\text{C}$             |
| $\text{FeSn}$                                  | $496^\circ\text{C}$ a $620^\circ\text{C}$ |
| $\text{FeSn}, \text{Fe}_3\text{Sn}_2$          | $620^\circ\text{C}$ a $740^\circ\text{C}$ |
| $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$                       | $740^\circ\text{C}$ a $750^\circ\text{C}$ |
| $\text{Fe}_3\text{Sn}_2, \text{Fe}_3\text{Sn}$ | $750^\circ\text{C}$ a $830^\circ\text{C}$ |

Como o ponto de fusão do estanho é de  $232^\circ\text{C}$ , a temperatura do tratamento térmico deve ser suficiente para fundi-lo, de maneira que o composto intermetálico existente nas folhas de Flandres convencionais seja, provavelmente  $\text{FeSn}_2$  onde o teor de ferro é de aproximadamente 18% em massa.

Antes de qualquer intervenção no processo de produção de folhas de Flandres, como exposto nos objetivos deste trabalho, foi necessário caracterizar o produto convencional para determinar sua estrutura, composição e propriedades. Para is-

to foram utilizadas técnicas de dissolução anódica galvanostática e potenciadinâmica, difração de Raios-X, espectroscopia de elétrons Auger, além de polarizações catódicas para determinar a resistência à corrosão da chapa. Os procedimentos experimentais serão descritos a seguir.

### 3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a dissolução anódica galvanostática e potenciodinâmica foi utilizado um potenciostato FAC 200 A, gerador de varredura FAC, interface conversora analógico-digital e um microcomputador tipo PC. A célula eletroquímica foi composta em um bequer de 250 ml onde a amostra foi colocada juntamente com um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano em solução saturada de KCl. O eletrólito utilizado foi HCl a 100 ml/l mecanicamente agitado. A área de revestimento a ser dissolvida foi delimitada em  $1 \text{ cm}^2$  através de resina plástica. Todo o processo de dissolução anódica pode ser acompanhado "in situ" pois os valores de  $(ixE)$  das varreduras anódicas ou  $(Ext)$  do processo galvanostático foram transmitidos ao computador e registrados graficamente no monitor de vídeo, em tempo real.

O mesmo sistema foi utilizado durante as polarizações catódicas para a determinação da corrente de corrosão. A solução utilizada nestes ensaios foi composta de 15 g/l de cloreto de sódio e 15 g/l de ácido cítrico com pH final controlado em 3 e deaerada por borbulhamento de nitrogênio durante 20 minutos. Os pares de valores  $(ixE)$  foram determinados ponto a ponto com tempos de dois minutos entre cada medida.

Para a determinação da composição das camadas na direção perpendicular ao substrato utilizou-se a técnica da espec

troscopia Auger. Este método consiste em excitar a superfície da amostra com um feixe de elétrons energéticos (3 KeV) criando lacunas nos níveis do caroço do átomo, que são preenchidas por elétrons de níveis superiores. A diferença de energia liberada é utilizada para ejetar outro elétron para fora da superfície da amostra. Por exemplo, uma lacuna de nível L é preenchida por um elétron M. A diferença de energia entre os níveis L e M pode ser absorvida por outro elétron M que deixa a amostra. Estes elétrons Auger possuem baixa energia cinética e, em consequência, um livre caminho médio pequeno, garantindo uma análise apenas na superfície. Este processo é alternado com a erosão da amostra através de um feixe iônico de argônio, sendo possível atingir as várias camadas existentes sob o revestimento.

O levantamento dos perfis de concentração foi feito numa câmara de vácuo provida de um canhão de íons para a erosão da superfície e de um espectrômetro Auger que é composto de um canhão coaxial de elétrons e um analisador tipo CMA. A pressão de base nesta câmara foi de  $2 \cdot 10^{-10}$  torr e durante a erosão manteve-se em  $4 \cdot 10^{-5}$  torr de argônio de alta pureza. A densidade de corrente iônica foi de  $11 \text{ mA/cm}^2$  composta de íons de argônio ( $\text{Ar}^+$ ) com 3 KeV de energia. A composição de cada etapa foi calculada usando-se o método semi-quantitativo das sensibilidades relativas a partir da altura pico-a-pico da derivada das linhas LMM para o ferro e MNN para o estanho.

As estruturas cristalinas presentes nas folhas de Flândres foram identificadas através de difração de Raios-X. Nesta técnica um feixe de Raios-X incide sobre a amostra e é difratado pelos elétrons dos átomos do material sem mudança de comprimento de onda. No fenômeno da difração o comprimento de onda da radiação ( $\lambda$ ), seu ângulo de incidência ( $\theta$ ) e a distância entre os planos cristalográficos paralelos ( $d$ ) vem dada pela lei de Bragg como abaixo:

$$n\lambda = 2 \bar{d} \sin \theta, \quad \text{com } n \text{ inteiro}$$

A técnica consiste em incidir uma radiação monocromática sobre a amostra que está sujeita a uma varredura angular. Registra-se então a intensidade da radiação difratada em função de  $2\theta$ . A posição de um pico no eixo  $2\theta$  permite o cálculo de  $\bar{d}$  através da lei de Bragg.

A difração de Raios-X foi realizada em um gerador Phillips com difratômetro  $\theta$ - $2\theta$  utilizando a linha  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) como radiação incidente e varredura angular de  $1^\circ/\text{minuto}$ .

Todas as amostras utilizadas nesta primeira etapa de caracterização foram fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional em placas de 10 cm x 10 cm.

### 3.3. DISSOLUÇÃO ANÓDICA GALVANOSTÁTICA DAS FOLHAS DE FLANDRES

A caracterização preliminar das folhas de Flandres, foi iniciada através de dissolução anódica galvanostática de uma chapa com revestimento nominal de  $2,8 \text{ g/m}^2$ . A curva de potencial em função do tempo, para uma corrente constante de  $3 \text{ mA/cm}^2$ , é apresentada na figura 3.1. Se considerarmos, segundo discutido no capítulo 2, que o potencial se mantém aproximadamente constante durante a dissolução de uma fase ou elemento podemos atribuir à região A a dissolução de todo o estanho não ligado, à região B a dissolução da liga Fe-Sn e à região C o potencial de dissolução do substrato ferroso sob a corrente de  $3 \text{ mA/cm}^2$  (2).

A figura 3.2 representa o mesmo processo aplicado a uma chapa com revestimento nominal de  $1,12 \text{ g/m}^2$  que embora se

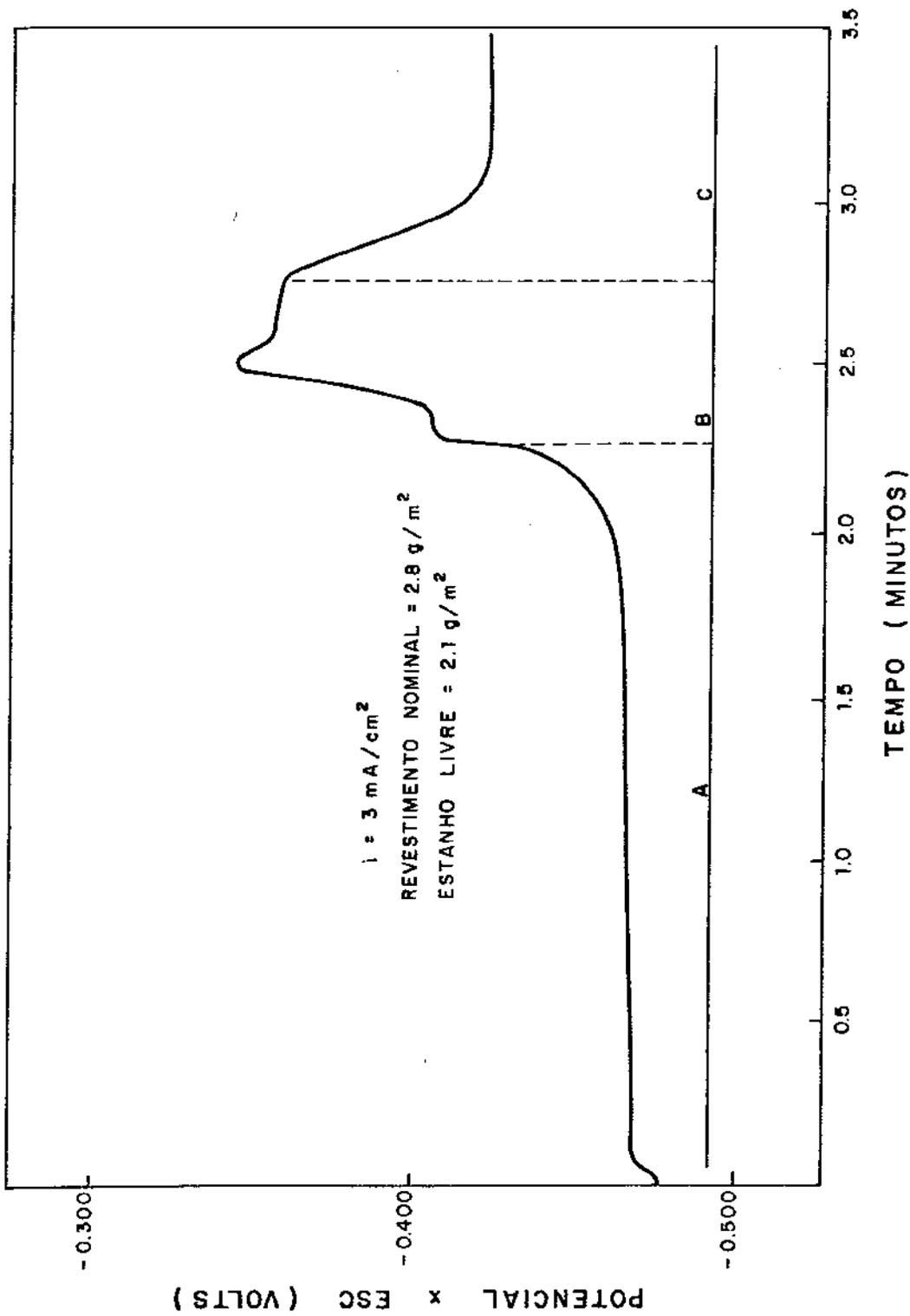


FIGURA 3.1 : POTENCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA GALVANOSTÁTICA DE UMA CHAPA E 26.

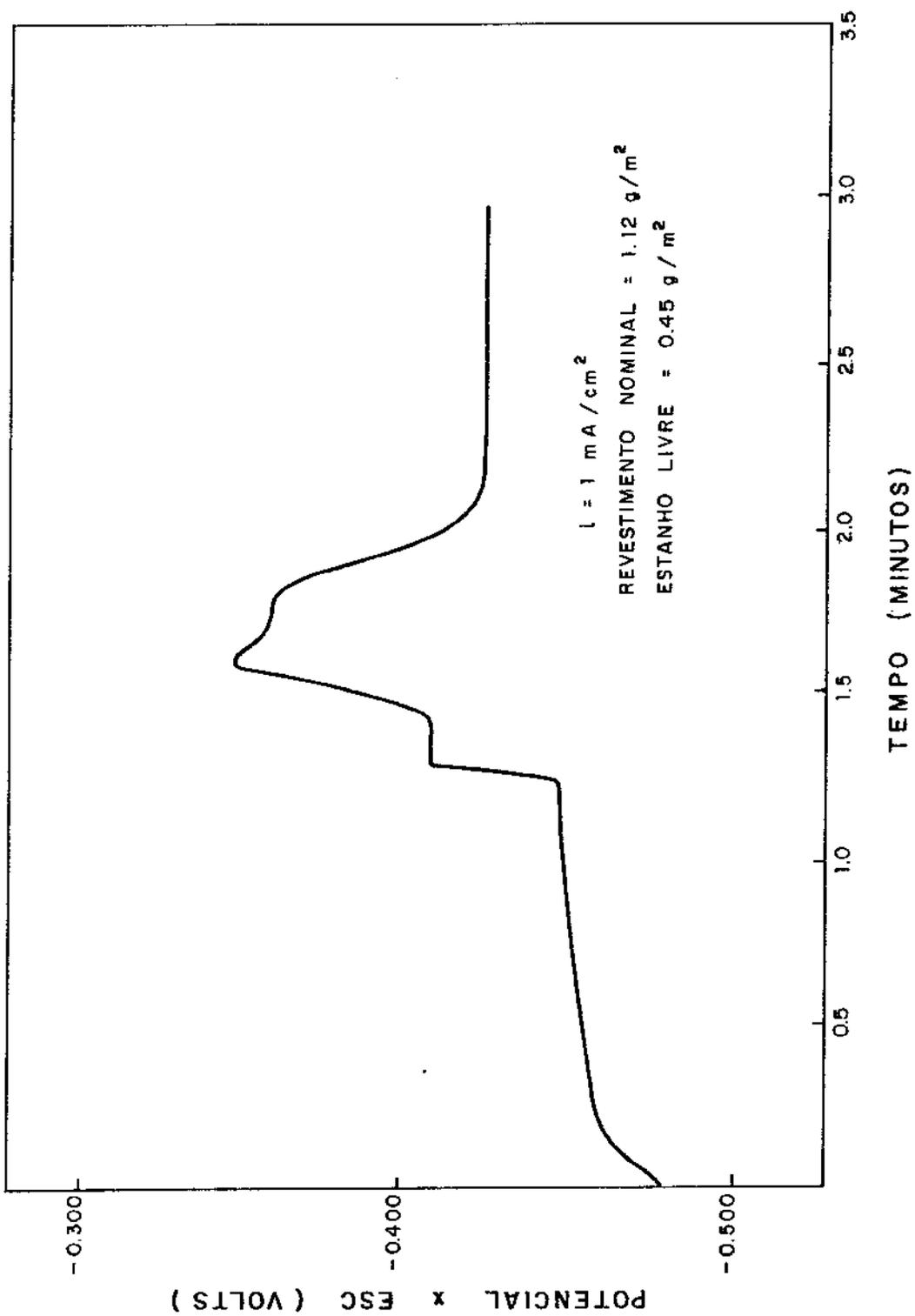


FIGURA 3.2 : POTENCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA GALVANOSTÁTICA DE UMA CHAPA E 10.

ja um revestimento de menor massa reproduz os mesmos patamares da figura 3.1. Se considerarmos que valores em torno de 1M na concentração de ácido clorídico na solução não altera os tempos de dissolução<sup>(3)</sup> e que o rendimento anódico desta solução é aproximadamente 100%<sup>(4,5)</sup> para dissolver estanho, é possível aplicar a corrente utilizada no processo e o tempo de dissolução (patamar A) na lei de Faraday e obter a massa de estanho não ligado. Sabendo-se que em meio ácido o estanho dissolve-se ou deposita-se de acordo com o equilíbrio  $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$  e que, por isso, seu equivalente eletroquímico é 59.35, o cálculo da massa de estanho livre forneceu os seguintes resultados:

| Revestimento nominal ( $\text{g/m}^2$ ) | Estanho livre ( $\text{g/m}^2$ ) |
|---|----------------------------------|
| 2,8                                     | 2,1                              |
| 1,12                                    | 0,45                             |

É interessante observar que no primeiro caso temos 25% do estanho ligado enquanto que no segundo, 60%, o que indica que para massas nominais menores provavelmente torne-se difícil obter algum estanho livre.

É possível calcular também que a quantidade de liga se for considerado que esta seja exclusivamente composta do intermetálico  $\text{Fe Sn}_2$  e que a carga utilizada na dissolução seja dividida de acordo com a relação estequiométrica do composto, ou seja, 2/3 da carga seja usada para dissolver o estanho da liga, conforme sugerido na literatura<sup>(3)</sup>.

Assumir que esta forma de cálculo da massa de liga seja válida significa aceitar "a priori" um mecanismo de dissolução, ou seja, uma fase intermetálica que se dissolve mantendo sua estequiometria. SWATHIRAJAN<sup>(7)</sup> afirma que, para ligas eletrodepositadas a dissolução seja preferencial iniciando pelo componente menos nobre da liga. Por outro lado, D'ALKAINE<sup>(8)</sup> propõe que a dissolução seja por fases e simultânea no caso de

haver mais fases. De qualquer forma estes estudos são aplicados a ligas eletrodepositadas. No nosso caso a camada de liga não tem esse caráter de eletrodépósito, visto que é formada a partir de um tratamento térmico do revestimento de estanho. Isto representa algumas dificuldades na tentativa de propor um mecanismo de dissolução. Por outro lado, PICKERING<sup>(9-13)</sup> relata várias situações para ligas fundidas onde: a) a dissolução preferencial pode ocorrer quando a diferença entre os potenciais de equilíbrio dos metais da liga na solução de dissolução seja muito maior que  $RT/F$ ; b) quando a liga é muito rica no metal nobre; c) quando a densidade de corrente é muito baixa. Mas também observa que em alguns casos a dissolução simultânea pode ocorrer. O processo seria precedido por uma pequena dissolução superficial (profundidade entre 50 a  $100^{\circ}A$ ) preferencial do elemento menos nobre da liga, provocando um enriquecimento na fração do elemento mais nobre. A partir daí teríamos a dissolução simultânea.

Esta discussão nos faz levantar algumas hipóteses para o pequeno patamar observado no início da região B da figura 3.1. Este poderia significar a dissolução inicial preferencial do ferro na liga ferro-estanho ou uma interrupção na ascendência do potencial devido a um aumento brusco da área anódica provocada pelo aparecimento de uma superfície porosa após a retirada do estanho livre.

A figura 3.3 mostra o espectro de difração de Raios-X de uma chapa do tipo E 25. Na parte (A) o espectro mostra os picos de estanho,  $Fe Sn_2$  e ferro do substrato. Isto significa que, de fato, a liga possui a fase  $Fe Sn_2$  como um dos componentes. Na parte (B) da figura 3.3 o espectro foi obtido a partir de uma chapa onde o estanho livre foi dissolvido galvanostaticamente até o início do pico superior da região B. Notamos aí a presença apenas de  $Fe Sn_2$  na camada de liga. Isto significa que o patamar superior da região B da figura 3.1 é

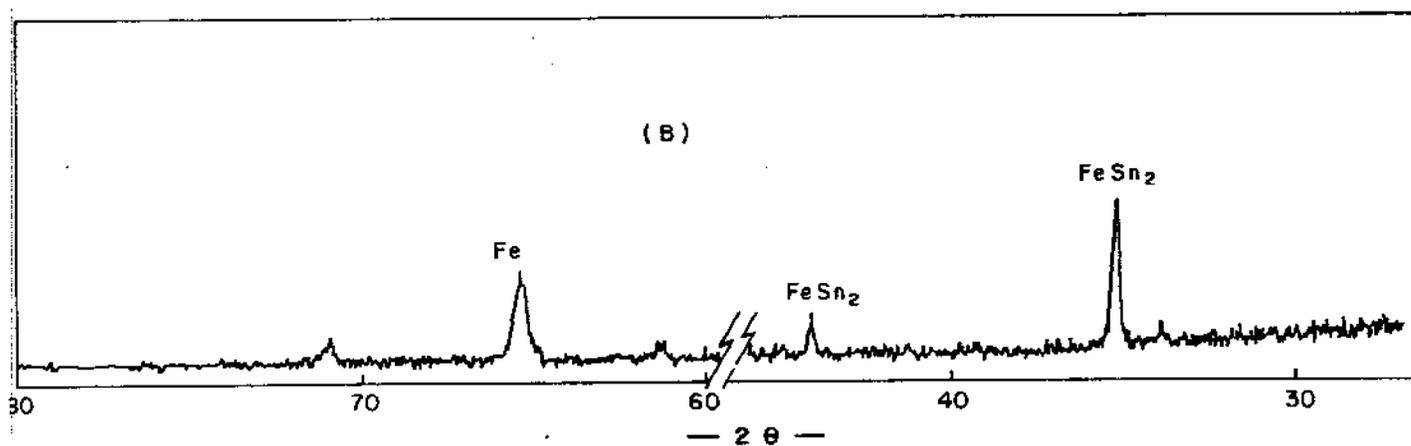
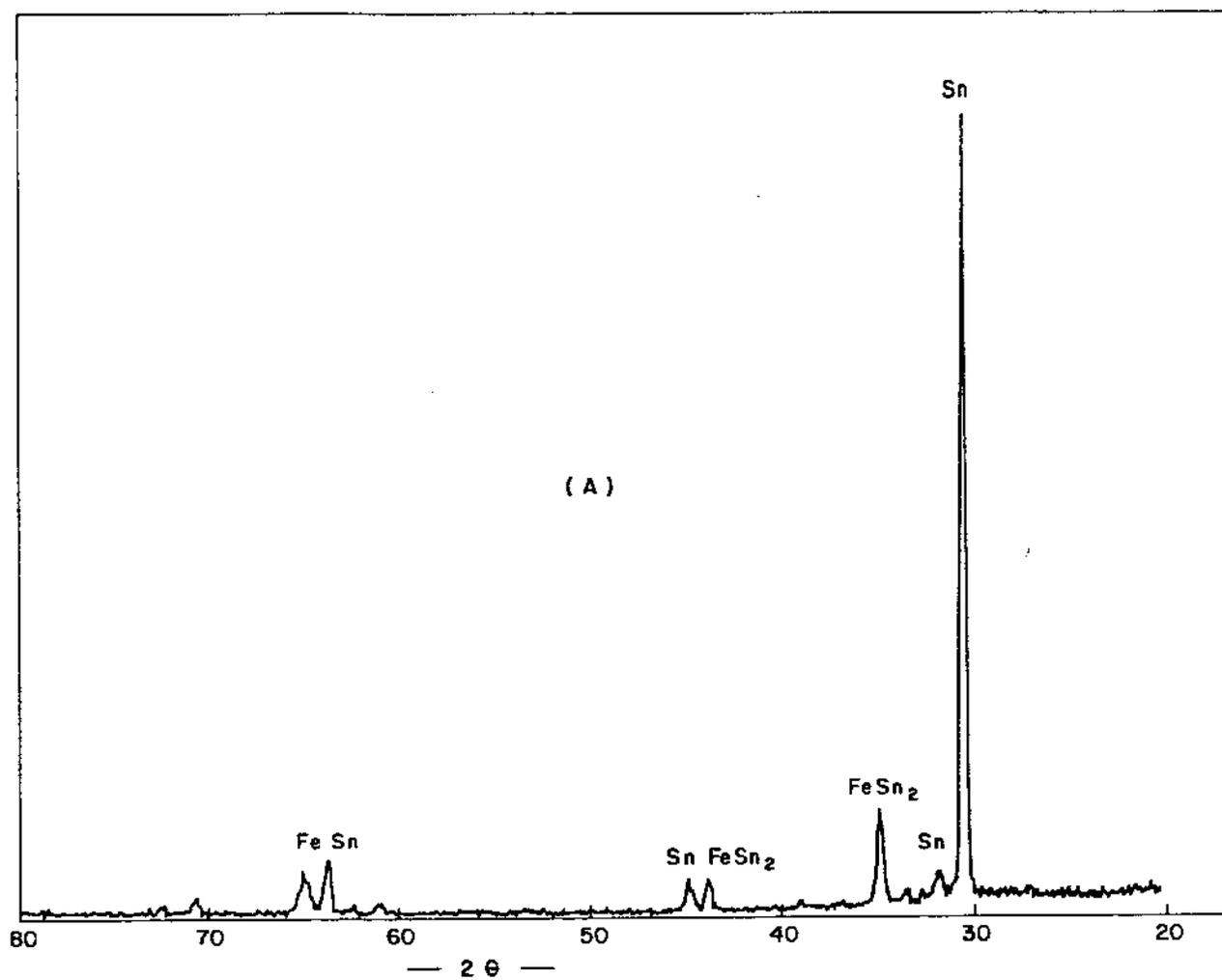


FIGURA 3.3 : ESPECTROS OBTIDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X EM :

(A) AMOSTRA DE FOLHAS DE FLANDRES COM  $2.8 \text{ g/m}^2$  E

(B) AMOSTRA DA MESMA CHAPA DECAPADA GALVANOSTATICAMENTE  
ATÉ O INÍCIO DA REGIÃO B DA FIGURA 3.1.

relativo à dissolução da liga  $\text{Fe Sn}_2$  que aparentemente dissolve-se como uma fase, e que o pequeno patamar no início da região B da mesma figura pode ser uma dissolução preferencial inicial do ferro ou a dissolução de uma camada porosa resultante da retirada do estanho livre.

Outra técnica foi utilizada para auxiliar a análise. O resultado da espectroscopia Auger pode ser observado na figura 3.4 onde podemos acompanhar os perfis de concentração do estanho e do ferro presentes na amostra. Alternando erosão e análise da superfície na direção perpendicular ao substrato observamos que a concentração de estanho diminui enquanto a de ferro aumenta. As duas linhas verticais tracejadas representam uma decisão arbitrária sobre os limites da camada de liga<sup>(14)</sup>. Foi considerado que a camada de liga se inicia a partir de um teor de 10% de ferro no estanho, terminando em 10% de estanho no ferro. Portanto, à esquerda da primeira linha tracejada, temos o estanho livre e após, a camada de liga. Logo após a primeira linha tracejada, em torno da concentração de 20% de ferro foi feita uma expansão das linhas de concentração mostradas no detalhe da figura 3.4<sup>(15)</sup>. Este detalhe também possui duas linhas verticais paralelas demarcando uma região onde as linhas de concentração dos dois metais tornam-se paralelas guardando uma proporção ou estequiometria definida entre si<sup>(16)</sup>. Ou seja, existe uma camada de um composto Fe-Sn, que nas proporções apresentadas (20% de Fe), caracteriza o intermetálico  $\text{Fe Sn}_2$ <sup>(15)</sup>. A partir daí as linhas de concentração evoluem para uma liga Fe-Sn com teores decrescentes deste último.

As técnicas de dissolução anódica e difração de Raios-X demonstram que as folhas de Flandres são compostas de camadas de estanho livre e  $\text{Fe Sn}_2$  sobre o aço. No entanto a espectroscopia Auger mostra uma solução sólida Fe-Sn abaixo da camada de  $\text{Fe Sn}_2$ , como indica a evolução dos perfis de concentração. Aqui, talvez, o método de análise tenha interferido na estru-

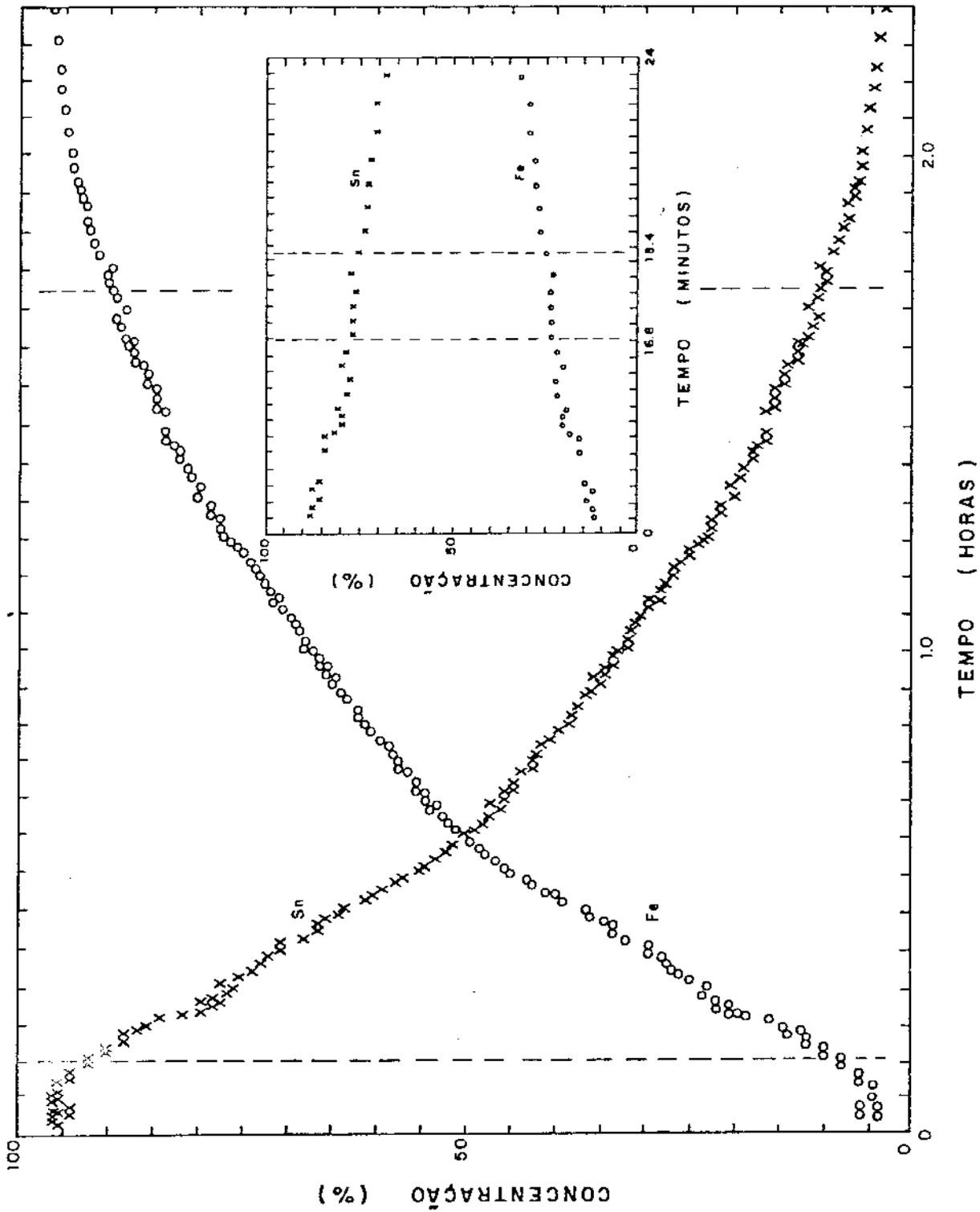


FIGURA 3.4 : PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE FERRO E ESTANHO NUMA CHAPA COM REVESTIMENTO NOMINAL DE 2.8 g/m<sup>2</sup> DE ESTANHO OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA AUGER .

tura de camadas visto que as amostras ficaram submetidas a uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, tempo necessário à estabilização do vácuo na câmara de análise. Isto é confirmado pela redução acentuada da massa de estanho livre das amostras submetidas a esta técnica. Se considerarmos que o tempo necessário à erosão da camada de estanho foi de 9,3 minutos (extraído da figura 3.4) para uma corrente iônica de  $11\text{ mA/cm}^2$  de íons  $\text{Ar}^+$  (15) com 3 KeV de energia e que a velocidade de penetração do feixe de estanho é  $4,4 \cdot 10^{-4}\text{ }\mu\text{m/min}/(\text{mA/cm}^2)$  obteremos uma espessura média de  $0,045\text{ }\mu\text{m}$  ou  $0,3\text{ g/m}^2$  de estanho livre. Esta amostra faz parte da mesma chapa utilizada para a dissolução anódica galvanostática que revelou  $2,1\text{ g/m}^2$  de estanho livre. Portanto esta técnica, neste caso, auxiliou apenas na confirmação da existência do intermetálico  $\text{Fe Sn}_2$ .

#### 3.4. VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA EM FOLHAS DE FLANDRES

Utilizando a mesma instrumentação citada e o eletrólito  $1\text{M}$  de ácido clorídico, amostras de  $1\text{ cm}^2$  de área foram submetidas à voltametria de dissolução anódica. Para amostras da mesma chapa ( $2,8\text{ g/m}^2$ ) foram utilizadas várias velocidades de varredura do potencial, como pode ser observado através da figura 3.5. As curvas possuem dois picos sendo o primeiro relativo à camada de estanho livre e o segundo à camada de liga. Considerando que a carga dissolvida é constante (amostras da mesma chapa) podemos observar a influência da velocidade da varredura nos valores dos potenciais e corrente de pico, mostrado na figura 3.6. A corrente máxima, conforme se observa neste gráfico é maior no primeiro pico (estanho livre) nas velocidades menores, tornando-se menor que a corrente máxima do

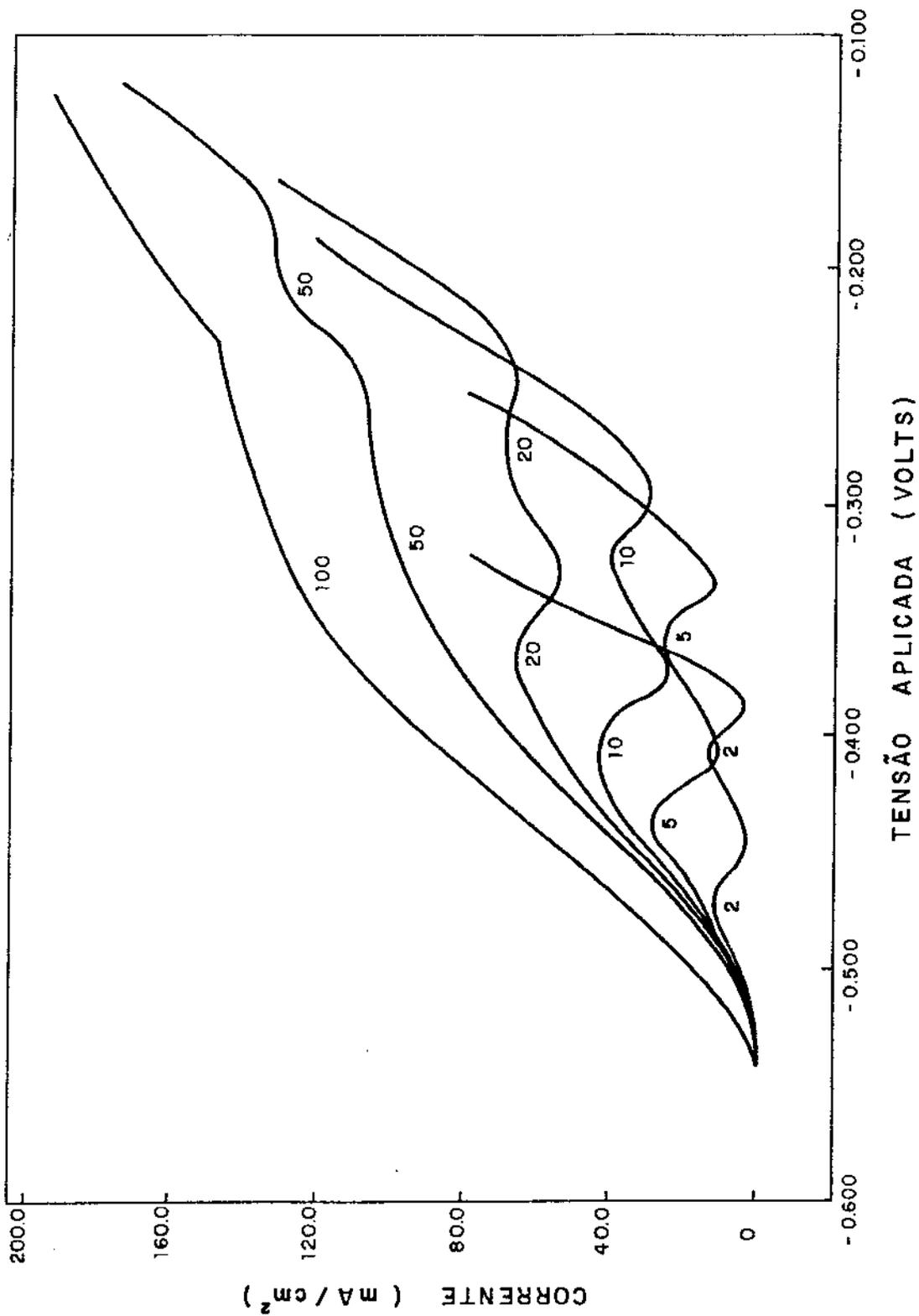


FIGURA 3.5 : VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA DA CHAPA E 25 ( $2.8 \text{ g/m}^2$ ) COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE  $2 \text{ mV/s}$ ,  $5 \text{ mV/s}$ ,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ mV/s}$ ,  $50 \text{ mV/s}$  e  $100 \text{ mV/s}$ .

segundo pico para velocidades maiores. Este fato pode significar que para velocidades maiores não há tempo para que todo o estanho se dissolva no primeiro pico continuando a dissolver-se junto com a liga no segundo pico. O potencial de pico como previsto no capítulo 2, é deslocado para posições mais anódicas com o aumento da velocidade de varredura. Continuando a estudar a influência da velocidade de varredura na corrente e potencial de pico, a figura 3.7 apresenta uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade corroborando evidências experimentais anteriores<sup>(17)</sup>. Por outro lado, mesmo à velocidades menores (2,5 e 10 mV/s) a corrente do primeiro pico não mantém uma relação linear com a velocidade de varredura conforme previsto pela equação 2.27. O comportamento da corrente de pico observado no início da figura 3.6 está mais próximo do previsto pela equação 2.25 caso em que  $\gamma Q \ll 1$ , ou seja, a camada de estanho livre apresentou um comportamento de filme fino. Já o potencial de pico mantém uma relação linear com o logaritmo neperiano da velocidade de varredura.

As relações apresentadas nas figuras 3.6 e 3.7 são importantes na medida em que mostram uma adequação entre os pressupostos teóricos do capítulo 2, os resultados obtidos e, principalmente, que os procedimentos experimentais satisfizeram os pré-requisitos necessários ao desenvolvimento teórico. Também propicia que possamos fazer a medida da carga dissolvida no primeiro pico e comparar a medida do estanho livre obtido na voltametria e no processo galvanostático.

Para obter a massa de estanho livre dissolvido, consideramos que no final do primeiro pico a corrente não retorna ao zero porque, antes mesmo de finalizar a dissolução do estanho, a liga já inicia sua dissolução. Nesta faixa de potencial, entre os dois picos, temos que a corrente total é a soma das correntes de dissolução do estanho livre e da liga. Utilizamos então um método gráfico para obter a corrente parcial do

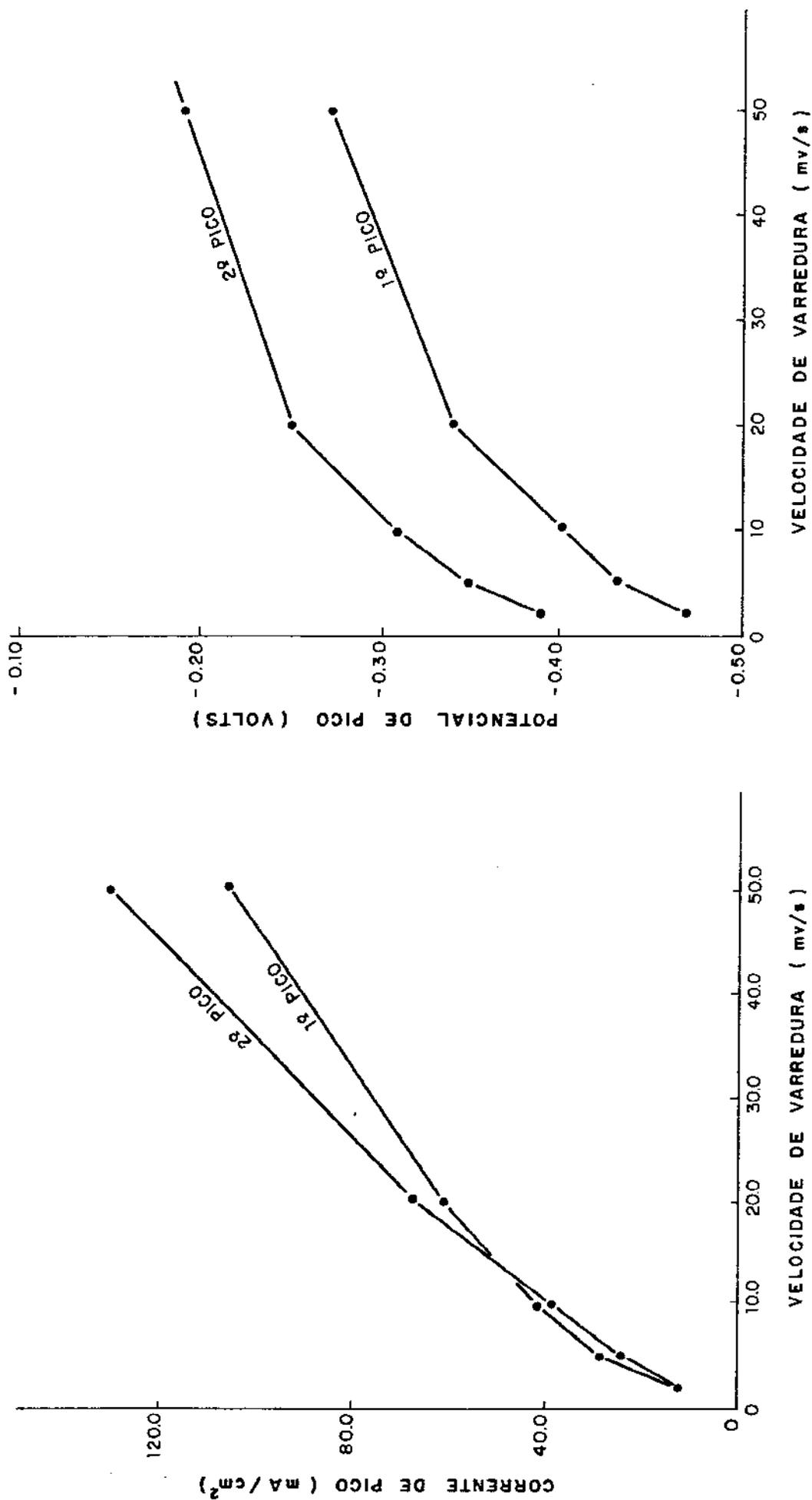


FIGURA 3.6 : INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA NA CORRENTE E POTENCIAL DE PICO NA DISSOLUÇÃO DE FOLHAS DE FLANDRES. DADOS OBTIDOS DA FIGURA 3.5.

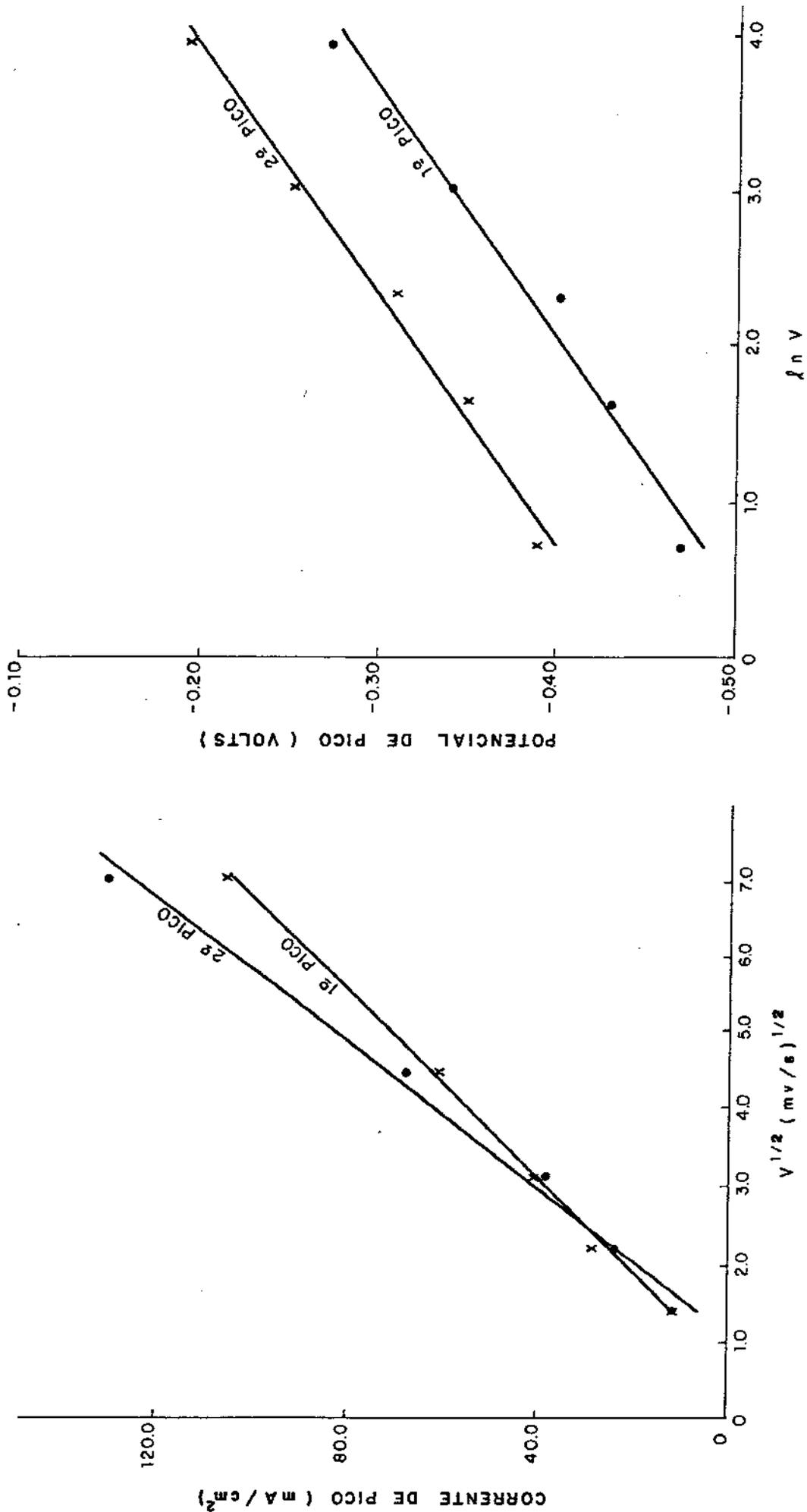


FIGURA 3.7 : RELAÇÕES ENTRE A CORRENTE DE PICO, POTENCIAL DE PICO E A VELOCIDADE DE VARREDURA. DADOS OBTIDOS DA FIGURA 3.5.

estanho, conforme mostrado na ilustração da figura 3.8. Extrapolou-se o lado esquerdo do 2º pico subtraindo-o da corrente total, obtendo-se assim a corrente para a dissolução do estanho. As linhas extrapoladas são representadas em linhas tracejadas na figura 3.8. Evidentemente este procedimento assume que não há qualquer outro processo anódico e nem redeposição.

Considerando as três primeiras velocidades, a tabela 3.1 mostra os valores obtidos por este procedimento. Comparando os valores da tabela com o obtido galvanostaticamente ( $2,1 \text{ g/m}^2$ ) observamos valores mais confiáveis para as menores velocidades de varredura, provavelmente devido a sobreposição dos picos e o distanciamento do zero de corrente após cada pico à medida que a velocidade aumenta. Isto pode ser observado também na figura 3.5. De qualquer modo a voltametria também pode ser credenciada para medida de estanho livre em folhas de Flandres, desde que em baixas velocidades de varredura.

Tabela 3.1. Cálculo do estanho livre na voltametria de dissolução anódica

| VELOCIDADE<br>(mV/s) | CARGA<br>(mC) | ESTANHO LIVRE<br>(g/m <sup>2</sup> ) | REVESTIMENTO NOMINAL<br>(g/m <sup>2</sup> ) |
|----------------------|---------------|--------------------------------------|---|
| 2                    | 339,5         | 2,1                                  | 2,8   |
| 5                    | 326,2         | 2,0                                  | 2,8   |
| 10                   | 276,5         | 1,7                                  | 2,8   |

A sobreposição de picos e a dissolução simultânea das camadas torna-se mais acentuada com as velocidades maiores de varredura. As figura 3.9 mostra um gráfico das correntes de pico em função dos potenciais de pico obtidos a partir da figura 3.5. A relação linear entre estes dois parâmetros à medida que se aumenta a velocidade de varredura foi prevista teoricamente<sup>(18)</sup> e tem sido verificada experimentalmente<sup>(8,19)</sup>.

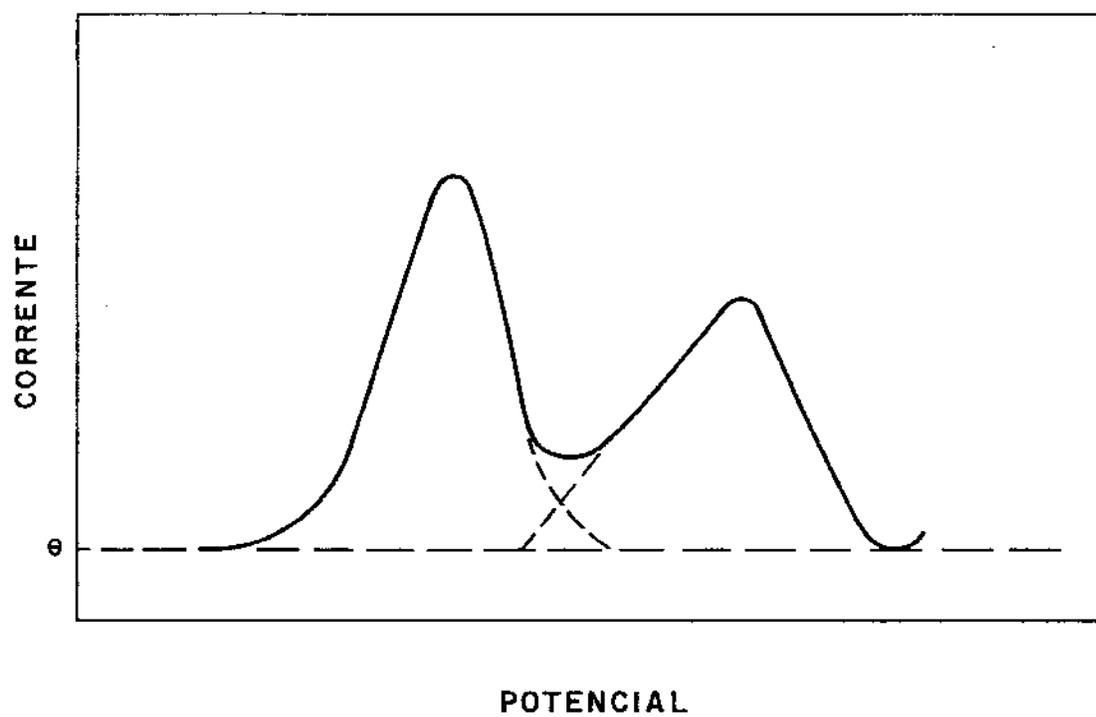


FIGURA 3.8 : ÁREA DO 1º PICO UTILIZADA PARA MEDIDA DA CARGA DISSOLVIDA DE ESTANHO.

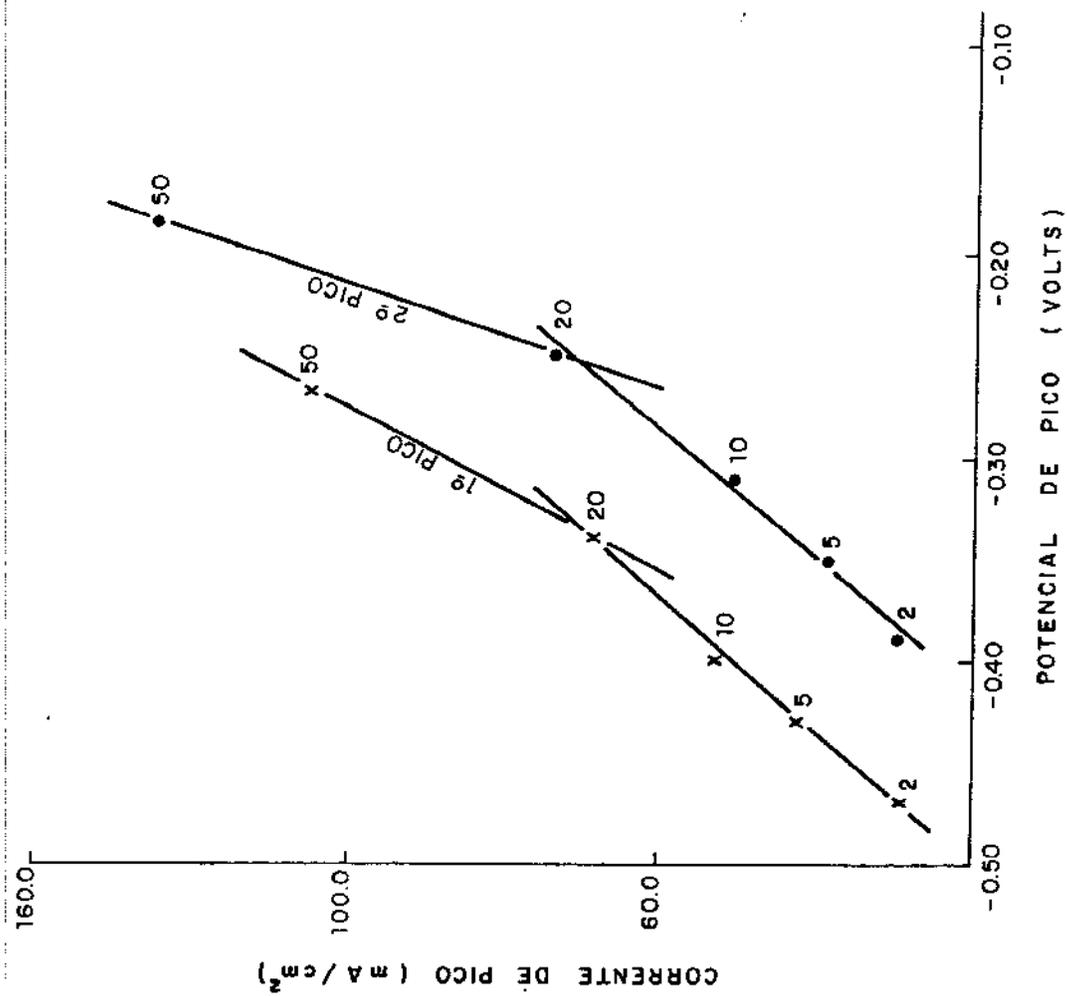


FIGURA 3.9 : RELAÇÃO ENTRE A CORRENTE E O POTENCIAL DE PICO PARA VÁRIAS VELOCIDADES DE VARREDURA.

No entanto observamos uma mudança de inclinação da reta da figura 3.9 a partir da velocidade de 20 mV/s, indicando possivelmente a sobreposição de picos.

Voltando à figura 3.5, os dois picos presentes nos voltogramas quando observados com a escala de corrente expandida, transformam-se em três. A figura 3.10 mostra, na curva A, a sobreposição de dois picos naquele que chamamos inicialmente de 2º pico. Na curva B, procedemos a dissolução da chapa a 2 mV/s até o potencial entre os dois picos, de modo a haver retirado o estanho livre. Iniciamos novamente o processo e gravamos a curva B de dissolução apenas da liga, e o pequeno-pico sobreposto apareceu novamente, sendo uma característica do processo da dissolução da liga. É possível que este pequeno pico esteja relacionado com o pequeno patamar do início da região B da figura 3.1, obtido por dissolução galvanostática. Provavelmente o pequeno pico sobreposto à esquerda do pico seja relativo à dissolução preferencial do ferro que antecede a dissolução do composto intermetálico Fe Sn<sub>2</sub>.

### 3.5. ENSAIO DE CORROSÃO DA FOLHA DE FLANDRES

O ensaio preliminar de corrosão, que servirá posteriormente para comparação com os novos produtos a serem desenvolvidos, foi utilizado em solução cítrica (pH 3 com Na OH) conforme procedimento experimental já descrito. A figura 3.11 apresenta uma curva de polarização catódica de uma chapa E25 (2,8 g/m<sup>2</sup>) onde cada ponto representa a média de três medidas. A regressão linear logarítma realizada na região linear da curva resultou num valor de 0,46  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Deve-se considerar que quanto mais espesso for o revestimento, menor a corrente de corrosão<sup>(20,21)</sup>. A deformação observada no início da curva da

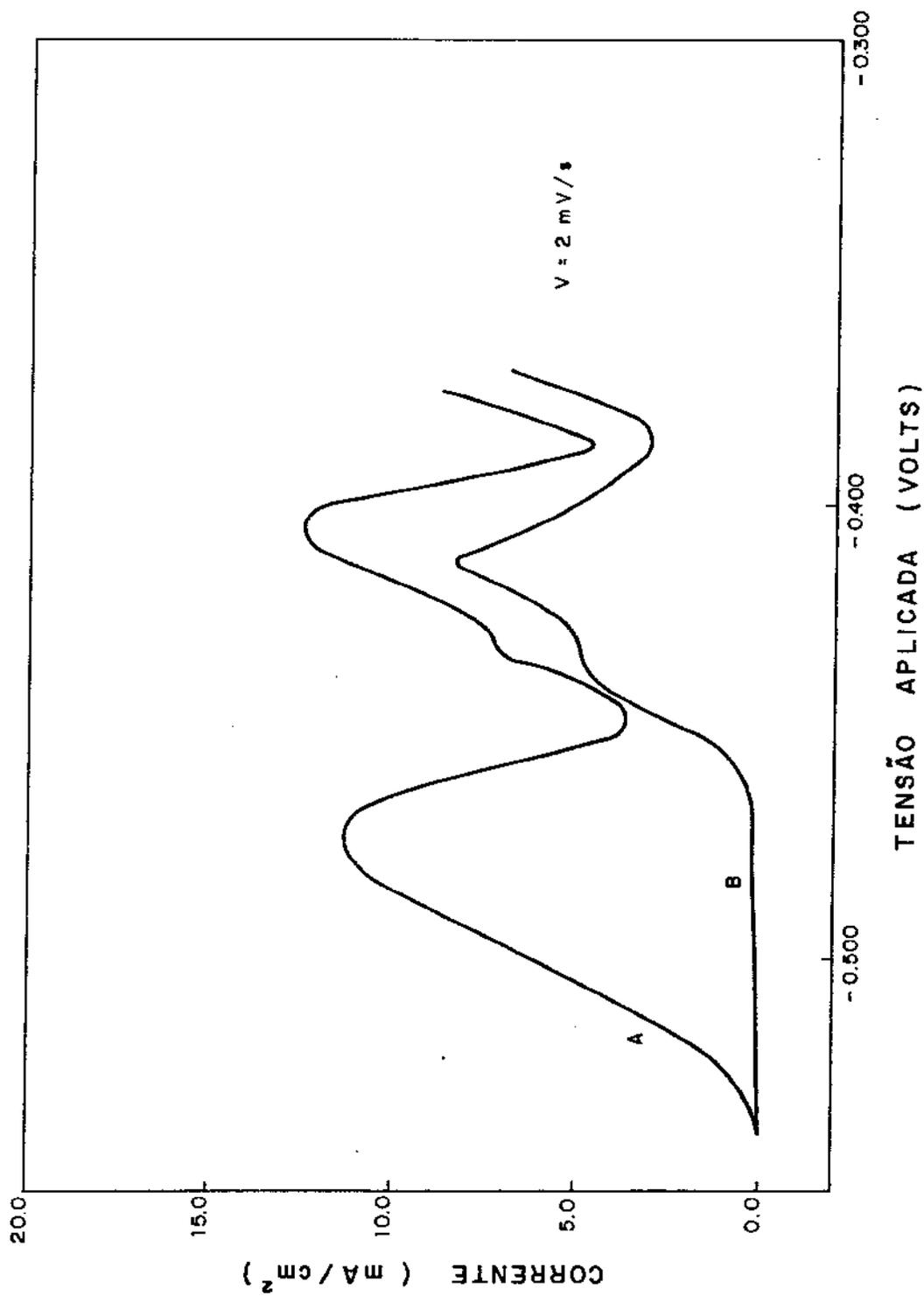


FIGURA 3.10 : VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA DA CHAPA E25 (  $2.9 \text{ g/m}^2$  ) CURVA A : CHAPA INTEGRAL ,  
 CURVA B : APENAS A CAMADA DE LIGA .

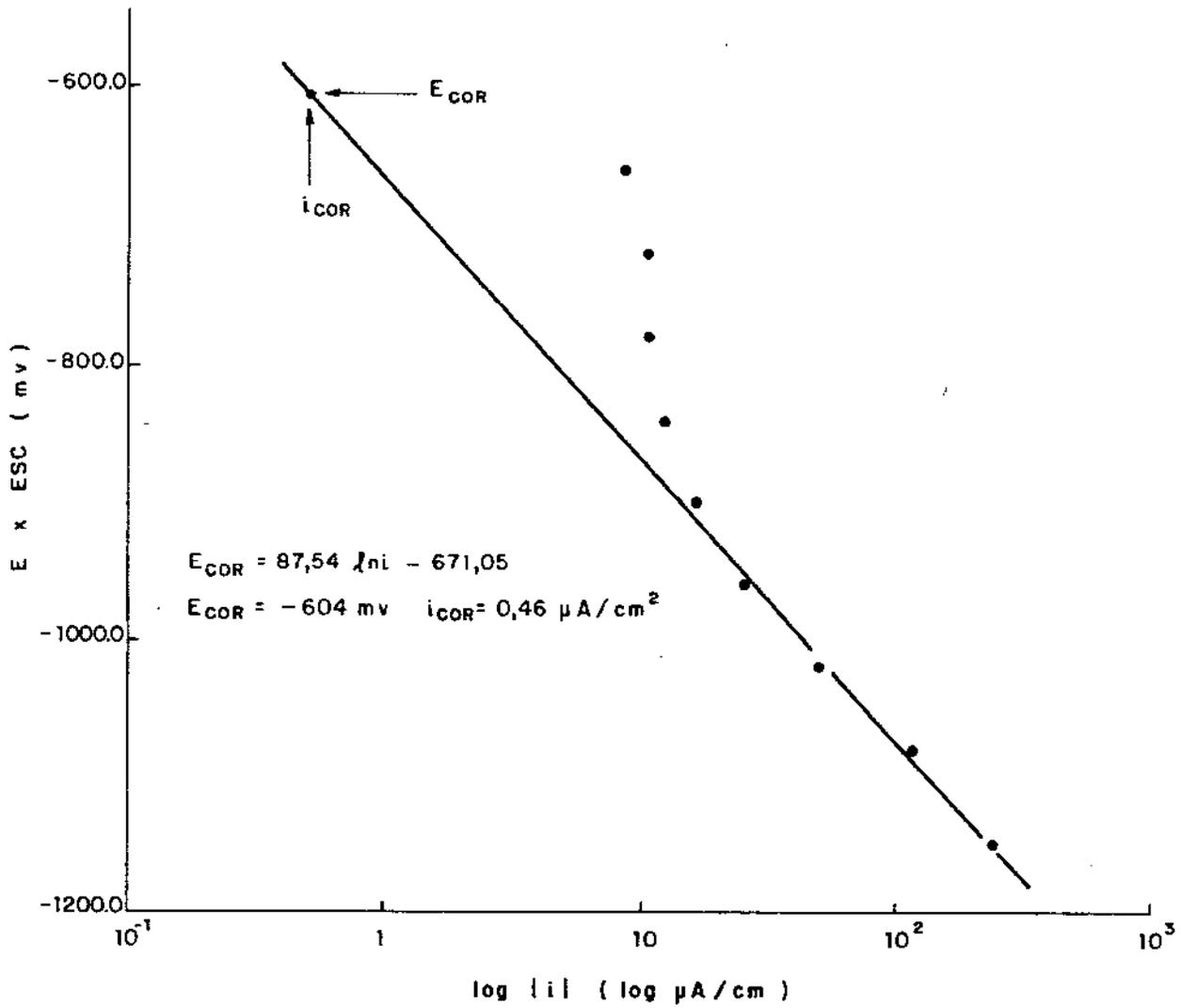


FIGURA 3.11 : POLARIZAÇÃO CATÓDICA DE UMA CHAPA E25 ( 2,8 g/m<sup>2</sup> )  
EM SOLUÇÃO CÍTRICA DEAERADA ( pH3 ) A 50 mV / 2 MINUTOS.

figura 3.11 é atribuída à redução do íon estanoso presente nos óxidos superficiais<sup>(22,23)</sup>. Na tentativa de evitar este problema o ensaio foi precedido de uma varredura catódica a  $1\text{mV/s}$  até  $900\text{ mV}$  para eliminar óxidos. Após isso adotamos o procedimento de polarização ponto a ponto variando  $50\text{ mV}/2\text{ min}$ . Com isso a deformação diminuiu mas não foi eliminada fazendo-nos a creditar em algum outro processo de redução cítrica ou interferência do oxigênio residual na solução, não eliminado na de aeração através de borbulhamento de nitrogênio durante os vin te minutos que antecederam cada medida.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HANSEN, M., "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., McGraw Hill, N.Y., 1958.
2. BERTAZZOLI, R., SANTOS, M.B., BRESCIANI Fº, Anais do VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 381, 1988, São Paulo.
3. KUNZE, C.T., WILLEY, A.R., J. of Electrochem. Soc., v. 99, nº 9, p. 354, 1952.
4. ASTM DESIGNATION B-504.
5. NORMA DIN 50955.
6. DAVIES, J.E., HOARE, W.E., Journal of Iron and Steel Inst., p. 134, june 1951.
7. SWARTHIRAJAN, S., J. Electrochemical Society, vol. 133, nº 4, p. 671, 1986.
8. CARLOS, I.A., D'ALKAINE, C.V., VI Simpósio Bras. Eletroquímica e Eletroanalítica, 1988, São Paulo.
9. PICKERING, W.H., WAGNER, C., J. Electrochem. Soc., vol. 114, nº 7, p. 698, 1967.
10. PICKERING, W.H., J. Electrochem. Soc., vol. 115, nº 2, p. 143, 1968.
11. PICKERING, W.H., J. Electrochem. Soc., vol. 115, nº 7, p. 690, 1968.
12. PICKERING, W.H., BYRNE, P.J., J. Electrochem. Soc., vol. 116, nº 11, p. 1492, 1969.
13. PICKERING, W.H., BYRNE, P.J., J. Electrochem. Soc., vol. 118, nº 2, p. 209, 1971.
14. JOHANNESSEN, J.S., GRANDE, A.P., Second International Tinplate Conference, p. 01, 1980, London, UK.

15. BERTAZZOLI, R., LANDERS, R., BRESCIANI Fº, E., Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 28, 1988, Campinas, S.P.
16. MORIYAMA, H., SHIMIZU, N., FUJIMOTO, T., NOMURA, Y., ONADA, I., Third International Tinsplate Conference, p.214, 1984, London, UK.
17. GORENSTEIN, A., "Contribuição do Estudo do Eletrodepósito de Níquel Preto", Tese de Doutorado apresentado ao IFGW, UNICAMP, 1986.
18. Ref. 5, capítulo 2.
19. Ref. 2, capítulo 2.
20. MASSINI, R., MONTANARI, R., SPEZZANO, P., Indústria Conserve, vol. 56, p. 267, 1981.
21. MASSINI, R., Indústria Conserve, p. 268, Oct/Dez. 1976.
22. TAKANO, H., KAGECHIKA, H., YOMURA, Y., HARA, T., Third International Tinsplate Conference, p. 201, 1984, London UK.
23. MASSINI, R., MONTANARI, A., MILANESE, G., CASSARA, A., Indústria Conserve, vol. 59, 1984.

## CAPÍTULO 4. ELETROPOSIÇÃO DE CAMADAS FINAS DE NÍQUEL E ESTANHO

### 4.1. INTRODUÇÃO

No decorrer deste trabalho serão feitas experiências de modificação do processo de fabricação das folhas de Flandres que exigirão camadas eletrodepositadas de 10-100 mg/m<sup>2</sup> de níquel e 0,3-1,0 g/m<sup>2</sup> de estanho. Revestimentos tão finos exigem confiabilidade e reprodutibilidade do processo de deposição. Se tentarmos produzir uma eletrodepósito de níquel, por exemplo, a uma corrente usual de 4 A/dm<sup>2</sup>, o tempo de deposição para crescer as camadas acima seria de décimos de segundos. Por outro lado, se usarmos uma corrente catódica pequena suficiente para podermos controlar o tempo do processo correremos o risco de estarmos trabalhando num potencial abaixo do potencial de deposição do metal. Isto porque, se consideramos a figura 2.3, alguns metais possuem potencial de deposição mais anódicos que o potencial de evolução do hidrogênio enquanto outros experimentam o inverso.

Portanto é necessário conhecer os potenciais de deposição dos metais e de evolução de hidrogênio, determinar correntes e potenciais mínimos de deposição e medir o rendimento catódico nestas condições para poder produzir depósitos de massa confiável.

### 4.2. ASPECTOS DA DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Comercialmente a solução mais utilizada para a depo-

sição de níquel é conhecida como solução de Watts<sup>(1)</sup> que introduziu este banho em 1916 com a seguinte formulação:

|                   |         |
|-------------------|---------|
| sulfato de níquel | 240 g/l |
| cloreto de níquel | 20 g/l  |
| ácido bórico      | 20 g/l  |

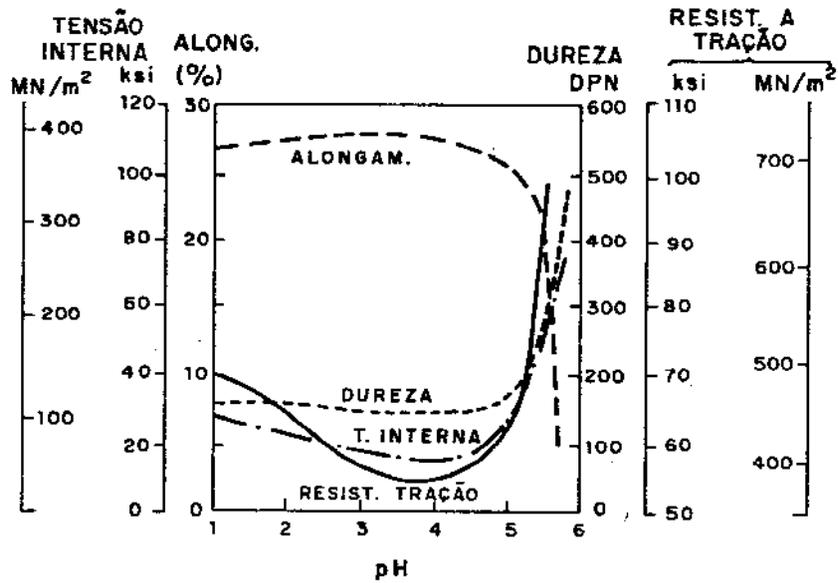
Hoje o banho de Watts é usado cobrindo uma ampla gama de soluções similares diferindo apenas nas concentrações dos sais, com o sulfato de níquel variando de 150 a 400 g/l, o cloreto de níquel de 20 a 80 g/l e o ácido bórico de 15 a 50 g/l<sup>(2-4)</sup>.

O sulfato de níquel é a fonte do metal no banho e é usado principalmente porque é barato e de alta solubilidade em água (570 g/l a 50°C). Nas soluções de niquelação, concentrações baixas de níquel provocam um abaixamento da corrente limite produzindo depósitos queimados (manchas escuras) nas correntes normais de trabalho. Por isto a concentração de níquel deve ser alta. A faixa mais comum de trabalho é de 240-300 g/l de sulfato de níquel.

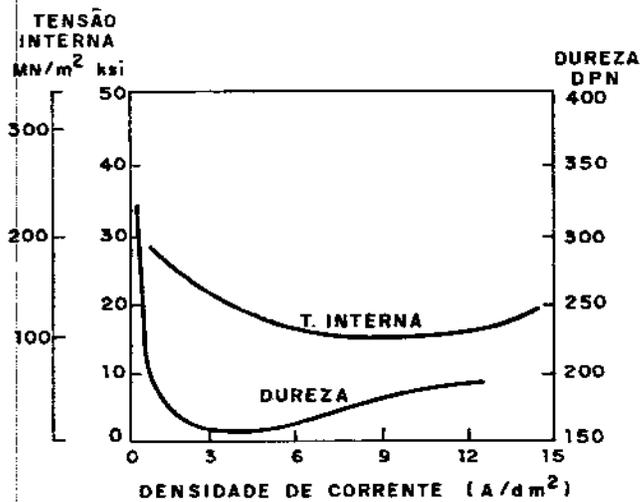
A presença do cloreto provoca dois efeitos: ajuda a corrosão dos anodos de níquel e aumenta o coeficiente de difusão dos íons de níquel na solução, aumentando o valor da corrente limite e evitando a polarização por concentração.

O ácido bórico é usado como agente tampão<sup>(5-7)</sup> na solução de Watts com o objetivo de manter o pH na superfície catódica num valor determinado. Embora comercialmente este eletrólito de niquelação seja utilizado com pH 4, o ácido bórico funciona bem na faixa de 3 a 5, provavelmente devido a formação de complexos com níquel.

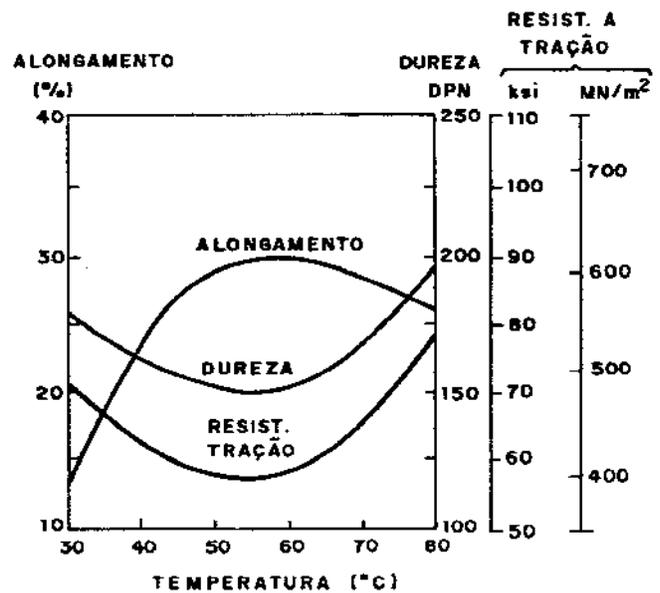
Além do pH 4 outros parâmetros operacionais são normalmente fixados em faixas mais comuns de trabalho. A temperatura é usada em torno de 55°C e a densidade de corrente catódica em 4 A/dm<sup>2</sup>. A razão disto é mostrada na figura 4.1<sup>(2)</sup> que exhibe as propriedades mecânicas do eletrodepósito em função



INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO DE WATTS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA CAMADA DE NÍQUEL.



INFLUÊNCIA DO CORRENTE APLICADA NO BANHO DE WATTS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA CAMADA DE NÍQUEL.



INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO DO BANHO DE WATTS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA CAMADA DE NÍQUEL.

FIGURA 4.1 : PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CAMADAS DE NÍQUEL EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO BANHO DE WATTS . (2)

dos parâmetros operacionais do banho. Observa-se que para os valores de pH, temperatura e corrente citados acima, características do depósito como dureza, resistência à tração e tensão interna passam por um mínimo. Nestas condições a tendência ao destacamento da camada seria minimizada, garantindo a uniformidade, aparência e resistência à corrosão do depósito.

Apesar do eletrólito de Watts ser o mais popular dentre todas as soluções de niquelação, aplicações específicas podem exigir a utilização de outras composições. A tabela 4.1<sup>(8)</sup> mostra todas as soluções utilizadas hoje em dia, seus parâmetros operacionais e as propriedades mecânicas dos revestimentos obtidos. Acompanhando os eletrólitos exibidos nesta tabela podemos dizer, sobre cada um deles, o seguinte:

- cloreto e cloreto/sulfato - soluções deste tipo possuem alta condutividade e alta velocidade de deposição possibilitando o uso de maiores densidades de corrente sem queima do depósito. Produz camadas mais espessas em tempos menores embora com maiores tensões internas. Estas composições são indicadas para tambores rotativos;

- fluorborato - um dos únicos eletrólitos de algum significado comercial depois do Watts. A solução é altamente tamponada em pH 3 e as mudanças desse parâmetro são desprezíveis. O depósito tem boa ductilidade e baixa tensão interna. Embora seja muito mais cara que a solução de Watts, é largamente utilizada em eletroformação;

- sulfato - tem pouco valor comercial e apresenta bom desempenho quando utilizado com eletrodos insolúveis de titânio platinizado;

- sulfamato - as soluções de sulfamato de níquel permitem altas velocidades de deposição produzindo um depósito de alta dureza mas com o menor nível de tensão interna. Indicado para o recobrimento de peças muito finas que não podem sofrer qualquer tipo de deformação e empenamento e também para eletroformação.

Tabela 4.1. Composição, condições de operação dos diversos eletrólitos de níquel e propriedades mecânicas das camadas (8).

| CONSTITUINTES                       | CLORETO | CLORETO SULFATO | FLUORBORATO | SULFATO | SULFAMATO | CLORETO SULFAMATO | SULFAMATO DURO* | WATTS | WATTS DURO* |
|-------------------------------------|---------|-----------------|-------------|---------|-----------|-------------------|-----------------|-------|-------------|
| Níquel total                        | 75      | 86,4            | 75          | 70      | 84        | 84                | 45              | 78    | 60          |
| Cloreto de níquel                   | 300     | 158             | -           | -       | -         | 22,5              | 7,5             | 60    | 45          |
| Sulfato de níquel                   | -       | 188             | -           | 330     | -         | -                 | -               | 300   | 262         |
| Sulfamato de níquel                 | -       | -               | -           | -       | 450       | 428               | 248             | -     | -           |
| Fluorborato de níquel               | -       | -               | 300         | -       | -         | -                 | -               | -     | -           |
| Ácido bórico                        | 30      | 37,5            | 30          | 30      | 37,5      | 37,5              | 30              | 30    | 30          |
| Temperatura (°C)                    | 55      | 55              | 55          | 55      | 60        | 60                | 55              | 55    | 50          |
| pH                                  | 2,0     | 3,0             | 3,0         | 1,5     | 4,0       | 4,0               | 5,0             | 4,0   | 5,0         |
| Dens. corrente (A/dm <sup>2</sup> ) | 5,4     | 5,4             | 3,2         | 4,0     | 5,4       | 5,4               | 6,0             | 4,0   | 5,4         |
| Tensão tração (MPa)                 | 690     | 517             | 400         | 480     | 413       | 758               | 896             | 413   | 1170        |
| Dureza DPN (100 g)                  | 240     | 230             | 150         | 170     | 190       | 300               | 470             | 150   | 350         |
| Elongação (% in 50 mm)              | 14      | 20              | 30          | 28      | 30        | 5                 | 6               | 28    | 2           |
| Tensão interna (MPa)                | 345     | 220             | 138         | 117     | 14        | 69                | variável        | 138   | variável    |

\* Opcional adição de um redutor de tensão.

OBS: à exceção do banho todo sulfato e Watts, todos os outros levam aditivos anti-poros. Rendimento elétrico:

97-99%.

- Watts duro - para aplicações em engenharia e onde o cromo duro não pode ser utilizado.

Depósitos de alto brilho podem ser produzidos a partir destes eletrólitos através da adição de substâncias orgânicas. Estas substâncias são classificadas como abrillantadores de primeira classe, abrillantadores de segunda classe, niveladores, aliviadores de tensão, despolarizadores e molhadores.

O abrillantador primário tem como característica o radical  $=C-SO_2$  na molécula e são os ácidos sulfônicos, sulfonamidas e sulfonimidas, todos aromáticos<sup>(9)</sup>. Devido à presença de enxofre nestes compostos, este é encontrado sempre em teores de 0,06 a 0,10% codepositado na camada de níquel. Não há um teor crítico superior para a adição destes compostos no eletrólito e o seu poder de abrillantamento é reduzido. No entanto o abrillantador primário vem sempre associado ao abrillantador 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  $C=O$ ,  $C=C$ ,  $C=C-C-O$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=N$ ,  $N=N$ ,  $N-C=S$  e  $-(CH_2-CH_2-O)$ . São representados por aldeídos, aldeídos sulfonados, compostos vinílicos, benzopironas, compostos acetilenicos, alcoóis, ácidos carboxílicos, aminas, nitrilas, tionitrila, compostos de piridina e quinolina<sup>(9)</sup>.

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

Os niveladores 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.

Outras variações de depósitos de níquel são:

- níquel semi fosco com adição de um abrilhantador secundário apenas, como coumarina, que resulta num depósito mais duro e com maiores tensões internas;

- níquel duplex - camada semi fosca seguida de uma camada brilhante para condições severas de corrosão;

- níquel triplex - camada semi fosca sob uma camada brilhante seguida de outra semi-fosca.

#### 4.3. ASPECTOS DA DEPOSIÇÃO DE ESTANHO

Estanho é um dos metais que oferece o menor grau de dificuldade para depositar-se. Revestimentos de estanho não são tóxicos, são muito dúcteis, resistentes à corrosão e ao embaçamento. O alto poder de cobertura dos eletrólitos de estanho torna possível o estanhamento de peças com geometria complexa sem o uso de anodos auxiliares. Três tipos de eletrólitos são encontradas em uso comercial, além do eletrólito do processo Ferrostan para produção de folhas de Flandres. São eles: fluorborato estanoso, sulfato estanoso, estanato de sódio ou potássio. A tabela 4.2<sup>(10-12)</sup> exhibe a formulação bem como as condições de operação desses eletrólitos.

O banho de fluorborato estanoso tem um excelente poder de cobertura, requer pouco controle e opera com 100% de

Tabela 4.2. Eletrólitos de estanho e suas condições de operação.

| CONSTITUINTES (g/l)            | FLUORBORATO | SULFATO ESTANOSO | ESTANATO DE SÓDIO | ESTANATO DE SÓDIO (TAMBOR) | ESTANATO DE POTÁSSIO | ESTANATO DE POTÁSSIO (TAMBOR) |
|--------------------------------|-------------|------------------|-------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Estanho livre                  | 37          | 15               | 40                | 80                         | 40                   | 80                            |
| Fluorborato                    | 94          | -                | -                 | -                          | -                    | -                             |
| Sulfato estanoso               | -           | 30               | -                 | -                          | -                    | -                             |
| Estanato de sódio              | -           | -                | 90                | 180                        | -                    | -                             |
| Estanato de potássio           | -           | -                | -                 | -                          | 100                  | 200                           |
| Ácido fluorbórico              | 225         | -                | -                 | -                          | -                    | -                             |
| Ácido bórico                   | 30          | -                | -                 | -                          | -                    | -                             |
| Ácido sulfúrico                | -           | 172              | -                 | -                          | -                    | -                             |
| NaOH livre                     | -           | -                | 12                | 22,5                       | -                    | -                             |
| KOH livre                      | -           | -                | -                 | -                          | 15                   | 22,5                          |
| ac. o-cresol sulfônico         | -           | 40               | -                 | -                          | -                    | -                             |
| $\beta$ -naftol/cola           | 1,0/6,0     | 1,0/2,0          | Sn puro           | Sn puro                    | Sn puro              | Sn puro                       |
| Anodos                         | Sn puro     | Sn puro          | Sn-1%AL           | Sn-1%AL                    | Sn-1%AL              | Sn-1%AL                       |
| Corrente anódica ( $A/dm^2$ )  | 2,0-2,5     | 2,0              | 2,5               | 1,5-2,5                    | 3,0-4,0              | 1,0-3,0                       |
| Corrente catódica ( $A/dm^2$ ) | 0,1-8,0     | 2,0              | 1,5-2,0           | 0,5-1,5                    | 3,0-10,0             | 1,0-10,0                      |
| Temperatura ( $^{\circ}C$ )    | 30-50       | 20               | 75-82             | 74-79                      | 65-82                | 65-82                         |
| Voltagem (V)                   | -           | -                | 3-4               | 3-4                        | 4-8                  | 4-14                          |

eficiência catódica. Produz um depósito mais branco e fosco quando comparado com os outros eletrólitos, mas de granulação fina, isento de poros e bastante liso. É bastante usado para recobrimento de fios e tiras em processo contínuo devido a sua alta velocidade de deposição. Há que se ressaltar que os banhos ácidos, como este, funcionam com  $\text{Sn}^{2+}$  enquanto os alcalinos com  $\text{Sn}^{4+}$ . Nos banhos ácidos o íon estânico é prejudicial, enquanto o  $\text{Sn}^{2+}$  o é nos eletrólitos alcalinos. O  $\text{Sn}^{4+}$ , que pode aparecer devido a aeração do banho ácido provoca o aparecimento de precipitado branco além de rugosidade no revestimento. Como abrilhantadores podem ser utilizados os tradicionais sistemas compostos de ácido cresol sulfônico, gelatina e  $\beta$ -naftol, embora sistemas mais modernos a base de formalina, o-clo-roanilina e polioxietileno lauril éter possam ser encontrados (13-15).

O eletrólito de sulfato estanoso também se utiliza da mesma estrutura de abrilhantadores. Os fatores mais críticos no controle deste eletrólito são a temperatura e os abrilhantadores. Tal banho necessita refrigeração para ser mantido em  $20^{\circ}\text{C}$  e controle constante em célula de Hull para reposição de abrilhantadores. É o eletrólito mais barato e de uso comercial mais difundido.

Ao contrário dos eletrólitos ácidos, os alcalinos prescindem da adição de abrilhantadores por produzirem depósitos especulares. O banho de estanato de potássio deve ser escolhido quando há necessidade de velocidades maiores de deposição, maior condutividade no tambor rotativo e menor formação de lama anódica, pois é mais caro que o seu similar de sódio. Os anodos utilizados no banho de estanato podem ser de estanho puro ou liga de Sn - 1% Al. Fator crítico para a operação do banho de estanato é a formação e a manutenção do filme anódico que garante a dissolução do anodo como  $\text{Sn}^{4+}$ . Este filme deve ser crescido no início da operação impondo uma corrente mui

to mais alta que o normal durante 30s a 1 minuto, após o que deve ser reduzida a valores normais de trabalho. O filme formado no anodo de estanho puro é amarelo, enquanto na liga Sn - 1% Al é verde oliva.

Finalmente o eletrólito característico do processo Ferrostan para a produção de folhas de Flandres em linhas contínuas deve conter 30 g/l de  $\text{Sn}^{2+}$  (ou 55,5 g/l de sulfato estano), 15 g/l de ácido fenolsulfônico (56,6 ml/l de solução com 265 g/l de PSA), além de 2 g/l de ácido  $\alpha$ -naftol sulfônico etoxilado (ENSA).

O ácido sulfúrico foi substituído pelo PSA neste eletrólito devido a inibição da oxidação do  $\text{Sn}^{2+}$  para  $\text{Sn}^{4+}$  por este último<sup>(16)</sup>, enquanto o ENSA funciona como inibidor<sup>(17)</sup> (abrilhantador). Com o teor metálico acima este eletrólito pode trabalhar na faixa de 38-54°C com densidade de corrente de 16-26 A/dm<sup>2</sup>. Este eletrólito será objeto de estudo mais detalhado neste capítulo.

#### 4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O eletrólito utilizado para niquelação foi o de Watts com composição a seguir:

- 300 g/l sulfato de níquel
- 60 g/l cloreto de níquel
- 30 g/l ácido bórico

Os ensaios foram feitos a 55°C, pH 3,2 e agitação mecânica numa célula de três eletrodos, ou seja, um contra eletrodo de platina, uma referência de calomelano e um eletrodo de platina, conforme esquema da figura 4.2<sup>(18)</sup>.

Para o estanhamento foi utilizado o eletrólito do processo Ferrostan com a composição abaixo:

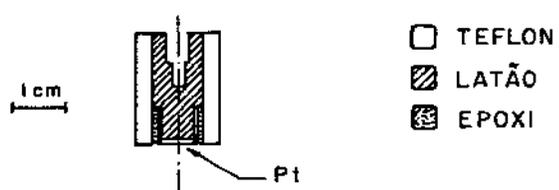


FIGURA 4.2 : ELETRODO DE PLATINA COM ÁREA DE  $0.28 \text{ cm}^2$  UTILIZADO  
NA DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL E ESTANHO. (18)

55 g/l sulfato estanoso  
57 ml/l ácido fenolsulfônico  
2 g/l ENSA

A temperatura utilizada foi de 40°C, pH 0,55 e agitação mecânica.

As medidas foram feitas utilizando-se um potenciostato/galvanostato FAC-200A, um gerador de rampa também FAC, uma interface conversora analógico/digital para coleção de dados e um computador Scopus Nexus 2600. Através do potenciostato e do gerador de rampa impõe-se valores de potencial entre a amostra e o eletrodo de referência, medindo-se a corrente entre a amostra e o contra eletrodo. Estes pares de dados (I x E) são transmitidos ao computador, o que permite acompanhar o processo através de um gráfico I x E em seu monitor de vídeo. Este procedimento permitiu identificar os potenciais das principais reações de eletrodeposição e de dissolução dos depósitos. Uma vez identificados os potenciais de deposição foram feitos ensaios potenciostáticos com o objetivo de observar, a partir da imposição de um potencial fixo, em qual valor a corrente catódica se estabilizou. Esta corrente foi utilizada para obter depósitos galvanostáticos.

Como os depósitos foram de espessura baixa, os métodos tradicionais de medição de espessura não puderam ser utilizados. Foi utilizada a técnica de dissolução anódica galvanostática para medir a massa dos depósitos. A instrumentação utilizada foi a mesma, registrando valores de potencial em função do tempo para uma corrente constante.

Portanto os depósitos foram feitos a correntes constantes e, em seguida, dissolvidos pelo mesmo processo. Através da carga transferida na dissolução obtivemos a massa do depósito. Esta massa foi medida para vários tempos de deposição permitindo a obtenção de gráficos da massa real depositada em função dos tempos de deposição.

## 4.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE CAMADAS FINAS DE NÍQUEL

Iniciando com a varredura catódica no eletrólito de Watts (figura 4.3) observamos que a corrente sai do zero no potencial de  $-0,75\text{ V}$ , em relação ao eletrodo saturado de calomelano (ESC). A varredura foi feita até  $-1,4\text{ V}$  a  $20\text{ mV/s}$  e revertida para a direção anódica. O níquel eletrodepositado nestas condições iniciou sua dissolução no potencial de  $-0,50\text{ V}$  produzindo o pico anódico da figura 4.3. A seguir, no potencial anódico de  $1,43\text{ V}$  observamos o início da evolução de oxigênio sobre o substrato de platina. Investigando a região catódica, procedendo uma nova varredura com maior precisão na escala de corrente (figura 4.4) observamos que pouco depois de  $-0,50\text{ V}$  a corrente já assume valores diferentes de zero e a seguir, no potencial de  $-0,75\text{ V}$  o ponto de inflexão da curva revela o início de uma nova reação eletroquímica. Temos então, aparentemente, duas reações principais ocorrendo durante a deposição de níquel. Provavelmente temos a evolução de hidrogênio na região A da figura 4.4, a soma das correntes relativas à evolução de hidrogênio e redução dos íons metálicos da solução sobre o eletrodo de platina na parte B da mesma figura<sup>(19)</sup>.

Realizando uma varredura no mesmo eletrólito sem o sal metálico, ou seja, numa solução de ácido bórico ( $0,5\text{ M}$ ), ácido sulfúrico ( $1\text{ M}$ ) e ácido clorídico ( $1\text{ M}$ ) com pH  $3,2$  (ajustado com carbono de sódio), a figura 4.5 mostra que a evolução de hidrogênio tem seu início pouco depois de  $-0,50\text{ V}$  confirmando que a região A da figura 4.4 deve corresponder à evolução de hidrogênio. Outro fato que vem confirmar tal afirmação é que procedendo a deposição potencioestática no intervalo de potencial de  $-0,50$  a  $-0,75\text{ V}$  não foi possível identificar qualquer depósito durante a dissolução anódica.

A imposição de um potencial catódico de  $-0,80\text{ V}$  pro-

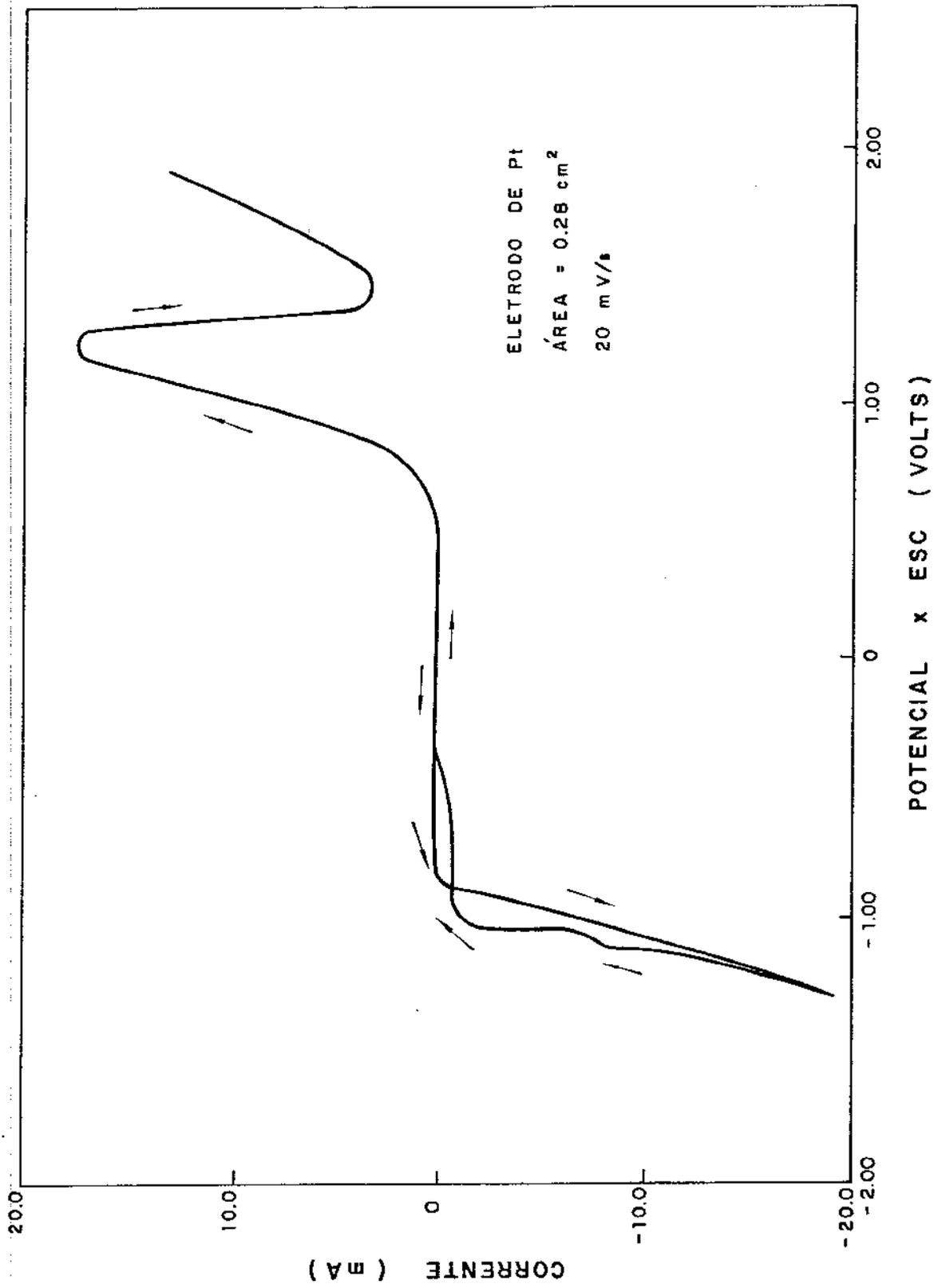


FIGURA 4.3 : VARREDURA POTENCIODINÂMICA NO ELETRÓLITO DE WATTS .

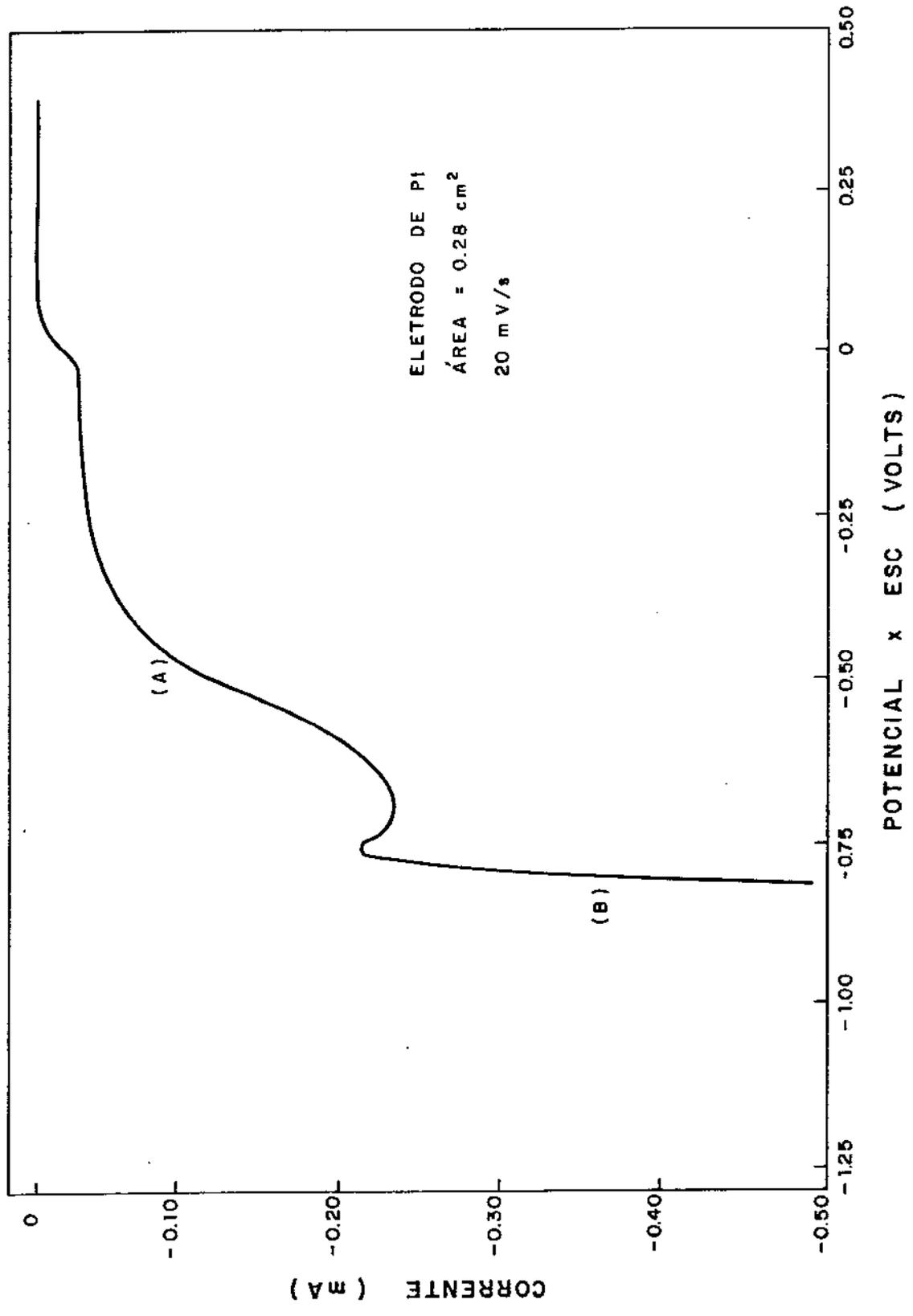


FIGURA 4.4 : REGIÃO ANÓDICA AMPLIADA DA FIGURA 4.3

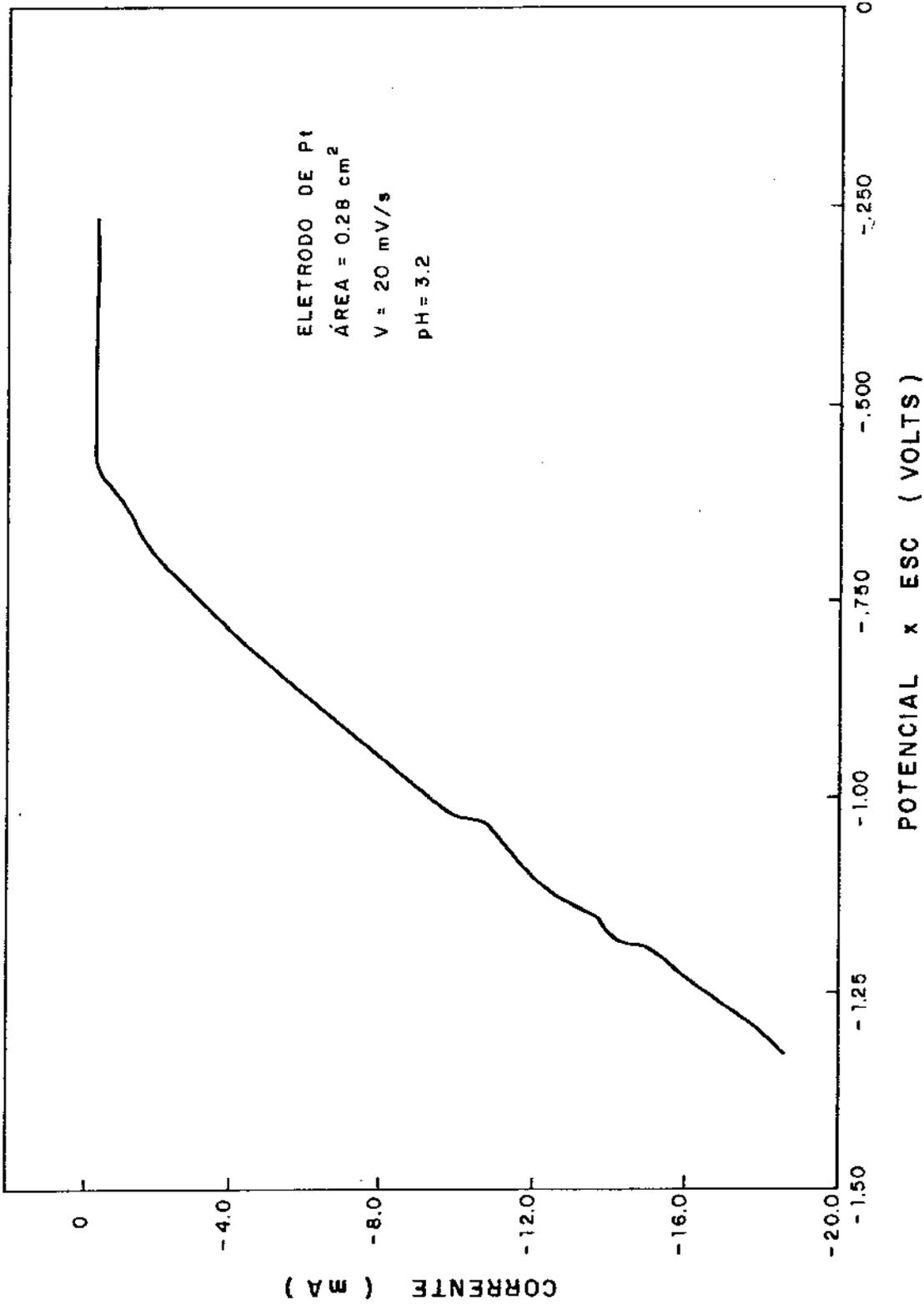


FIGURA 4.5 : VARREDURA CATÓDICA NO ELETRÓLITO SUPORTE DE NIQUELAÇÃO MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DE H<sub>2</sub>.

vocou o aparecimento de depósito de níquel com a corrente estabilizando em  $-750 \mu\text{A}$  numa área catódica de  $0,28 \text{ cm}^2$ . Ou seja, a  $-0,80 \text{ V}$  a densidade de corrente estabilizou em  $-2,7 \text{ mA/cm}^2$ . Este valor foi utilizado como base para as deposições feitas a seguir. Através de deposição e dissolução galvanostáticas foram feitas medidas da massa depositada em função do tempo de deposição. A figura 4.6 mostra, de forma esquemática, um exemplo de todos os gráficos de potencial x tempo obtidos nestas operações. De início, nesta figura temos o potencial de equilíbrio do eletrodo de platina no banho de Watts, a seguir o potencial relativo ao tempo de deposição sob corrente catódica de  $-2,7 \text{ mA/m}^2$ , seguido do potencial de dissolução de níquel depositado durante a dissolução sob corrente anódica da  $7,1 \mu\text{A/cm}^2$  e, finalmente, o potencial da platina sob a mesma corrente após completa dissolução do eletrodepósito. O tempo de deposição e dissolução nestas correntes permitiu calcular, utilizando a lei de Faraday, a massa que deveria depositar-se e a que realmente depositou-se, como pode ser visto na tabela 4.3, onde consta também o rendimento do processo. Esta tabela está representada no gráfico da figura 4.7. A tabela 4.3 e a figura 4.7 mostram que a deposição a baixos sobrepotenciais possui rendimentos baixos que aumentam com o tempo de eletrodeposição. Provavelmente porque, na corrente utilizada ( $2,7 \mu\text{A/m}^2$ ) o substrato de platina leva um certo tempo para ser recoberto, tempo este que pode tornar-se insignificante se o tempo de deposição for grande. Durante a eletrodeposição temos evolução de hidrogênio sobre a platina e sobre o níquel que está se depositando. Conforme verificado experimentalmente as correntes de evolução de hidrogênio sobre níquel são menores que as obtidas sobre a platina. Portanto quanto menor a área aparente de platina, menor a corrente total de evolução de hidrogênio e maior o rendimento do processo. E a área do depósito de níquel aumenta em re-

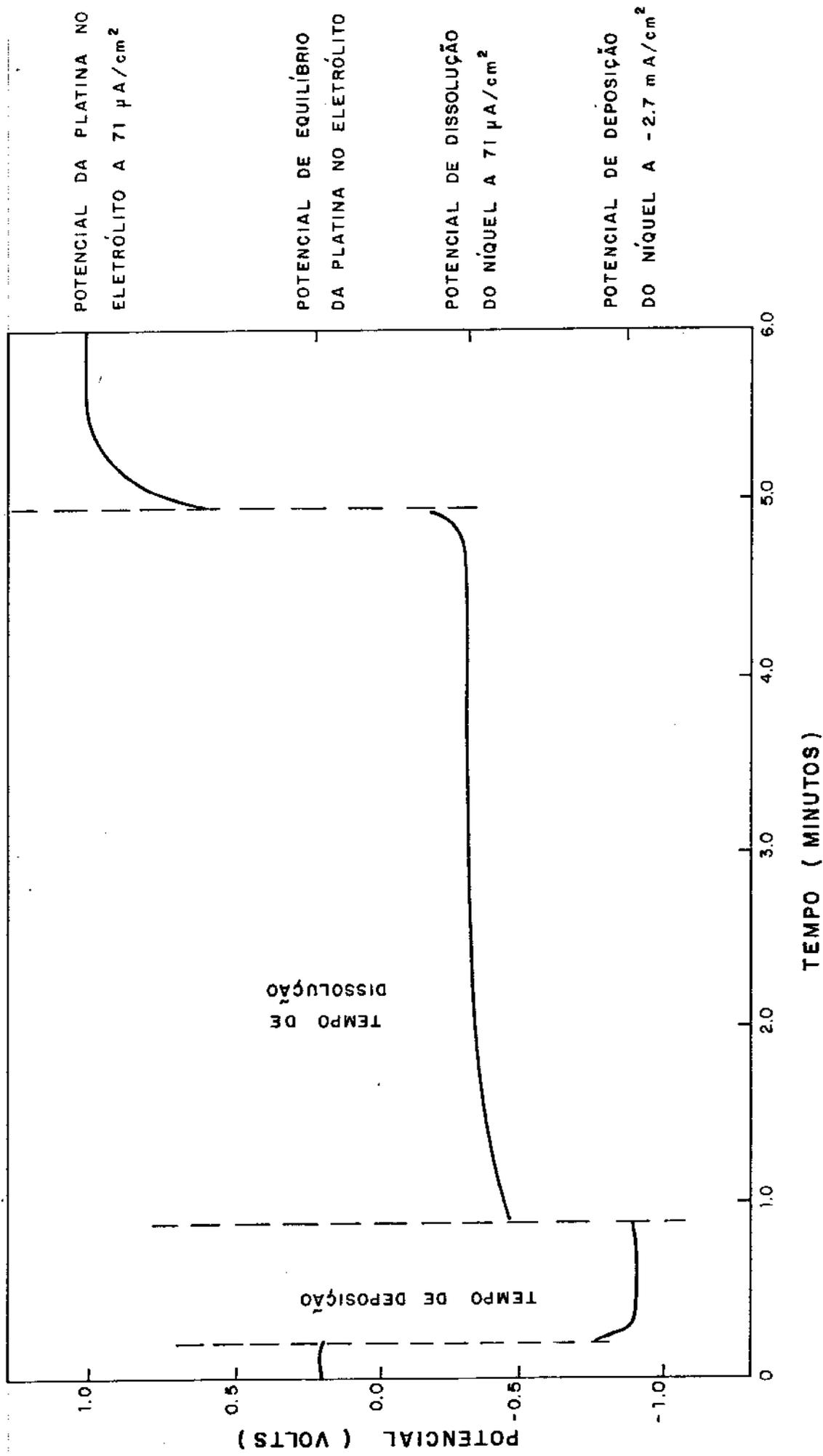


FIGURA 4.6 : DEPOSIÇÃO E DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA DE NÍQUEL SOBRE PLATINA.

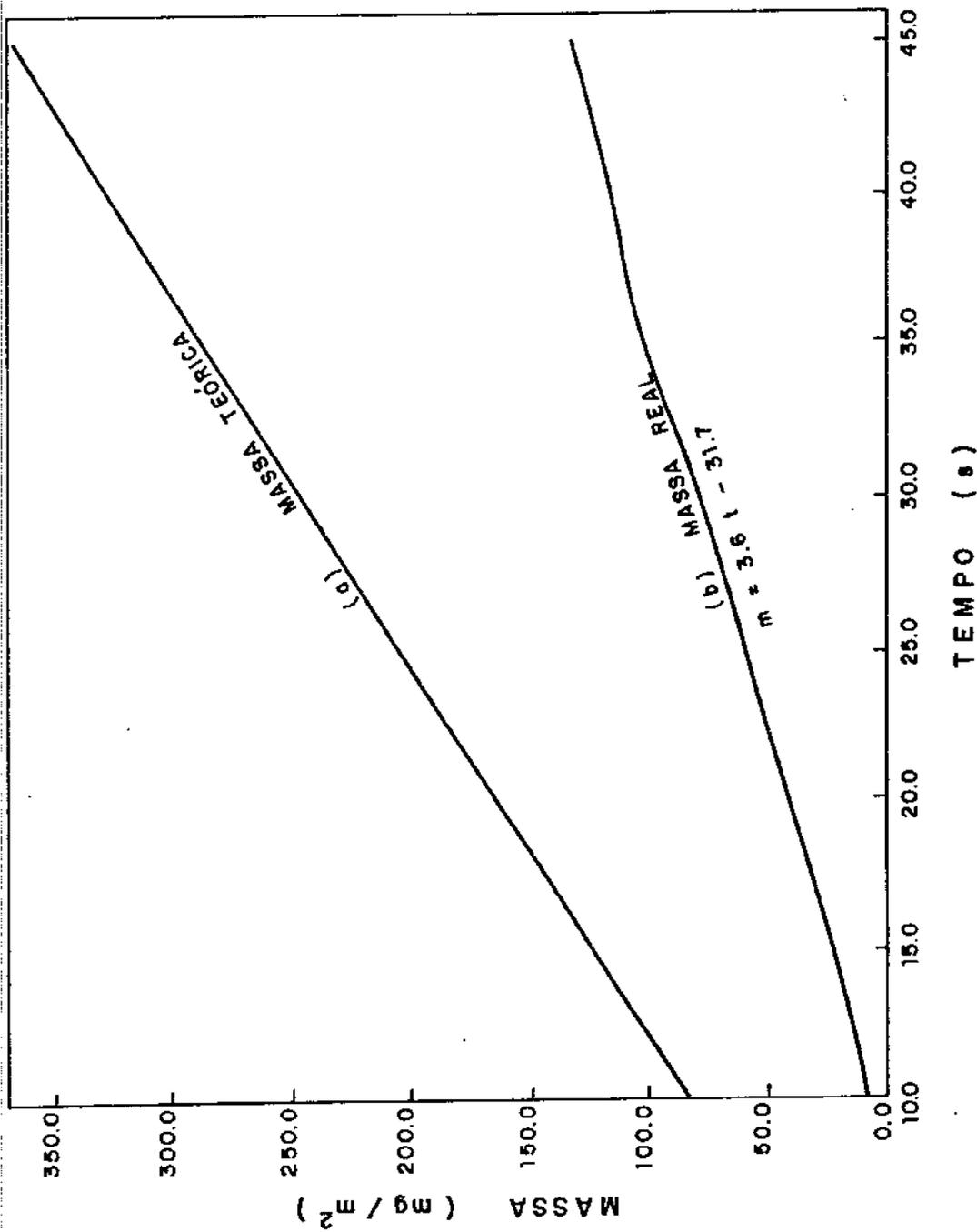


FIGURA 4.7 : (a) MASSA DE NÍQUEL QUE DEVERIA DEPOSITAR-SE COM CORRENTE DE 2.7 mA/cm<sup>2</sup>. (b) MASSA QUE DEPOSITOU-SE OBTIDA POR DISSOLUÇÃO ANÓDICA A 7.1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

lação a área do substrato nũ para tempos maiores de eletrodeposição.

Tabela 4.3. Massa de níquel depositada em função do tempo de deposição a uma corrente de  $-2,7 \text{ mA/cm}^2$ .

| TEMPO DE DEPOSIÇÃO (s) | MASSA TEÓRICA ( $\text{mg/m}^2$ ) | MASSA REAL ( $\text{mg/m}^2$ ) | RENDIMENTO (%) |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 10                     | 82,1                              | 4,3                            | 5,2            |
| 15                     | 123,2                             | 22,3                           | 18,1           |
| 20                     | 164,2                             | 40,3                           | 24,5           |
| 25                     | 205,3                             | 58,3                           | 28,4           |
| 30                     | 246,3                             | 76,2                           | 31,0           |
| 35                     | 287,4                             | 94,3                           | 32,8           |
| 40                     | 328,4                             | 112,3                          | 34,2           |
| 45                     | 369,5                             | 130,3                          | 35,3           |
| 50                     | 410,5                             | 148,3                          | 36,1           |

Desta maneira a tabela 4.3 e a figura 4.7 foram utilizadas para depositar camadas de 10 a  $100 \text{ mg/m}^2$  de níquel sobre platina e posteriormente sobre chapas de aço, já que o potencial de evolução de hidrogênio e de redução do níquel sobre platina e aço são aproximadamente iguais, conforme verificada na solução utilizada.

#### 4.6. ELETRODEPOSIÇÃO DE CAMADAS FINAS DE ESTANHO

A figura 4.8 mostra a varredura ( $20 \text{ mV/s}$ ) realizada no eletrólito de estanhamento iniciando do potencial de equilíbrio da platina neste banho na direção catódica de deposição. No potencial de  $-0,53 \text{ V}$  a corrente começa a assumir valores diferentes de zero dando início à redução de estanho so-

bre a superfície do eletrodo. Em torno de  $-1,00$  V o sentido foi revertido para valores anódicos. O depósito iniciou sua dissolução em  $-0,45$  V produzindo o pico anódico da figura 4.8. A partir daí nenhuma reação eletroquímica foi observada e o oxigênio iniciou sua evolução neste eletrólito em torno de  $2,00$  V.

Mas o aparente início de reação em  $-0,53$  V mostra ser mais anódico quando a escala de corrente é ampliada como pode ser visto na figura 4.9. É possível observar nesta ilustração que, na verdade, a primeira reação eletroquímica tem início em  $-0,25$  V e a segunda em  $-0,53$  V. A região A da figura 4.9 mostra a evolução de hidrogênio enquanto a região B significa a soma desta corrente com a corrente da redução do metal. Este fato foi confirmado pela figura 4.10 que mostra a curva de evolução do hidrogênio no mesmo eletrólito, mesmo pH mas de onde foi retirado o íon metálico. Aqui observamos o início da evolução de hidrogênio pouco acima de  $-0,25$  V. Portanto a reação seguinte (com início em  $-0,53$  V) seria a deposição do estanho. Isto foi confirmado também pelo fato de que todas as tentativas de deposição potencioestática no intervalo catódico de  $0,0$  a  $-0,50$  V seguidas de dissolução anódica galvanostática não revelou presença de depósitos metálicos.

A seguir o potencial foi fixado em  $-0,55$  V e a corrente de deposição estabilizou-se em  $-7$  mA numa área catódica de  $0,28$  cm<sup>2</sup> o que significa uma densidade de corrente de  $-25$  mA/cm<sup>2</sup>. Esta corrente foi então utilizada para produção de depósitos galvanostáticos em vários tempos de deposição, e dissolvidos a uma corrente de  $3,6$  mA/cm<sup>2</sup>. A figura 4.11 exibe de maneira esquemática estas operações. O gráfico de potencial x tempo desta ilustração mostra, no início, o potencial de equilíbrio da platina na solução de estanhamento, o potencial de deposição a  $-25$  mA/cm<sup>2</sup>, o potencial de dissolução a  $3,6$  mA/cm<sup>2</sup> e o potencial do substrato na mesma corrente indicando o instante do término da dissolução. Considerando os tem

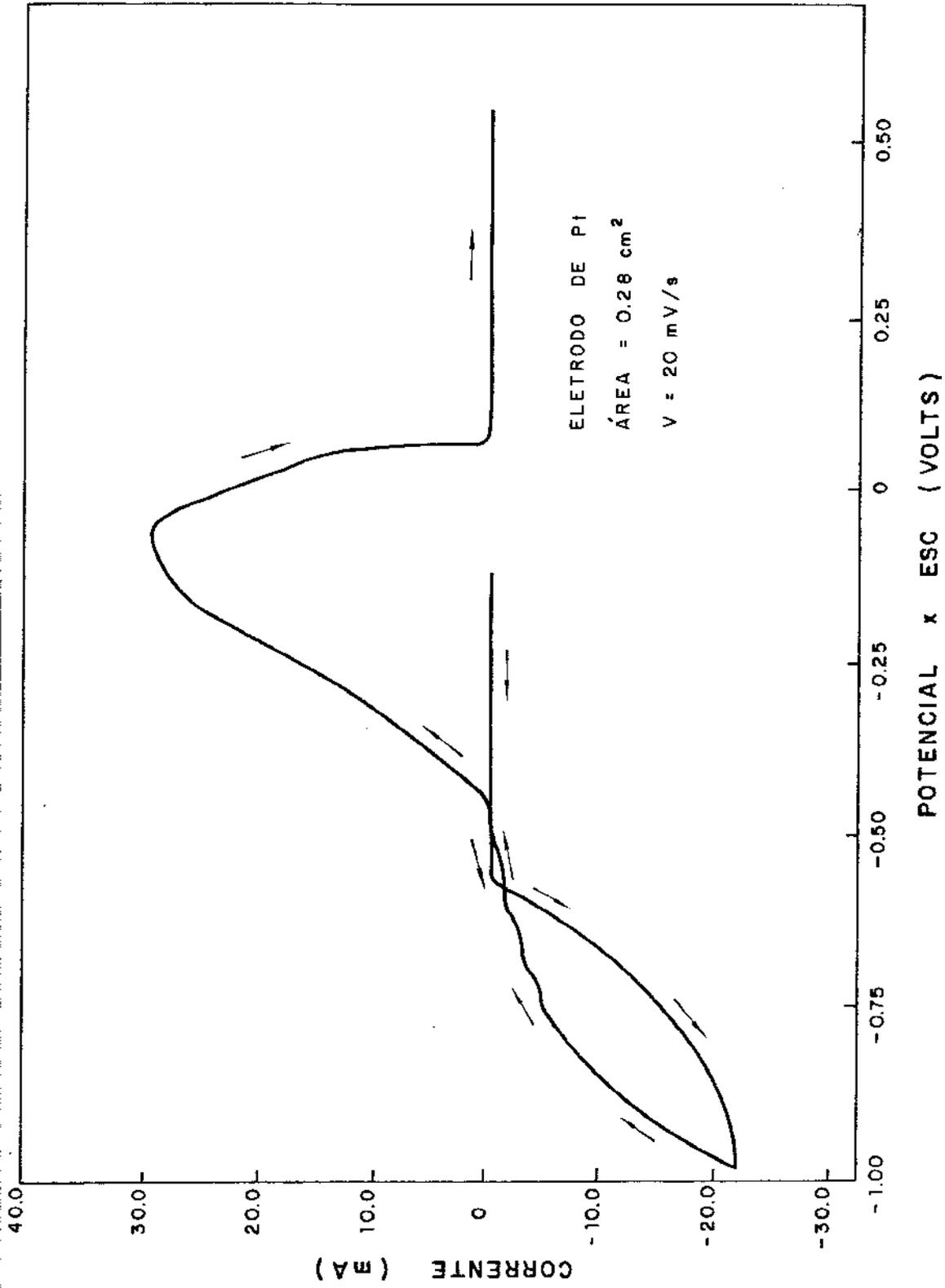


FIGURA 4.8 - VARREDURA POTENCIODINÂMICA NO ELETRÓLITO DE ESTANHAMENTO.

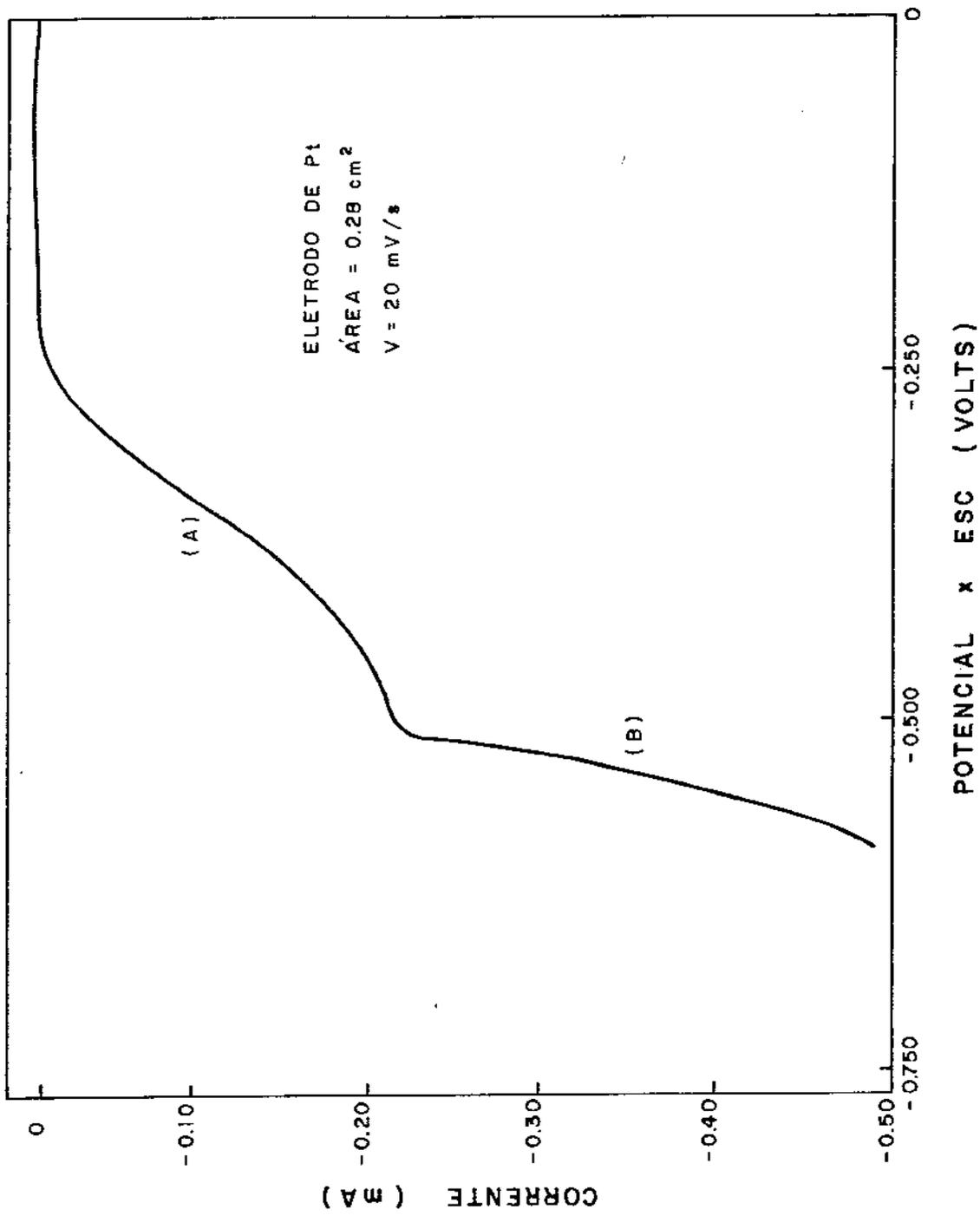


FIGURA 4.9 : REGIÃO ANÓDICA AMPLIADA DA FIGURA 4.8 .

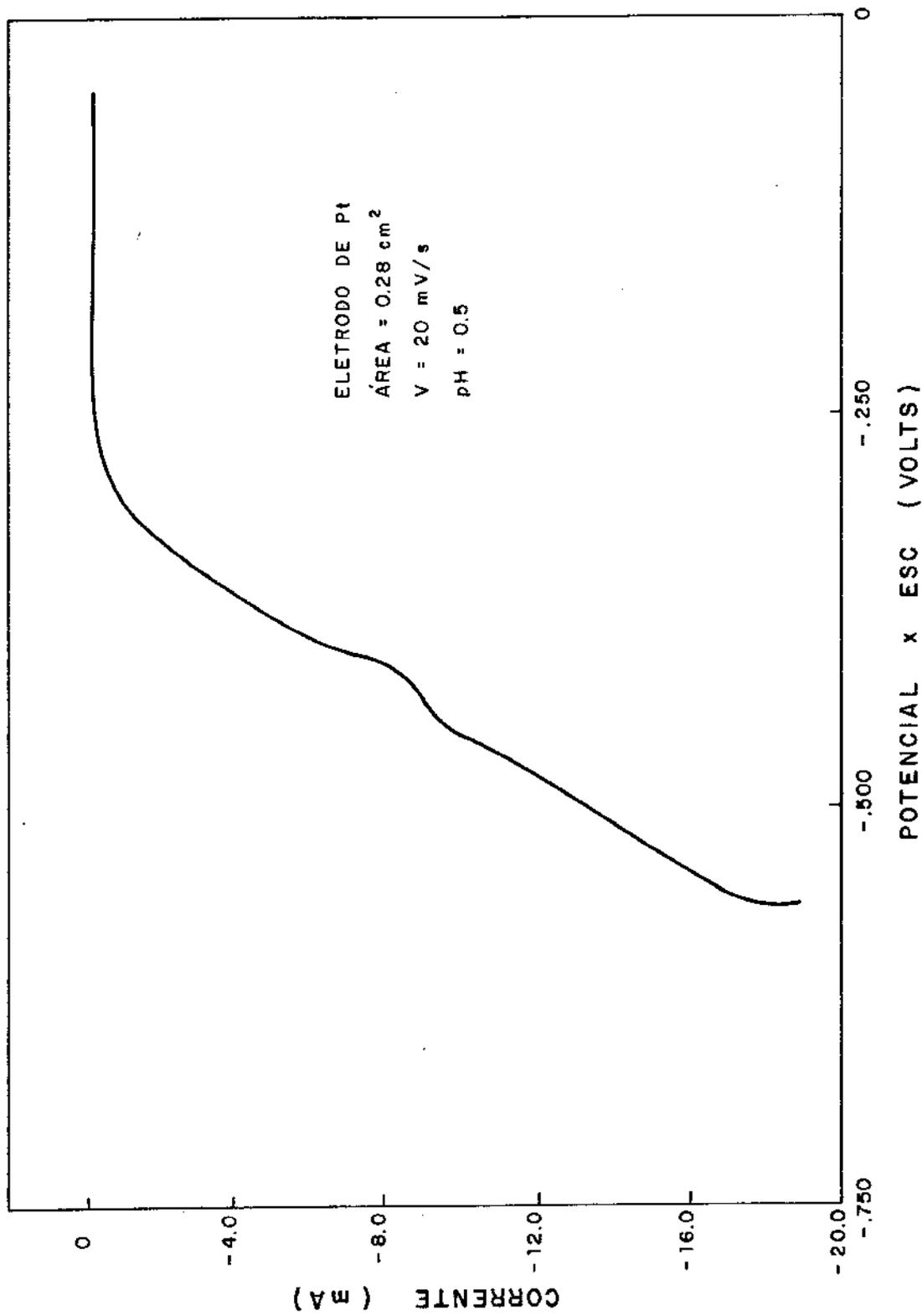


FIGURA 4.10 : VARREDURA CATÓDICA NO ELETRÓLITO SUPORTE DE ESTANHAMENTO MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DE H<sub>2</sub>

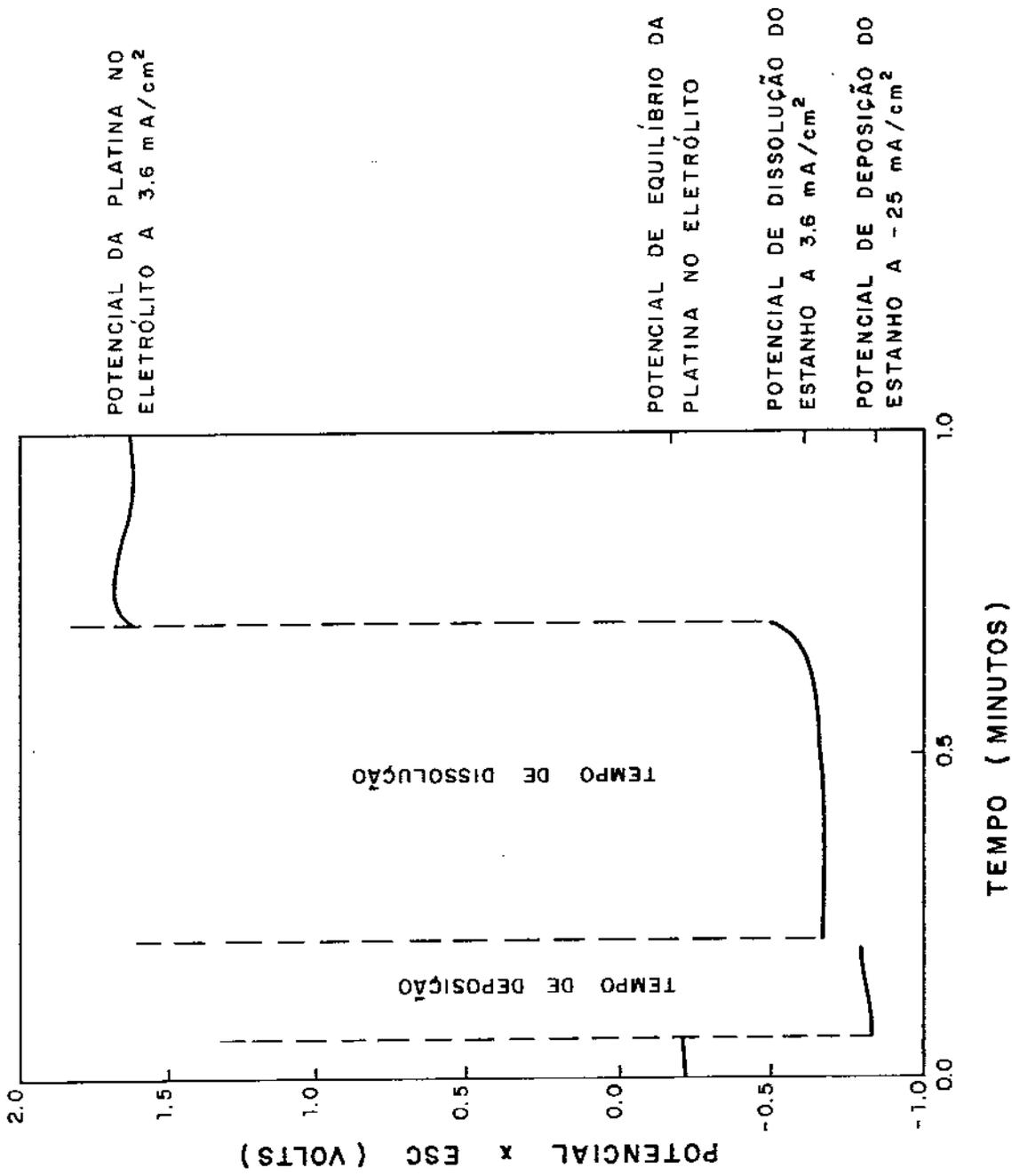


FIGURA 4.11 : DEPOSIÇÃO E DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA DE ESTANHO SOBRE PLATINA .

pos e correntes de deposição e dissolução obtidos através da figura 4.11 a lei de Faraday foi utilizada para produzir a tabela 4.4 que mostra a massa que deveria depositar-se e a massa realmente depositada, bem como o rendimento do processo. Esta

Tabela 4.4. Massa de estanho depositada em função do tempo de deposição a uma corrente de  $-25 \text{ mA/cm}^2$ .

| TEMPO DE DEPOSIÇÃO (s) | MASSA TEÓRICA ( $\text{g/m}^2$ ) | MASSA REAL ( $\text{g/m}^2$ ) | RENDIMENTO (%) |
|------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------|
| 5,0                    | 0,79                             | 0,25                          | 32,5           |
| 7,0                    | 1,08                             | 0,53                          | 49,0           |
| 9,0                    | 1,38                             | 0,81                          | 58,7           |
| 11,0                   | 1,69                             | 1,09                          | 64,5           |
| 13,0                   | 2,00                             | 1,37                          | 68,5           |
| 15,0                   | 2,30                             | 1,65                          | 71,7           |
| 17,0                   | 2,60                             | 1,93                          | 74,2           |

tabela está representada no gráfico da figura 4.12. Esta figura e a tabela 4.4 foram utilizadas para depositar camadas de  $0,3$  a  $1,0 \text{ g/m}^2$  de estanho sobre platina e, posteriormente, sobre chapas niqueladas. O potencial de evolução de hidrogênio e de redução do estanho sobre as superfícies de platina e níquel são praticamente os mesmos, conforme verificação experimental.

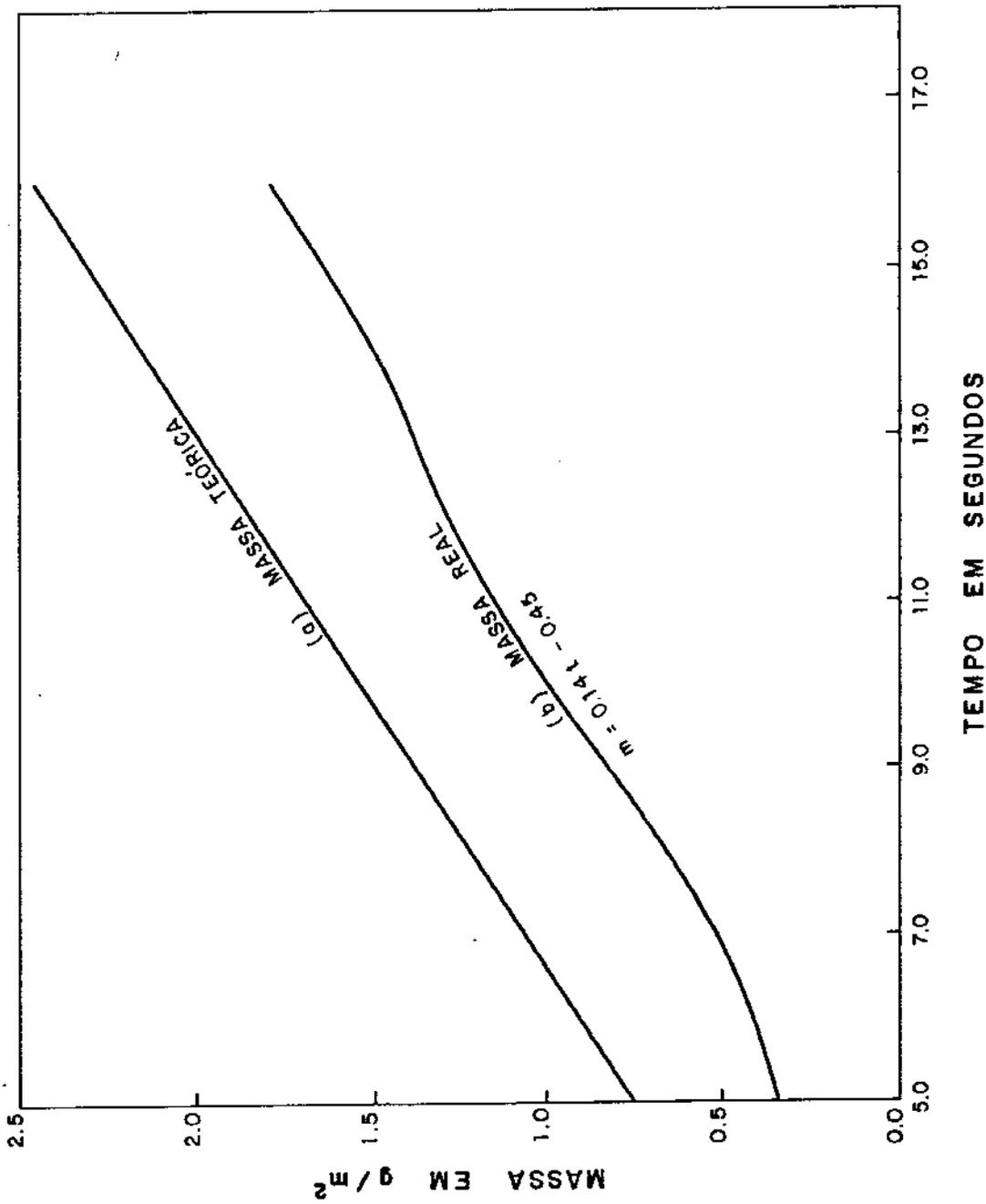


FIGURA 4.12 : ( a ) MASSA DE ESTANHO QUE DEVERIA DEPOSITAR - SE COM DENS. DE CORRENTE DE 25 mA /cm<sup>2</sup> E ( b ) A MASSA QUE REALMENTE DEPOSITOU - SE OBTIDA POR DISSOLUÇÃO ANÓDICA GALVANOSTÁTICA A 3.6 mA /cm<sup>2</sup> .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WATTS, O.P., Trans. Am. Electrochem., vol. 29, p. 395, 1916.
2. DIBARI, G.A., Metal Finishing, p. 23, July 1986.
3. DIBARI, G.A., Metal Finishing, p. 23, August 1986.
4. PUSHPAVANAM, M., RAMAN, Y., Metal Finishing, p. 67, September 1986.
5. DUROSE, A.H., Plating and Surface Finishing, p.52, August 1977.
6. HOARE, J.P., Journal of Electrochemical Soc., vol. 133, nº 12, p. 2491, 1986.
7. BEREZINA, S.I. et. al., Soviet Electrochemistry, vol. 10, nº 6, p. 948, 1974.
8. BERTAZZOLI, R., "Tratamentos Superficiais dos Metais", apostila para o Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1986.
9. DENNIS, J.K., SUCH, T.E., "Nickel and Chromium Plating" , Butter Worth, 2nd ed., London, 1986.
10. HIRSCH, S., Metal Finishing, p. 31, October 1984.
11. HIRSCH, S., Metal Finishing, p. 23, November 1984.
12. "Instructions for Electrodepositing Tin", Tin Research Institute, 4th ed., October 1964.
13. MAYER, L.J., TEICHMANN, R.J., Occidental Chemical Corp., Patente nº GB 2.101.370 A (UK), 7 September 1982.
14. TEICHMANN, R.J., MAYER, L.J., Occidental Chemiccal Corp., Patente nº GB 2.101.634 A (UK), 15 June 1982.
15. TEICHMANN, R.J., MAYER, L.J., Hooker Chemicals and Plastics Corp., Patente nº GB 2.096.175 A (UK), 2 April 1982.

16. MEIBUHR, S., CARTER, P.R., *Electrochem. Technology*, vol. 2, p. 267, 1964.
17. VAN VELZEN, C.J., SLUYTERS-REHBACH, M., SLUYTERS, J.H., *Electrochimica Acta*, vol. 32, nº 5, p. 815, 1987.
18. Referência 2 do Capítulo 2, deste trabalho.
19. BERTAZZOLI, R., BRESCIANI, E., *Anais do VI Encontro Brasileiro de Tratamentos de Superfícies (EBRATS)*, vol. 3, p. 200, São Paulo, 1989.

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZAÇÃO DAS CHAPAS PRÉ-NIQUELADAS

### 5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo trataremos da modificação do processo de fabricação das folhas de Flandres através da interposição de uma camada de níquel entre o aço base e o revestimento de estanho. A partir desta operação os outros procedimentos fazem parte do processo convencional de fabricação. A seguir as chapas de aço estanhadas serão submetidas à dissolução anódica e difração de Raios-X para medir a quantidade de estanho livre e identificar as ligas formadas após a fusão do estanho. Através de polarizações catódicas e medida da corrente de corrosão tentaremos estabelecer a influência do teor de níquel sob o estanho na resistência à corrosão.

### 5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os depósitos de níquel e estanho foram feitos sobre chapas de aço de 0,2 mm de espessura média fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional. As dimensões das chapas foram de 9 cm de comprimento por 1,7 cm de largura, significando área total de  $15,3 \text{ cm}^2$ . Conforme visto no capítulo anterior o níquel foi depositado a uma densidade de corrente e  $2,7 \text{ mA/cm}^2$  (corrente total de 41,3 mA) e o estanho a densidade de corrente de  $25 \text{ mA/cm}^2$  (corrente total de 382,5 mA). As massas de níquel depositadas foram de 10, 20, 40, 60, 80, 100  $\text{mg/m}^2$  enquanto as de estanho foram  $0,3 \text{ g/m}^2$ ,  $0,5 \text{ g/m}^2$  e  $0,8 \text{ g/m}^2$ . A combinação destes revestimentos produzem 36 amostras. Para cada en

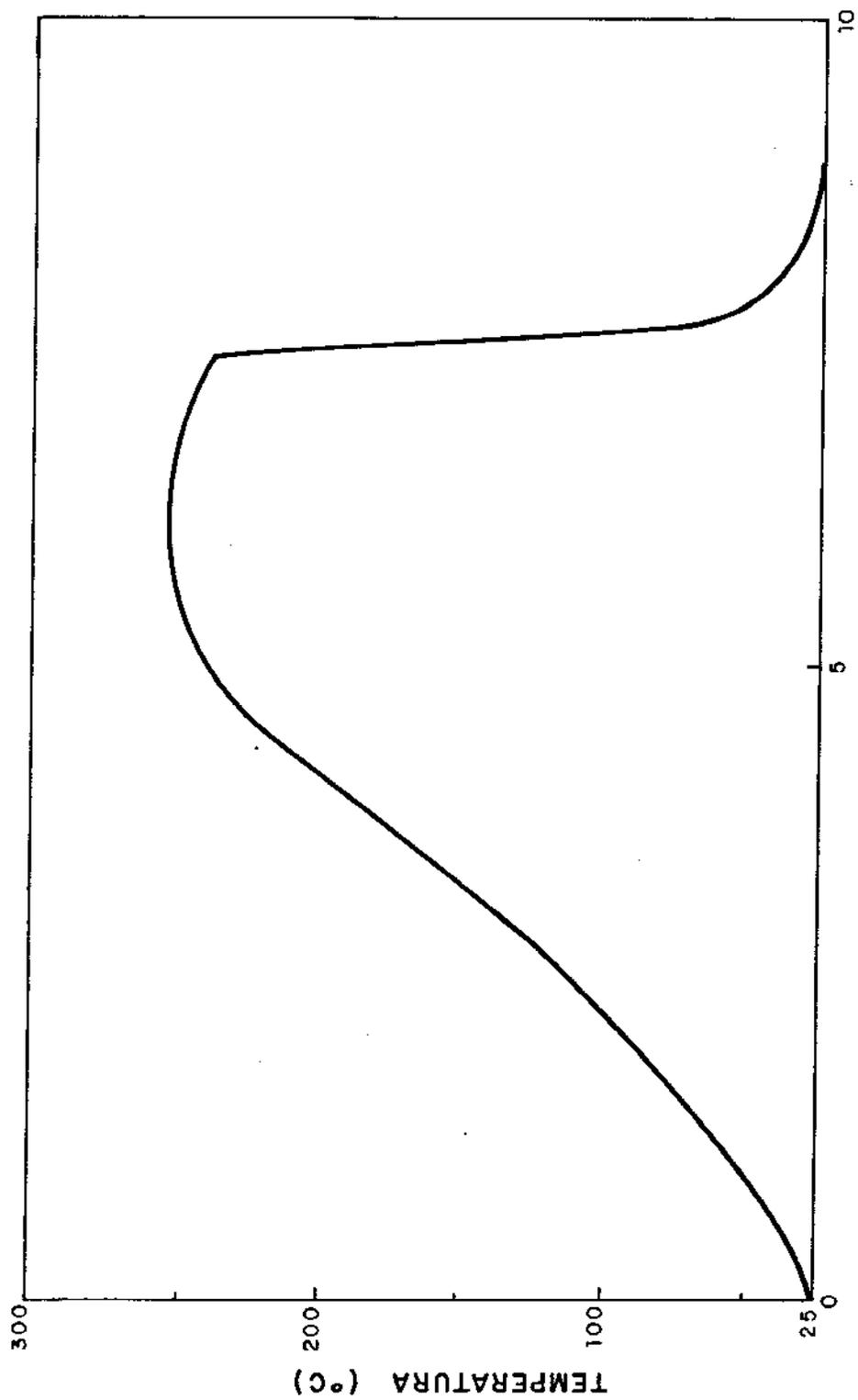


FIGURA 5.1 : PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A REFUSÃO DO REVESTIMENTO DE ESTANHO .

saio realizado foram produzidas 72 amostras sendo 36 com tratamento de difusão do níquel no aço, simulando a deposição de níquel antes do recozimento das chapas, e as outros 36 sem difusão do níquel, ou seja, deposição direta do estanho sobre níquel, simulando a deposição do níquel imediatamente antes do estanhamento na linha de produção.

A difusão do níquel depositado no substrato de aço foi feita no interior de um tubo de quartzo no qual foi feito vácuo de  $10^{-4}$  torr utilizando uma bomba mecânica. A seguir foi introduzido hidrogênio até que a pressão atingisse aproximadamente  $10^{-2}$  torr. Com isto procuramos evitar a alteração da massa do revestimento por problemas de oxidação e também para evitar o aparecimento de uma camada de óxido entre o níquel e o estanho. A ampola de quartzo, com as chapas níqueladas foi introduzida num forno com a temperatura controlada em  $700^{\circ}\text{C}$  e aí mantida durante 1 minuto. Após este tempo as amostras foram resfriadas bruscamente. Este tempo e temperatura de difusão foram escolhidos de maneira a reproduzir aproximadamente o processo de recozimento contínuo da tira de aço na usina.

O abrilhantamento por fusão do revestimento de estanho foi feito através de um gerador de corrente alternada utilizando 30A. Cada amostra foi conectada aos terminais deste gerador atingindo a temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$  em 6s, conforme o perfil de temperatura em função do tempo da figura 5.1. Após estes tempos as amostras foram mergulhadas em água à temperatura ambiente. Descontando a temperatura ambiente o gradiente da temperatura imposto à chapa foi de  $37^{\circ}\text{C/s}$  no aquecimento. Este perfil de temperatura da figura 5.1 foi obtido soldando um termopar tipo K no centro de uma amostra e conectando-a a um registrador tipo XT.

Para as técnicas de dissolução anódica, polarização catódica e difração de Raios-X, os procedimentos experimentais foram apresentados no capítulo 3.

### 5.3. FORMAÇÃO DE LIGAS EM FOLHAS DE FLANDRES PRÉ-NIQUELADAS

A figura 5.2 apresenta a dissolução anódica galvanostática de uma chapa com  $0,5 \text{ mg/m}^2$  de estanho aplicado sobre  $20 \text{ mg/m}^2$  de níquel. Este gráfico de potencial em função do tempo de dissolução, a uma corrente constante de  $0,2 \text{ mA/cm}^2$ , foi escolhido aleatoriamente e mostrado aqui como representante de todas as combinações de revestimentos ( $10\text{-}100 \text{ mg/m}^2$  de níquel com  $0,3\text{-}0,8 \text{ g/m}^2$  de estanho) utilizadas neste trabalho, por possuírem a mesma forma. A difusão prévia do níquel no aço também não alterou a quantidade ou posição dos patamares. Ou seja, os dois processos simulados aqui, de deposição do níquel antes e após o recozimento da chapa de aço, produziram figuras semelhantes na dissolução galvanostática.

Na figura 5.2 podemos observar três patamares que provavelmente significam a dissolução do estanho livre, da camada de liga e do substrato ferroso, acompanhando o sentido crescente do eixo dos tempos.

A figura 5.3 (A) mostra a dissolução potenciodinâmica da mesma amostra e, a 5.3 (B), de uma amostra sem pré-niquelação (processo convencional de fabricação), ambas abrilhantadas por fusão a  $250^\circ\text{C}$  e dissolvidas a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV/s}$ . O primeiro pico representa em ambas a dissolução do estanho livre enquanto o segundo na figura 5.3 (B) é relativo a dissolução da liga  $\text{FeSn}_2$ , a exemplo da figura 3.5. Se compararmos as figuras 5.3 (A) e 5.3 (B), o segundo pico relativo à dissolução do  $\text{FeSn}_2$  não está presente na parte (A) que apresenta o pico de dissolução do estanho e uma linha ascendente sem definição de outros picos. A região de potencial onde deveria aparecer o pico dissolução do  $\text{FeSn}_2$ , conforme a figura 5.3 (B) permaneceu com a corrente próxima de zero. Vã-

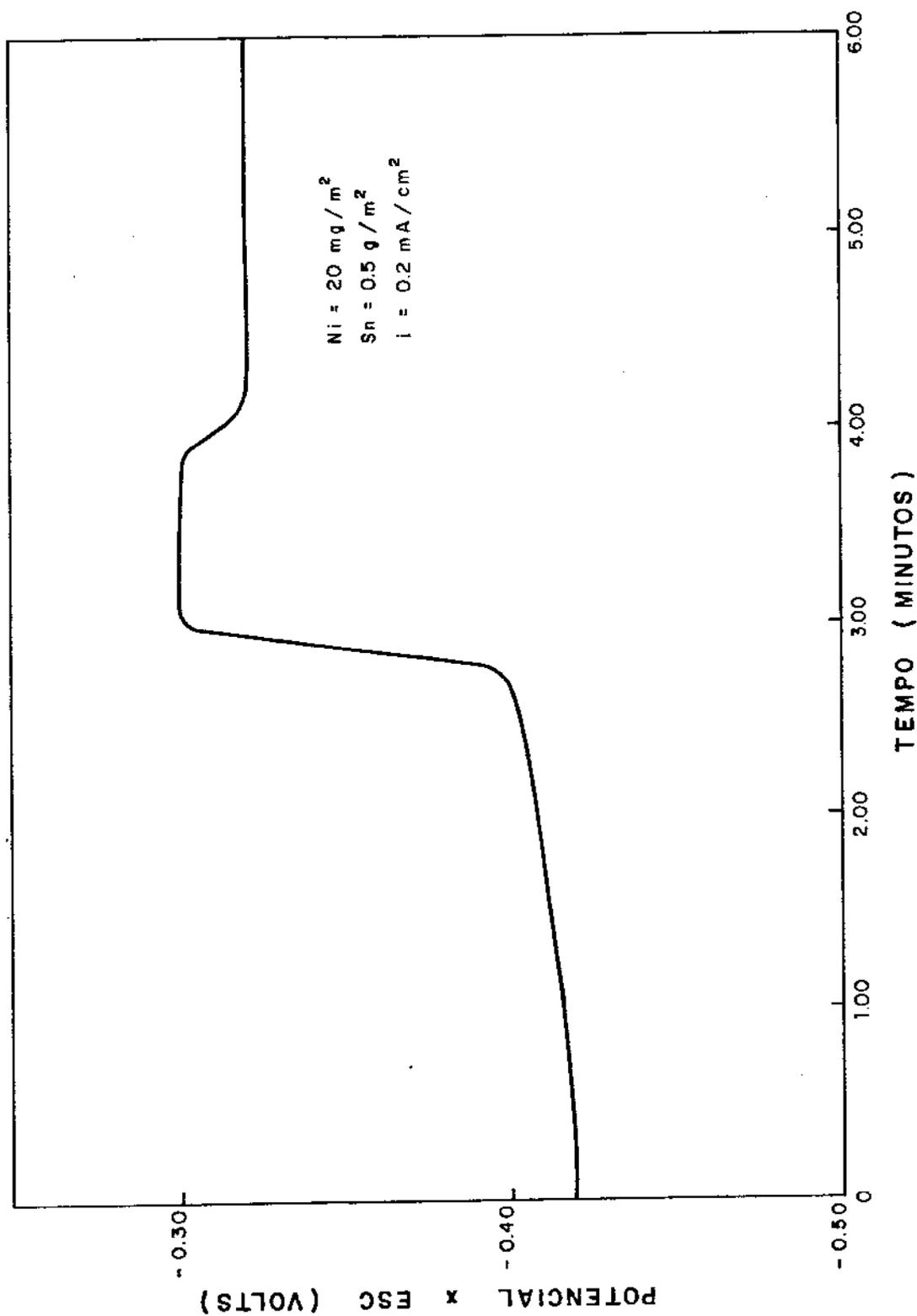


FIGURA 5.2 : GRÁFICO DE POTENCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO OBTIDO DURANTE A DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA DE UMA CHAPA ESTANHADA PRÉ-NIQUELADA.

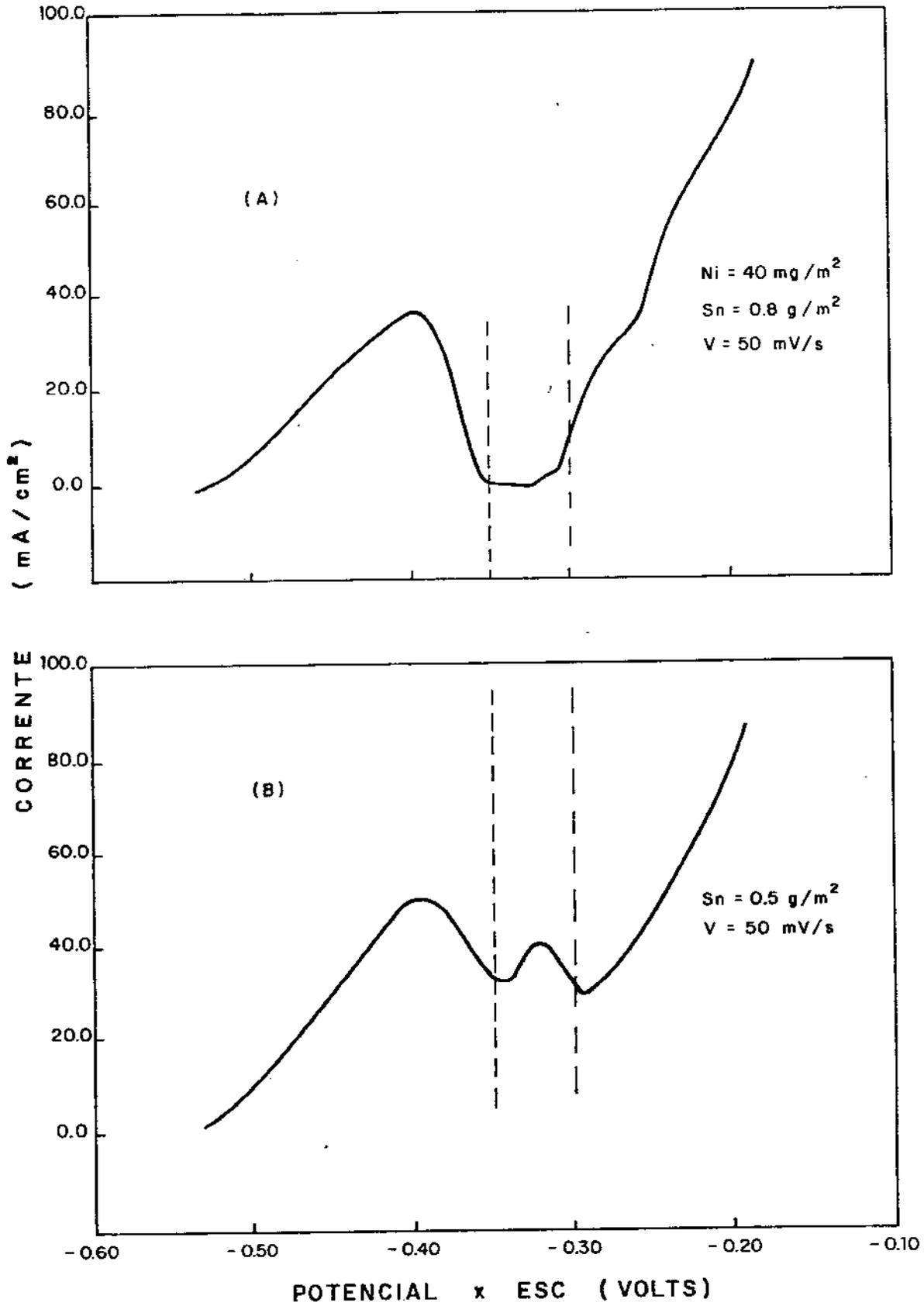


FIGURA 5.3 : VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA EM (A) CHAPA ESTANHADA PRE-NIVELADA E (B) CHAPA ESTANHADA SEM NÍQUEL. AMBAS FORAM ABRI-LHANTADAS A 250 °C PARA FORMAÇÃO DA CAMADA DE LIGA .

rias velocidades de varredura, como 5, 10, 20 e 50 mV/s, foram utilizadas na tentativa de definir melhor eventuais picos de dissolução, produzindo gráficos de potencial x corrente muito próximos da figura 5.3 (A).

A falta de outros picos, além do estanho, nesta figura pode significar que a camada de liga seja mais nobre que o aço, muito fina e porosa, propiciando o ataque preferencial da base. O aparecimento do patamar superior da figura 5.2 pode significar um início de dissolução da camada de liga para em seguida passar à dissolução do aço.

Também a difusão ou não do níquel no aço não alterou a forma da figura 5.3 (A). Como existe uma tendência muito forte para a formação de liga Sn-Ni, mesmo à temperatura ambiente<sup>(1)</sup>, provavelmente a fusão do estanho a 250°C iguale as estruturas tornando-as independentes da difusão prévia do níquel no substrato.

Este fato pode ser confirmado se observarmos o espectro obtido por difração de Raios-X da figura 5.4 (A) relativa à deposição de estanho sobre chapa níquelada e a figura 5.4 (B) relativa à deposição de estanho sobre chapa de aço com níquel difundido. Ambas repetem exatamente os mesmos picos após a fusão do revestimento. Relacionando os prováveis picos que poderiam aparecer a tabela 5.1 mostra suas distâncias interplanares<sup>(2)</sup>. Na figura 5.4 (A) estão identificados os picos com suas respectivas distâncias interplanares, calculadas a partir dos valores de  $2\theta$ . O primeiro pico à direita, com  $d = 1,43$  corresponde ao ferro da base. O pico com  $d = 2,02$  pode ser tanto Sn como  $Ni_3Sn$ . Em  $d = 2,03$  temos a possibilidade de ter  $Ni_3Sn_4$  pois este volta a aparecer em  $d = 2,06$ . Neste local poderíamos ter também o  $FeSn_2$  que a voltametria de dissolução anódica da figura 5.3 (A) mostrou não existir. Os picos com  $d = 2,79$  e  $2,91$  são de estanho. Resta identificar os picos com  $d = 3,10$  e  $d = 2,54$ . Se considerarmos que há  $Ni_3Sn$  em  $d = 2,02$

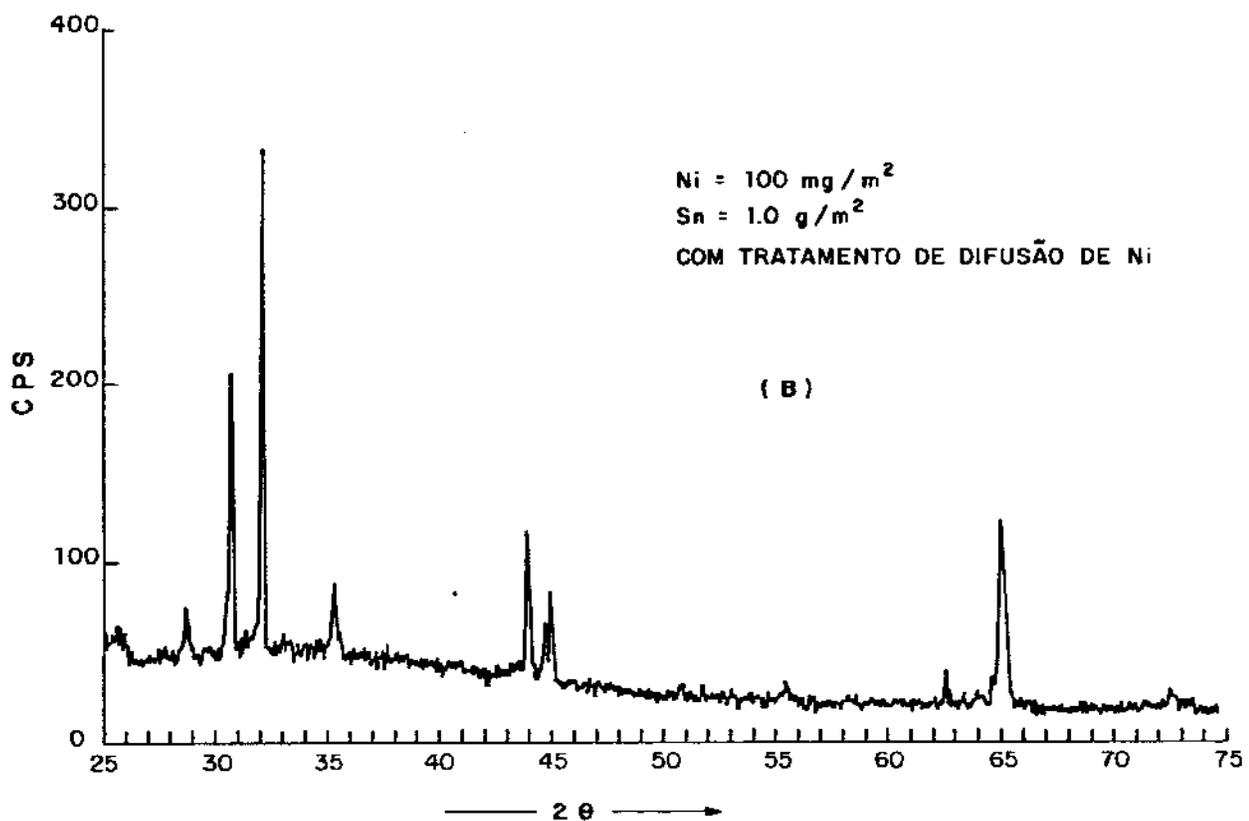
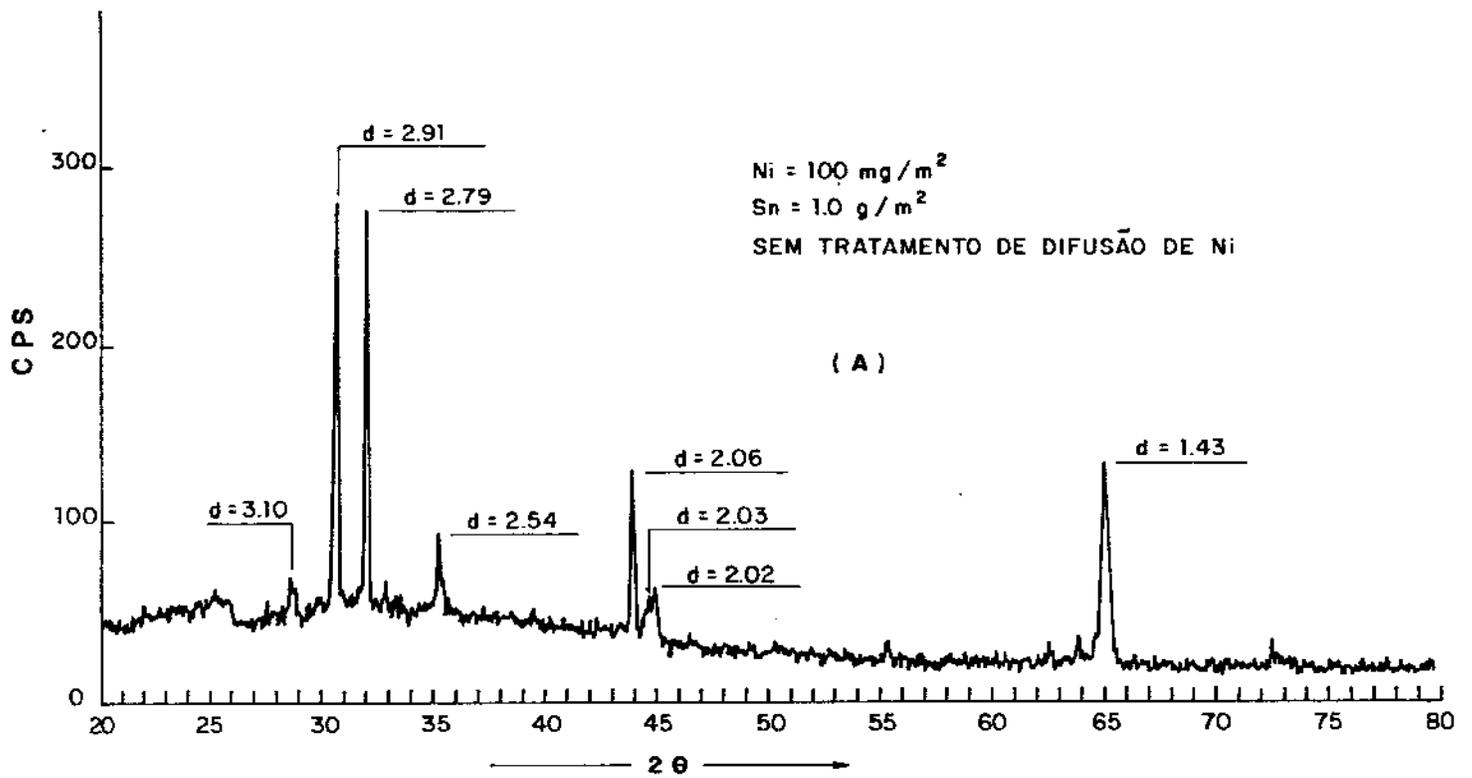


FIGURA 5.4 : ESPECTRO OBTIDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X DE :

(A) CHAPA ESTANHADA PRÉ-NIQUELADA

(B) CHAPA ESTANHADA COM NÍQUEL DIFUNDIDO NO AÇO.

Tabela 5.1. Prováveis constituintes da chapa estanhada pré-niquelada e suas distâncias interplanares.

|                                 | d(A°) |      |      |
|---------------------------------|-------|------|------|
|                                 | Fe    | 2,03 | 1,46 |
| Ni                              | 2,03  | 1,76 | 1,25 |
| Sn                              | 2,92  | 2,79 | 2,02 |
| FeSn <sub>2</sub>               | 2,56  | 2,06 | 1,52 |
| FeSn                            | 3,20  | 2,04 | 1,70 |
| Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> | 2,95  | 2,06 | 2,03 |
| Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> | 2,90  | 2,08 | 2,04 |
| Ni <sub>3</sub> Sn              | 3,12  | 2,13 | 2,02 |
| NiSn                            | 2,99  | 2,89 | 2,07 |

Tabela 5.2. Distâncias interplanares obtidas por difração de Raios-X em chapa estanhada pré-niquelada.

| d(A°) | CONSTITUINTES POSSÍVEIS                             |
|-------|---|
| 1,43  | Fe  |
| 2,02  | Sn, Ni <sub>3</sub> Sn                              |
| 2,03  | Fe, Ni, Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>             |
| 2,06  | Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , FeSn <sub>2</sub> |
| 2,54  | ?   |
| 2,79  | Sn  |
| 2,91  | Sn, NiSn  |
| 3,10  | ?   |

então também poderá existir em  $d = 3,10$ . Ficaria, como alternativa, a possibilidade de atribuir o pico com  $d = 2,54$  à FeSn<sub>2</sub>. Como este composto não se formou pode ser que este pico esteja relacionado com uma liga ternária Fe-Ni-Sn. Existem evidências experimentais<sup>(1)</sup> de que esta liga produz um espectro de difração similar ao do FeSn<sub>2</sub> e possui composição química de 14,4%Fe, 3,5% de Ni e 82,1% Sn. A soma das massas de Fe e Ni

daria 17,9% valor este muito próximo aos 18,8% de Fe presente no  $\text{FeSn}_2$ . Considera-se também que a liga ternária  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Sn}$  tenha a estrutura cristalina do  $\text{FeSn}_2$  e que os átomos de Ni substituem os átomos de Fe na rede.

Portanto se consideramos  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  em  $d = 2,03$  e  $2,06$ , Sn também em  $d = 2,02$ , sobram  $d = 2,54$  e  $3,10$  que poderiam estar relacionados com a liga ternária.

Neste caso, considerando que a dissolução anódica se dê por fases, poderíamos atribuir ao primeiro patamar superior da figura 5.2 a dissolução de uma liga  $\text{Ni-Sn}(\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  provavelmente) ou a dissolução de uma liga ternária  $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Sn}$  e o ataque anódico do aço, ao segundo patamar. Devemos lembrar que, pelo fato das ligas serem mais nobres, talvez o aço esteja sendo dissolvido antes que toda camada de liga o seja.

#### 5.4. MEDIDA DE ESTANHO LIVRE EM CHAPAS ESTANHADAS E PRÉ-NIQUELADAS

A massa de estanho livre por unidade de área presente nas amostras foi obtida através da medida do tempo de dissolução galvanostática em gráficos como o da figura 5.2. Cinco lotes de amostras foram preparados e o resultado apresentado através das figuras 5.5, 5.6 e 5.7 representam uma média destes valores. Essas figuras apresentam a massa de estanho livre como função da massa de níquel depositada sobre o aço.

A figura 5.5 apresenta estes resultados para três revestimentos de estanho ( $0,8-0,5-0,3 \text{ g/m}^2$ ) depositados sobre o níquel difundido. Para melhor visualização foram traçadas retas médias, antes e depois do ponto máximo de estanho livre. Considerando a tendência inicial de aumento do estanho livre observamos que a menor quantidade de estanho ligado ocorre

quando a camada intermediária é de  $40 \text{ mg/m}^2$  de níquel depositado e difundido. A partir daí, para massas maiores de níquel o estanho livre diminui revelando quantidades maiores de liga.

Quando não se faz a difusão da camada de níquel o máximo de estanho livre ocorre a teores menores de níquel conforme se observa na figura 5.6. Nesta ilustração o cruzamento das retas médias revela uma tendência de máximo em torno de  $20 \text{ mg/m}^2$  de níquel. A razão destes valores ótimos podem estar relacionados com a estequiometria dos compostos formados na camada de liga onde provavelmente exista  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  além do ternário  $\text{Fe}(\text{Ni})-\text{Sn}$ .

Comparando as figuras 5.5 e 5.6 podemos observar que para revestimentos mais espessos de estanho ( $0,8 \text{ g/m}^2$ ) a quantidade de estanho livre é sempre maior quando não se faz a difusão do níquel no aço. Por outro lado nas camadas mais finas de estanho ( $0,5$  e  $0,3 \text{ g/m}^2$ ) a quantidade de estanho livre é superior após abrilhantamento sobre níquel difundido.

Um lote extra de amostras passou por um processo de simulação da cura do verniz utilizado em alguns casos para revestimento da região interna da embalagem fabricada com folhas de Flandres. A cura foi feita a  $200^\circ\text{C}$  por 20 minutos. Durante este tempo espera-se que a camada de liga aumente reduzindo a massa de estanho livre. De fato a figura 5.7 mostra os resultados obtidos a partir da dissolução anódica. Observando esta figura podemos considerar que todos os resultados são muito bons de  $10$  a  $60 \text{ mg/m}^2$  de níquel difundido ou não, quando comparados com a quantidade de estanho livre obtida sem níquel. De qualquer modo o processo sem difusão apresentou vantagem neste caso. Para os revestimentos mais finos de estanho não foi possível detectar estanho livre após a cura, mesmo a correntes de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ .

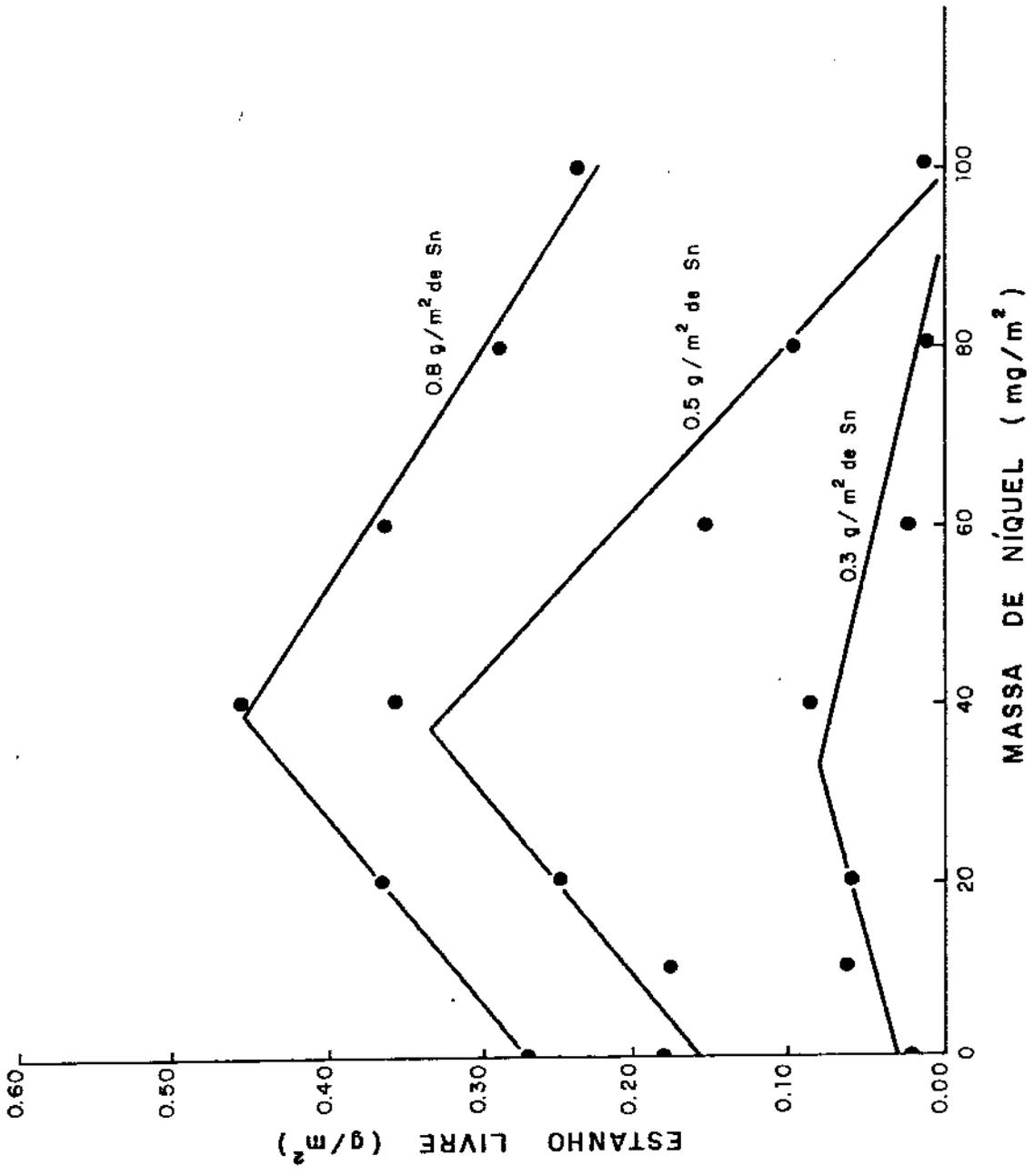


FIGURA 5.5 - MASSA DE ESTANHO LIVRE OBTIDA APÓS O ABRILHANTAMENTO EM FUNÇÃO DA MASSA DE NÍQUEL DEPOSITADA E DIFUNDA NO AÇO.

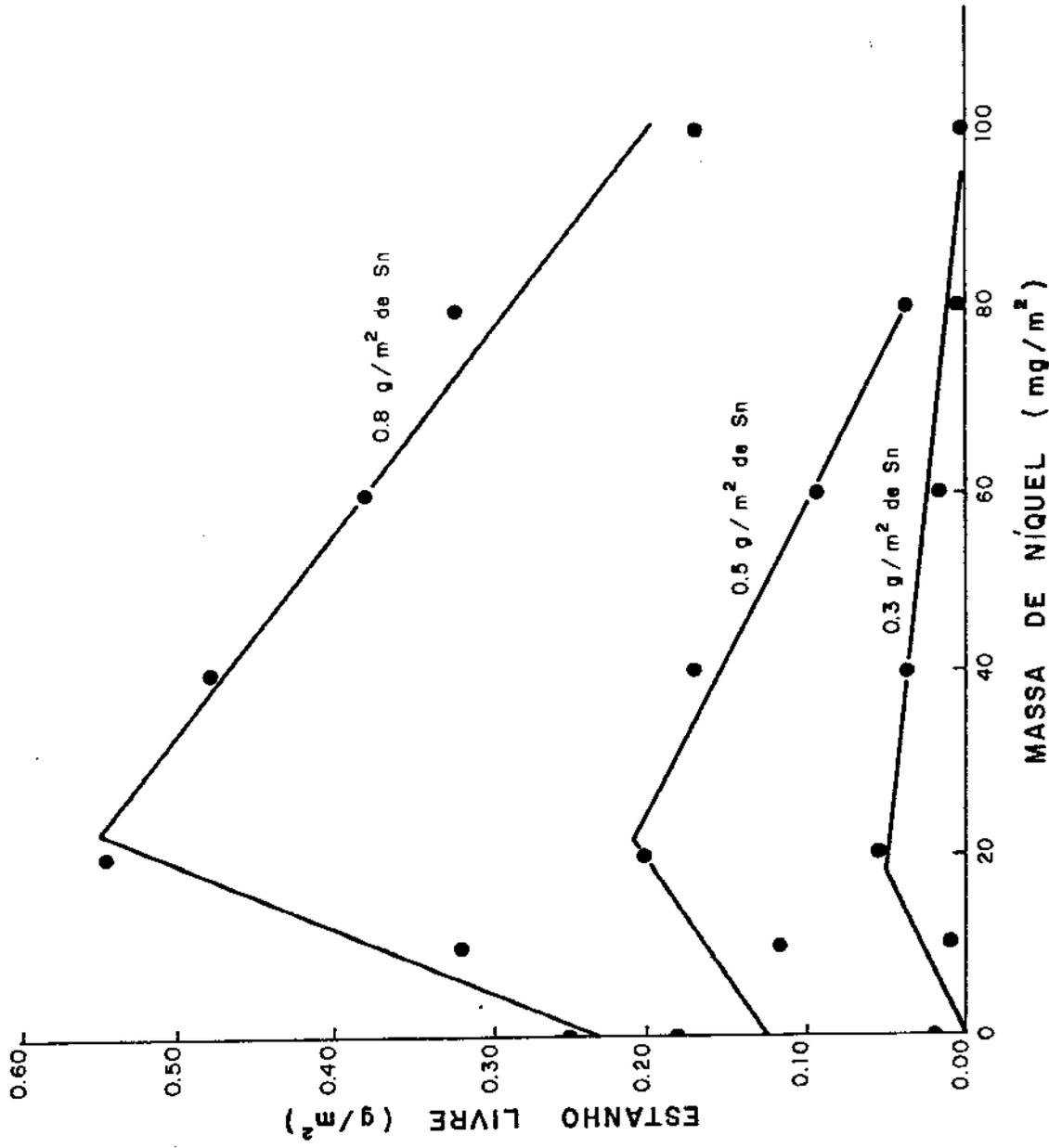


FIGURA 5.6 : MASSA DE ESTANHO LIVRE OBTIDA APÓS O ABRILHANTAMENTO EM FUNÇÃO DA MASSA DE NÍQUEL DEPOSITADA SOBRE O AÇO.

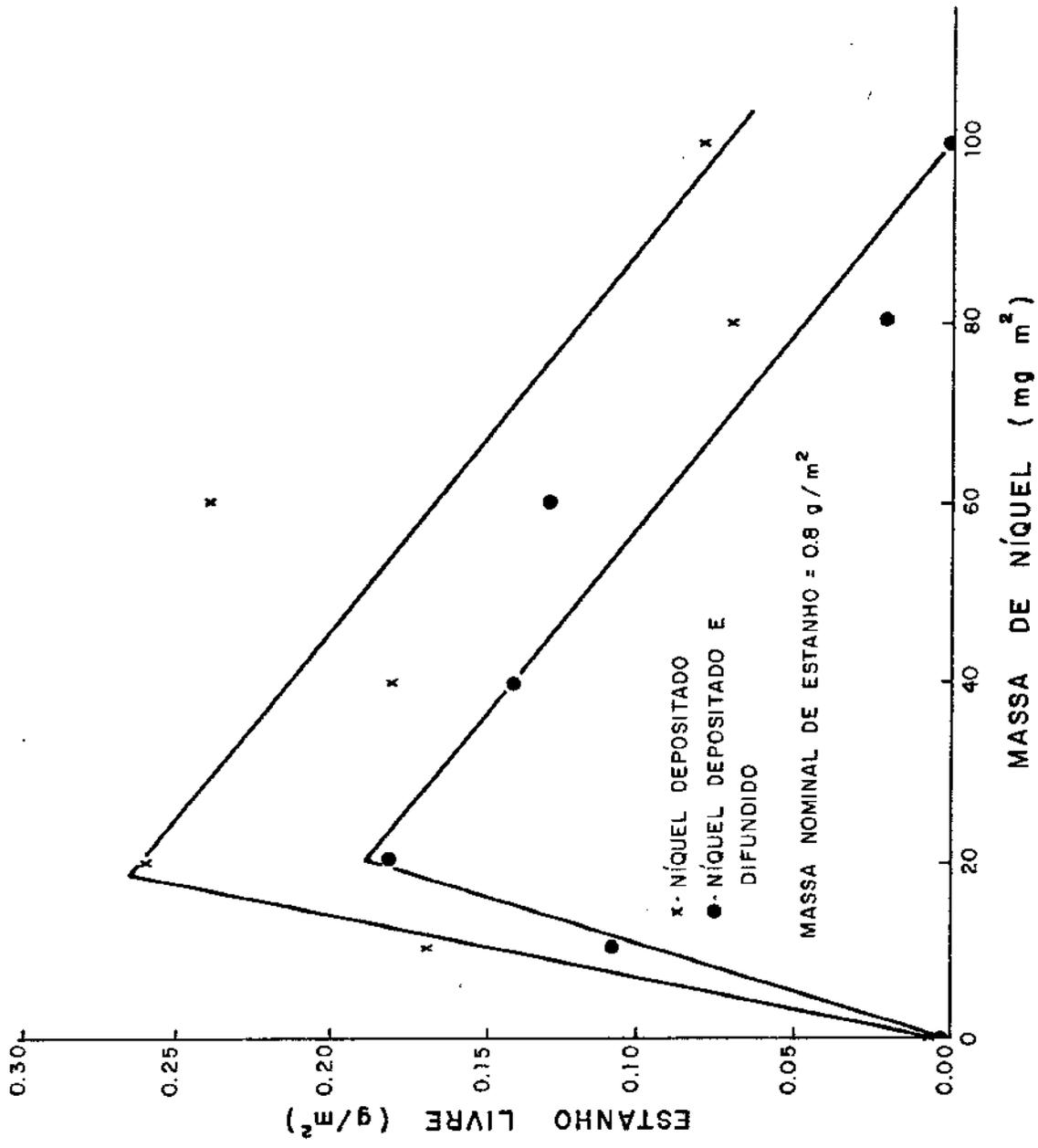


FIGURA 5.7 : MASSA DE ESTANHO LIVRE APÓS SIMULAÇÃO DA CURA DO VERNIZ .

### 5.5. MEDIDA DA CORRENTE DE CORROSÃO COMO FUNÇÃO DA MASSA DE NÍQUEL SOB O ESTANHO

Já tem sido demonstrado que a resistência à corrosão das folhas de Flandres é influenciada pela massa do estanho depositado sendo diretamente proporcional a esta<sup>(3)</sup>. Este trabalho constata este fato e verifica também que a massa da camada de níquel depositado sob o estanho desempenha um papel importante na resistência à corrosão da folha de Flandres pré-niquelada.

Os vários revestimentos, 10 a 100 mg/m<sup>2</sup> de níquel difundido ou não no aço, combinado com 0,3 a 0,8 g/m<sup>2</sup> de estanho na superfície foram submetidos à polarizações catódicas após o abrilhantamento. Conforme descrito no item 5.2 utilizou-se um meio cítrico, pH3 para estes ensaios. Os dados obtidos, através da polarização ponto a ponto (50 mV/2 min), são mostrados no gráfico de potencial em função do logaritmo da densidade de corrente, representado na figura 5.8. A polarização de todas as amostras resultou em figuras muito semelhantes a esta. A região linear de todas elas foi submetida a uma regressão linear logarítmica e extrapolada para obter a densidade da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). É preciso ressaltar que estes valores não devem ser considerados como absolutos e sim como uma comparação interna da influência da pré-niquelação no processo de fabricação das chapas.

A figura 5.9 apresenta as correntes de corrosão obtidas através de polarizações catódicas em função da massa de níquel depositada sob o estanho. Neste processo onde o níquel não foi difundido no aço a melhor resistência à corrosão foi detectada na faixa de 10 a 40 mg/m<sup>2</sup> de níquel para os três revestimentos (0,3-0,5-0,8 g/m<sup>2</sup>) de estanho utilizados neste trabalho. Muito embora estes valores sejam considerados valores

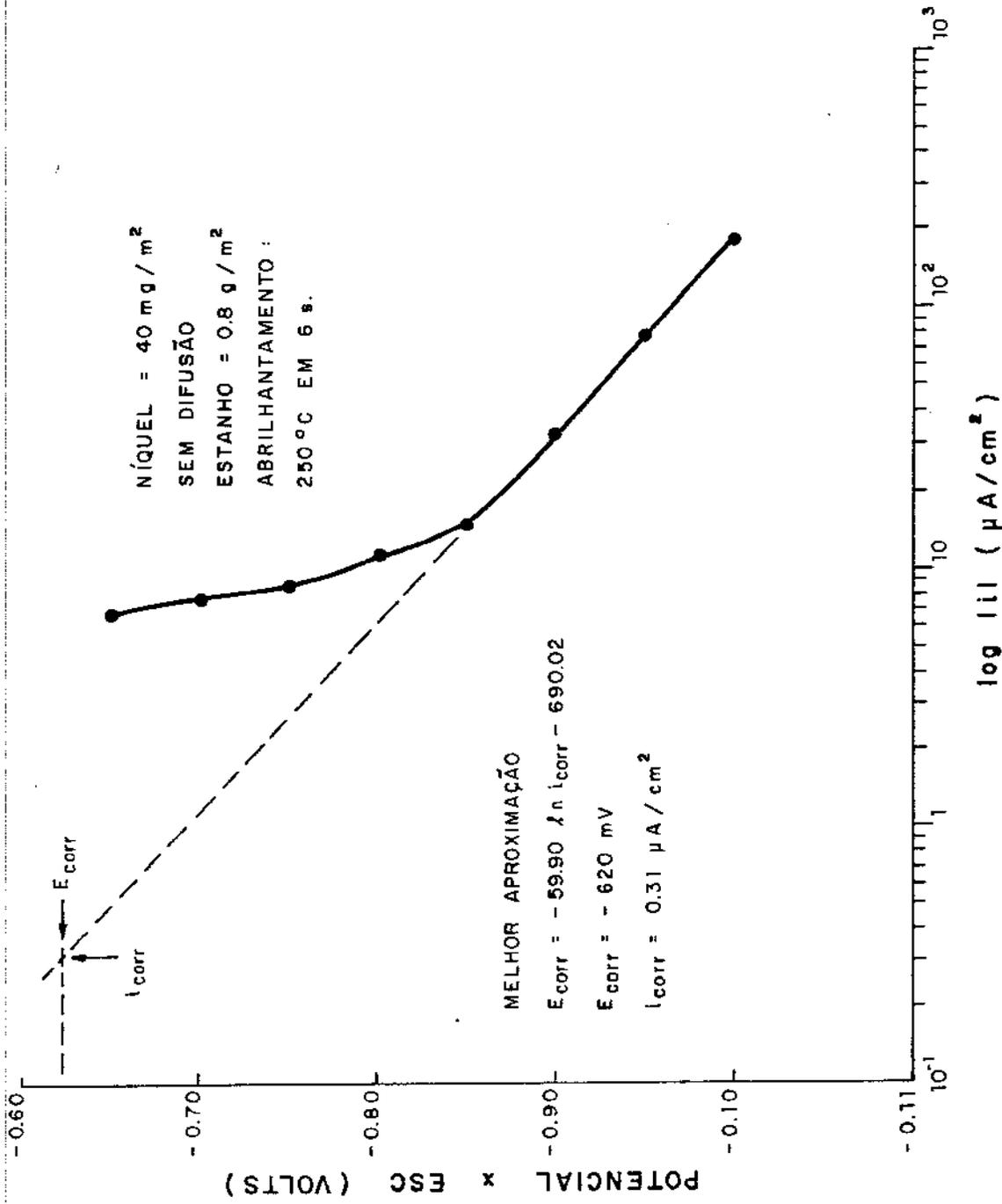


FIGURA 5.8 : FIGURA REPRESENTATIVA DAS POLARIZAÇÕES CATÓDICAS REALIZADAS NAS FOLHAS DE FLANDRES PRÉ-NIQUELADAS EM SOLUÇÃO CÍTRICA , pH<sub>3</sub>.

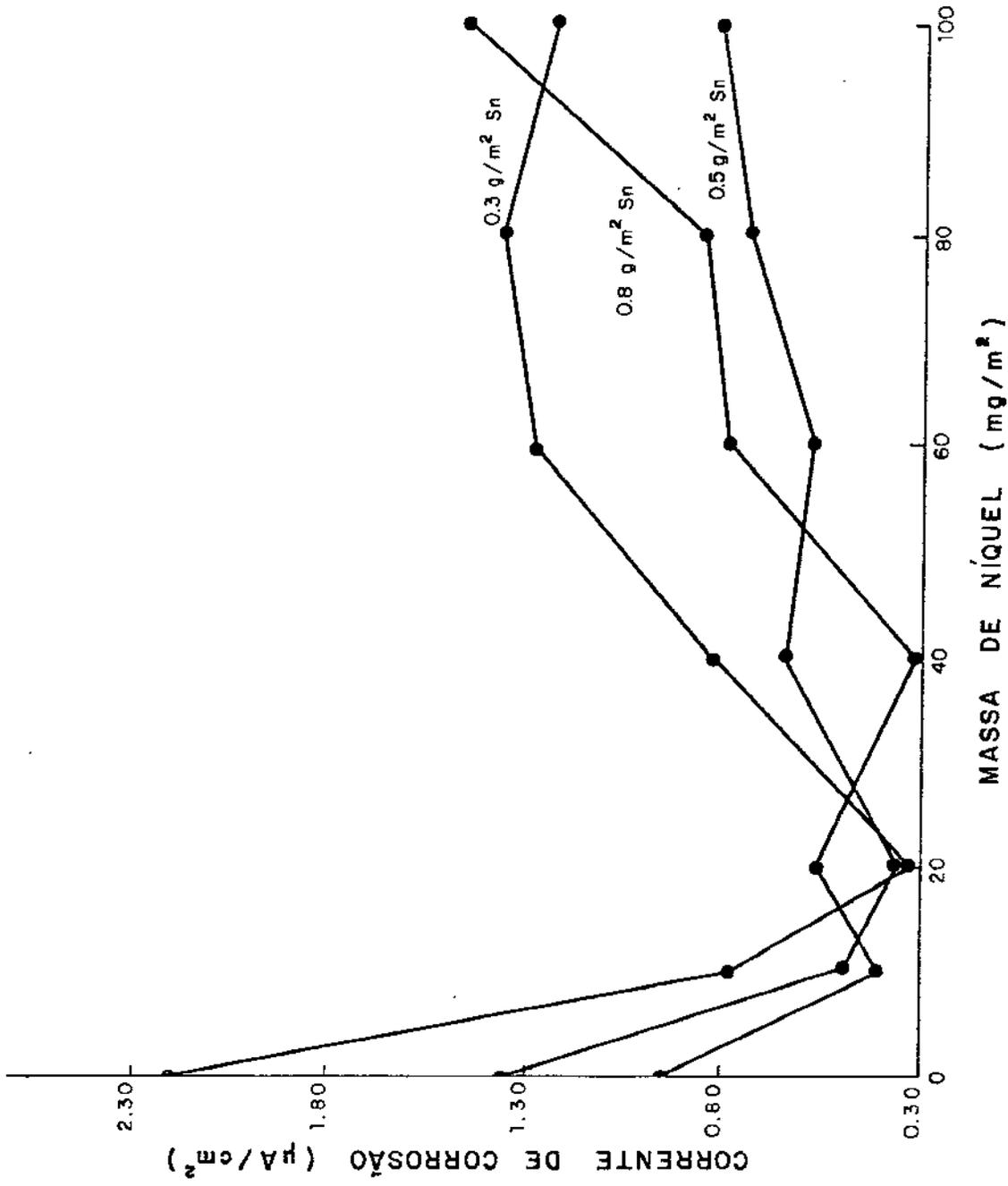


FIGURA 5.9 : VALORES DE CORRENTE DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA MASSA DE NÍQUEL SOB O ESTANHO PARA CHAPA COM 0.3 g/m<sup>2</sup>, 0.5 g/m<sup>2</sup> E 0.8 g/m<sup>2</sup> DE REVESTIMENTO ABRILHANTADO. OS VALORES DE I FORAM OBTIDOS A PARTIR DE GRÁFICOS COMO DA FIGURA 5.7.

Ótimos no processo, massas de níquel maiores que  $40 \text{ mg/m}^2$  sob o estanho também proporcionam menores correntes de corrosão do que as obtidas sem níquel, conforme pode ser observado na figura 5.9. Quando o níquel é difundido no aço a folha de Flandres também apresenta menores correntes de corrosão entre 10 e  $40 \text{ mg/m}^2$  de níquel difundido. Isto pode ser observado na figura 5.10 que, quando comparada com os valores da figura 5.9 exibe densidades de corrente de corrosão maiores. Neste caso massas de níquel difundido maiores que  $40 \text{ mg/m}^2$  não necessariamente produzem chapas de qualidade superior, pois a resistência à corrosão pode diminuir em relação à chapa sem níquel. Na figura 5.10 podemos observar este fato comparando os valores de corrente de corrosão da chapa sem níquel com aqueles obtidos com massas maiores que  $40 \text{ mg/m}^2$ .

A qualidade superior exibida pela chapa produzida sem a difusão do níquel possivelmente está relacionada com a estrutura da camada de liga. Duas amostras com  $40 \text{ mg/m}^2$  de níquel e  $0,8 \text{ g/m}^2$  de estanho, tendo uma delas passado pelo processo de difusão, foram submetidas à voltametria de dissolução anódica para retirada do estanho livre. O processo foi interrompido no potencial de  $-0,35\text{V}$  (vide figura 5.3-A). A camada de liga foi então observada em microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 11000 vezes, e as fotografias das suas estruturas podem ser vistas na figura 5.11. Nesta observação-se que o processo sem difusão apresenta uma camada de liga com estrutura mais compacta. Este fato torna o substrato mais protegido ao mesmo tempo em que reduz a área catódica durante a polarização em meio cítrico (pH3) reduzindo o valor das densidades de corrente obtidas durante o ensaio.

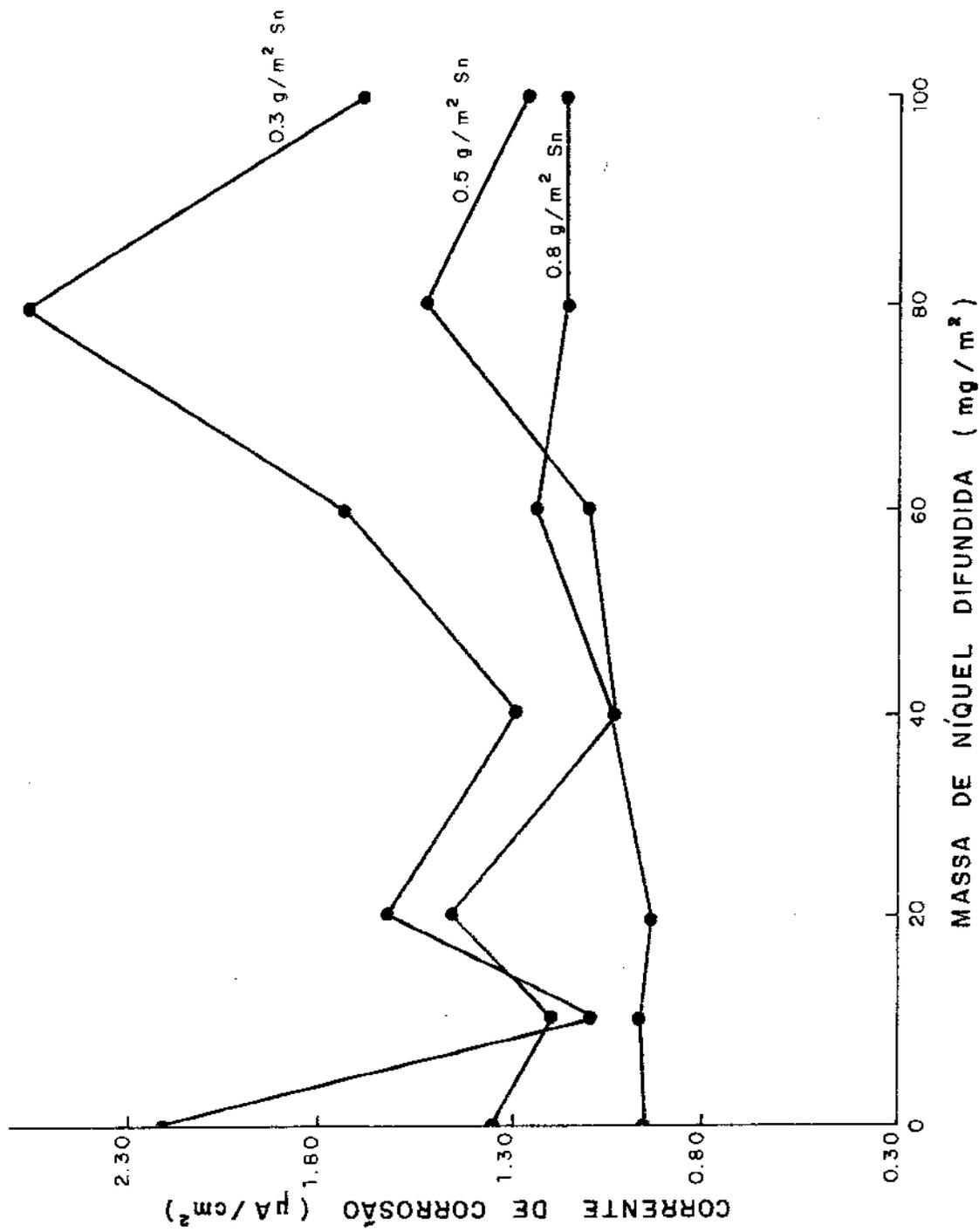
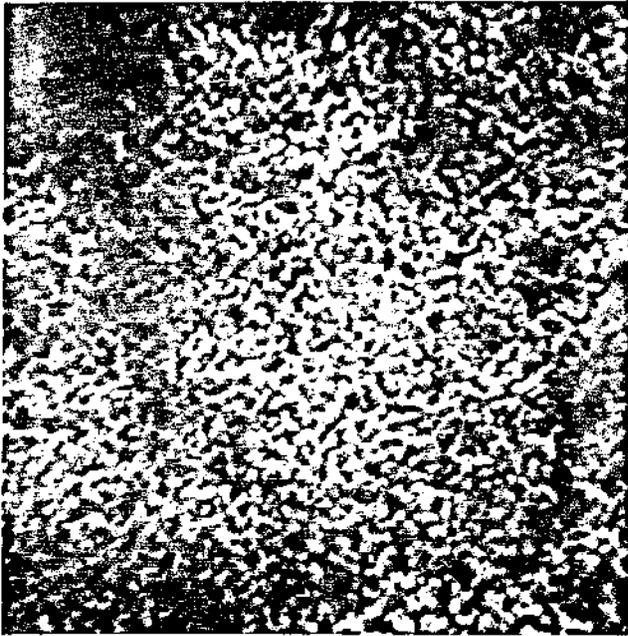
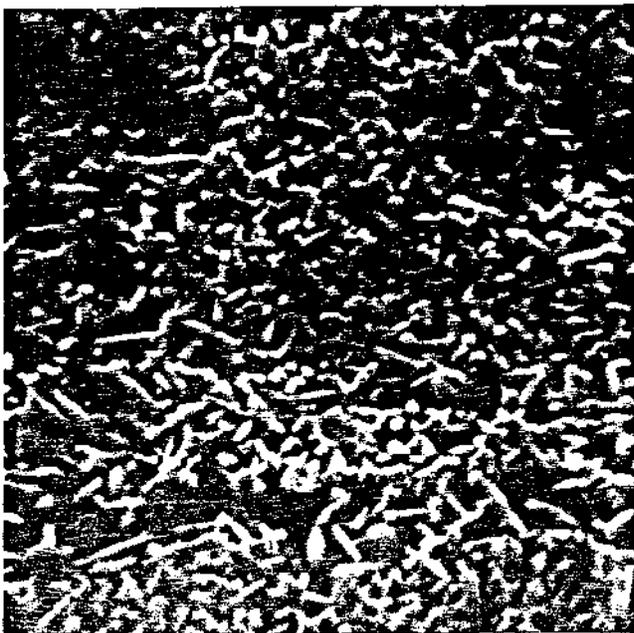


FIGURA 5.10 : VALORES DE CORRENTE DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA MASSA DE NÍQUEL DIFUNDIDO NO AÇO BASE PARA CHAPAS COM 0.3 g/m², 0.5 g/m² E 0.8 g/m² DE ESTANHO ABRILHANTADO. OS VALORES DE I FORAM OBTIDOS A PARTIR DE GRÁFICOS COMO DA FIGURA 5.7.



SEM DIFUSÃO DE  
NÍQUEL

11000 X



COM DIFUSÃO DE  
NÍQUEL

11000 X

FIGURA 5.11: ESTRUTURA DA CAMADA DE LIGA DAS CHAPAS PRÉ-NIQUELADAS OBTIDAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOCHIZUKI, K., et. alli, Third International Tinplate Conference, p. 227, London, 1984.
2. Powder Diffraction File (PDF) org. por Powder Diffraction Standards J CPDS).
3. MASSINI, R., MONTANARI, A., SPEZZANO, P., Indústria Conserve, 56, p. 267, 1981.

## CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Com relação às técnicas da dissolução utilizadas neste trabalho podemos concluir que:

1) A voltametria de dissolução anódica mostrou ser uma técnica alternativa à dissolução galvanostática na medida da quantidade de estanho livre e na identificação da camada de liga existente na chapa convencional;

2) Considerando que as correntes de pico mantiveram uma relação linear com o logaritmo das velocidades de varredura e com os potenciais de pico, o revestimento das folhas de Flandres pode ser considerado um filme fino, onde  $\gamma Q \ll 1$  e cujo processo de dissolução é regido pela equação 2.24;

3) A voltametria de dissolução aplicada à chapa pré-niquelada foi determinante para a verificação da não formação da liga Fe-Sn, mostrando-se neste caso superior à dissolução galvanostática;

4) O processo de dissolução da camada de liga, tanto galvanostático como potenciodinâmico se dá pela dissolução de fases e não através da dissolução dos seus constituintes.

Considerando os objetivos principais deste trabalho temos a concluir que:

1) A interpretação de uma camada de níquel entre o aço e o estanho na fabricação da folha de Flandres inibe o crescimento da camada de liga Fe-Sn;

2) A quantidade de estanho livre obtida após a fusão do revestimento depende da massa de níquel depositada sob o estanho.  $20 \text{ mg/m}^2$  de níquel não difundido maximiza a quantidade de estanho livre. No processo onde o níquel foi difundido este teor está em torno de  $40 \text{ mg/m}^2$ ;

3) A resistência à corrosão da chapa pré-niquelada é superior à produzida pelo processo convencional. Na faixa de

10-40 mg/m<sup>2</sup> de níquel residem os teores ótimos. Acima disto a resistência à corrosão é inferior quando comparada com a folha de Flandres convencional. Considerando os valores obtidos nas polarizações catódicas, os resultados demonstram a superioridade do processo sem difusão de níquel;

4) A modificação do processo de fabricação das folhas de Flandres deverá ser feita através da introdução da niquelação imediatamente antes do estanhamento na linha de produção, depositando pré-camadas com 20 mg/m<sup>2</sup> de níquel.

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

1) Aperfeiçoamento da técnica de dissolução anódica para chapas pré-niqueladas com a utilização de um eletrólito que passive a base ferrosa, permitindo a identificação das ligas formadas após o abrilhantamento por fusão;

2) Determinação das constantes cinéticas de dissolução das ligas supondo que esta seja regida por uma equação análoga à 2.24;

3) Produção das folhas de Flandres através da deposição direta da liga Sn-Ni ou de uma camada duplex Sn-Ni/Sn e sua caracterização.

## BIBLIOGRAFIA

ANDRADE JR., R., "Estudo da Voltametria de Dissolução Anódica Aplicada à Codepositos de NiZn", Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1989.

ASTM DESIGNATION B-504.

BARD, A.J., FAULKNER, L.R., "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", J. Wiley and Sons, NY, 1980.

BEREZINA, S.I. et. al., Soviet Electrochemistry, vol. 10, nº 6, p. 948, 1974.

BERTAZZOLI, R., "Tratamentos Superficiais dos Metais", apostila para o Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1986.

BERTAZZOLI, R., LANDERS, R., BRESCIANI Fº, E., Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.28, 1988, Campinas, S.P.

BERTAZZOLI, R., SANTOS, M.B., BRESCIANI Fº, E., Anais do 6º Congresso Brasileiro de Eletroquímica, p. 381, São Paulo, 1988.

BERTAZZOLI, R., BRESCIANI Fº, E., Anais do VI Encontro Brasileiro de Tratamentos de Superfícies (EBRATS), vol. 3, p. 200, São Paulo, 1989.

BRAININA, Kh.Z., BELYAVSKAYA, V.B., Soviet Electrochemistry, vol. 2, nº 10, p. 1158, 1966.

BRAININA, Kh.Z., BELYAVSKAYA, V.B., Soviet Electrochemistry, vol. 2, nº 10, p. 1158, 1966.

BRAININA, Kh.Z., BELYAVSKAYA, V.B., Soviet Electrochemistry, vol. 3, nº 10, p. 1283, 1967.

BRAININA, Kh.Z., YARUNINA, G.V., Soviet Electrochemistry, vol. 2, nº 7, p. 781, 1966.

BRESCIANI, E., "Seleção de Metais Não-Ferrosos", Ed. da UNI-CAMP, a ser editado.

British Standards Specification, n. 1872.

BRITTON, S.C., BRUGHT, K., *Metallurgia*, p. 163, vol. 56, 1957.

CARLOS, I.A., D'ALKAINE, C.V., VI Simpósio Bras. Eletroquímica e Eletroanalítica, 1988, São Paulo.

CHAPMAN, A.H., HAMASHIRE, N.B., MAYKUTH, D.J., *Plating and Surface Finishing*, p. 40, vol. 70, December 1983.

DAVIES, J.E., HOARE, W.E., *Journal of Iron and Steel Inst.*, p. 134, June 1951.

DEAN, R.R., THWAITES, C.J., *Journal of Metals*, p. 42, August, 1987.

DENNIS, J.K., SUCH, T.E., "Nickel and Chromium Plating", Butter Worth, 2nd ed., London, 1986.

DIBARI, G.A., *Metal Finishing*, p. 23, July 1986.

DIBARI, G.A., *Metal Finishing*, p. 23, August 1986.

DUROSE, A.H., *Plating and Surface Finishing*, p. 52, August, 1977.

Folha de São Paulo (jornal diário) de 22/08/89.

FONTANA, M.G., "Corrosion Engineering", McGraw Hill, 1978, London.

GORENSTEIN, A., "Contribuição ao Estudo de Eletrodepósito de Níquel Preto", Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1986.

HANSEN, M., "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., McGraw Hill, N.Y., 1958.

HEDGES, Ernest S. (ed.), "Tin and Its Alloys", Edward Arnold Pub., London, first ed., 1960, p. 01.

HIRSCH, S., *Metal Finishing*, p. 31, October 1984.

HIRSCH, S., *Metal Finishing*, p. 23, November 1984.

HOARE, J.P., Journal of Electrochemical Soc., vol. 133, nº 12, p. 2491, 1986.

"Instructions for Electrodepositing Tin", Tin Research Institute, 4th ed., October 1964.

JOHANNESSEN, J.S., GRANDE, A.P., Second International Tinplate Conference, p. 01, 1980, London, UK.

KUNZE, C.T., WILLEY, A.R., J. of Electrochem. Soc., vol. 99, nº 9, p. 354, 1952.

LEMPEREUR, J., RENARD, L., Third International Tinplate Conference, p. 185, 1984, London, UK.

MANTELL, C.L., KING JR., W.G., Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, p. 435, 1927.

MASSINI, R., Indústria Conserve, p. 268, Oct./Dez. 1976.

MASSINI, R., MONTANARI, R., SPEZZANO, P., Indústria Conserve, vol. 56, p. 267, 1981.

MASSINI, R., MONTANARI, A., MILANESE, G., CASSARA, A., Indústria Conserve, vol. 59, 1984.

MAYER, L.J., TEICHMANN, R.J., Occidental Chemical Corp., Patente nº GB 2.101.370 A (UK), 7 September 1982.

MEIBUHR, S., CARTER, P.R., Electrochem. Technology, vol. 2, p. 267, 1964.

MIYAZUKI, K., et. al., Third International Tinplate Conference, p. 227, 1984, London, UK.

MORIYAMA, H., et. al., Third International Tinplate Conference, p. 214, 1984, London, UK.

NORMA DIN 50955

Operation Manual for Electrotinning Line. United States Steel Corporation, p. 33, 1970.

PICKERING, W.H., J. Electrochem. Soc., vol. 115, nº 2, p. 143, 1968.

PICKERING, W.H., J. Electrochem. Soc., vol. 115, nº 7, p. 690, 1968.

PICKERING, W.H., BYRNE, P.J., J. Electrochem. Soc., vol. 116, nº 11, p. 1492, 1969.

PICKERING, W.H., BYRNE, P.J., J. Electrochem. Soc., vol. 118, nº 2, p. 209, 1971.

PICKERING, W.H., WAGNER, C., J. Electrochem. Soc., vol. 114, nº 7, p. 698, 1967.

PUSHPAVANAM, M. RAMAN, Y., Metal Finishing, p. 67, September 1986.

ROSAS, W.R., "Produtos Siderúrgicos Planos Revestidos", palestra proferida no Curso "Siderurgia para Não Siderurgistas", ABM, 26 a 30 de Outubro de 1987, RJ.

SILVA, P., Boletim da Associação Brasileira de Metais, p. 331, 1957.

SMITH, B.W., "Sixt Centuries of Copper", Hutchinson & Co., 1965, London.

STEIGERWALD, F.R., GREENE, N.D., J. Electrochemical Society, vol. 109, nº 11, p. 1026, 1962.

SWATHIRAJAN, S.J., Electrochemical Society, vol. 133, vol. 4, p. 671, 1986.

TAKANO, H., KAGECHIKA, H., YOMURA, Y., HARA, T., Third International Tinsplate Conference, p. 201, 1984, London UK.

TEICHMANN, R.J., MAYER, L.J., Hooker Chemicals and Plastics Corp., Patente nº GB 2.096.175 A (UK), 2 April 1982.

TEICHMANN, R.J., MAYER, L.J., Occidental Chemicals Corp., Patente nº GB 2.101.634 A (UK), 15 June 1982.

Tin International, p. 42, June 1988.

VAN VELZEN, C.J., SLUYTERS-REHBACH, M., SLUYTERS, J.H., Electrochemical Acta, vol. 32, nº 5, p. 815, 1987.

WATTS, O.P., Trans. Am. Electrochem., vol. 29, p. 395, 1916.