

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

# Viabilidade da Utilização da Liga de Sn- Ni 65-35 Eletrodepositada em Contatos Elétricos

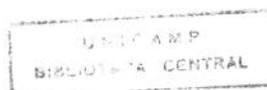
Autor: Eliane Maria Grigoletto

Orientador: Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos

52/95

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Eliane Maria  
Grigoletto E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 31/07/95

Ballester  
ORIENTADOR



9613087

UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	UNICAMP		
	G877v		
V.	Ex.		
TOMADO DE	28331		
PROC.	667/96		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 811,00		
DATA	29/08/96		
N.º CPD			

CM-00091589-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G877v

Grigoletto, Eliane Maria

Viabilidade da utilização da liga de Sn-Ni 65-35 eletrodepositada em contatos elétricos / Eliane Maria Grigoletto.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientadora: Margarita Ballester Ferreira Santos.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Revestimentos. 2. Materiais. 3. Eletrodeposição.  
4. Metais-Acabamento. 5. Ligas de níquel-estanho.  
6. Materiais resistentes a corrosão. 7. Conectores elétricos. 8. Contatos elétricos. I. Santos, Margarita Ballester Ferreira. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

## **Viabilidade da Utilização da Liga de Sn-Ni 65- 35 Eletrodepositada em Contatos Elétricos**

Autor: Eliane Maria Grigoletto

Orientador: Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos

Curso: Engenharia Mecânica

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1996

S.P. - Brasil

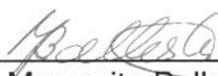
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E**  
**PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

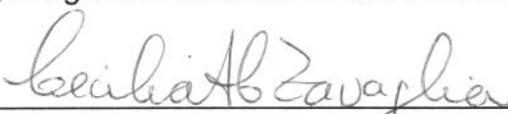
**Tese de Mestrado**

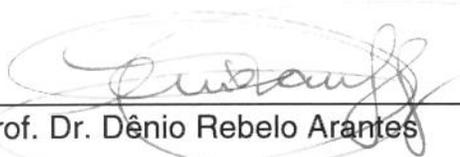
**Viabilidade da Utilização da Liga de Sn-Ni 65-  
35 Eletrodepositada em Contatos Elétricos**

Autor: Eliane Maria Grigoletto

Orientador: Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos, Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Dênio Rebelo Arantes

Campinas, 31 de julho de 1995.

## AGRADECIMENTOS

À professora Doutora Margarita Ballester Ferreira Santos pela orientação deste trabalho.

Ao CPqD/Telebrás pela possibilidade da realização deste trabalho.

À Maria Rosa Sequeira de Velardez pela sugestão e insistência para a realização deste estudo.

Especialmente ao Sr. Lázaro dos Santos pela amizade, atenção e dedicação na resolução de problemas que tornaram possível a concretização deste trabalho.

A toda equipe técnica da Secção de Materiais Metálicos do CPqD que contribuiu para obtenção de resultados principalmente Andrade, Gisolfi, Angela e Bernardo.

A Edna Sato e José Roberto Filho pelas sugestões para obtenção de medidas elétricas e discussão de resultados.

A Atílio Eduardo Reggiani pela participação, apoio e constante incentivo.

A Eliana Tassi, Júlio Cesar Bellini, Felício e Malú Cestari pela amizade, convivência e estímulo que a mim sempre dedicaram.

Às estagiárias de computação pela digitação do texto.

À Orwec Química S/A pela colaboração cedendo amostras de banho galvânico e suporte técnico.

Ao DEMA / Unicamp especialmente à Cláudia Aoki e Rita Helena Buso Jacon pelos serviços técnicos prestados.

A todos os amigos do DEMA que tornaram este trabalho leve e prazeroso.

A minha família.

Dedico este trabalho ao meu sobrinho Fábio  
que me ensinou que cada um tem que fazer sua parte.

" In Memorium "

Aquilo, o amor

"Aquilo para muitas pessoas era um monstro de sete cabeças.  
Para outras era o amor, a felicidade, uma coisa linda, tão bonita quanto um arco-  
íris depois de acontecer um temporal.

Aquilo era uma coisa para guardar dentro do coração. Uma coisa muito boa.  
Coisa que fazia a humanidade rir, viver em paz e harmonia.  
Era aquilo. O sorriso de uma criança. Era o amor."

Fábio Henrique Grigoletto Polli

## RESUMO

A viabilidade da utilização da liga de estanho-níquel 65-35 eletrodepositada em contatos elétricos usados em baixa voltagem-baixa corrente foi verificada pelo estudo das propriedades deste recobrimento.

As amostras foram preparadas com um banho comercial e a proporção dos elementos na liga foi de 65% de estanho e 35% de níquel em peso.

A composição e estrutura da liga foram analisadas por difração de Raios X.

A resistência à corrosão do recobrimento da liga de estanho-níquel em meio aquoso contendo cloretos foi analisada eletroquimicamente. Para comparar os resultados o mesmo experimento foi realizado com recobrimento de níquel.

O comportamento térmico para recobrimentos de estanho-níquel e de níquel foi obtido usando calorimetria de varredura diferencial e os resultados mostraram que os materiais apresentam estabilidade térmica até 300°C.

A resistividade elétrica dos recobrimentos de estanho-níquel, níquel e cobre foram obtidos usando um voltâmetro digital com quatro sensores.

Os resultados obtidos das análises mostraram que recobrimentos de estanho-níquel eletrodepositados podem ser usados em contatos elétricos para baixa voltagem-baixa corrente preferencialmente como subcamada para ouro.

## ABSTRACT

The possibility of tin-nickel alloy coating application in electric contacts used in low voltage-low current through the study of its properties is presented.

The samples were prepared with a commercial bath and the proportion of the elements in the alloy were 65% of tin and 35% of nickel in weight.

The alloy composition and structure were analysed by X Rays diffraction.

The corrosion resistance of the tin-nickel alloy coating in an aqueous solution medium was analysed electrochemically. To compare the results the same experiment was made with nickel coating.

The thermal behaviour for tin-nickel and nickel coatings were obtained using differential scanning calorimetry and the results show that the materials present thermal stability until 300°C.

The electrical resistivity of tin-nickel, nickel and copper coating were obtained by a four probe measurement using a digital voltmeter.

The results obtained from the analysis show that tin-nickel electrodepositated coatings can be used in electrical contacts for low voltage-low current preferentially as an undercoating for gold.

# ÍNDICE

## Capítulo 1

1.1 Introdução	1
1.2 Seleção de materiais para contato elétrico	3
1.3 Teoria básica aplicada a contato elétrico	4

## Capítulo 2

### FUNDAMENTOS

2.1 Eletrodeposição da liga Sn-Ni 65-35	8
2.2 Características da liga Sn-Ni 65-35 eletrodepositada	9
2.3 Medidas de espessura	10
2.4 Análise por difratometria de Raios X	11
2.5 Estudo eletroquímico da resistência à corrosão	13
2.6 Análise por calorimetria de varredura diferencial	15
2.7 Caracterização de propriedade elétrica	16

## Capítulo 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção dos eletrodepósito	19
3.2 Teste de aderência	22
3.3 Medidas de espessura	23
3.4 Determinação da composição e estrutura	23
3.5 Resistência à corrosão	24
3.6 Análise por calorimetria de varredura diferencial	24
3.7 Medidas de resistividade	25

## Capítulo 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aspecto morfológico da camada de estanho-níquel eletrodepositada	26
4.2 Medidas de espessura de camadas metálicas	27
4.3 Teste de aderência	30
4.4 Determinação da composição e estrutura da liga de estanho-níquel eletrodepositada	30
4.5 Curvas de polarização anódica para bronze fosforoso e bronze fosforoso recoberto com níquel e estanho-níquel eletrodepositados	33
4.6 Comportamento térmico de níquel e da liga de estanho-níquel eletrodepositados	38
4.7 Medidas de resistividade de cobre, níquel e da liga de estanho-níquel sobre cobre	40

## Capítulo 5

5.1 Conclusões	45
5.2 Sugestões para continuidade do trabalho	46

# Capítulo 1

## 1.1 Introdução

A confiabilidade e desempenho de um conector elétrico dependem principalmente do material base e do revestimento superficial utilizados para sua confecção.

Um contato elétrico pode ser identificado conforme sua atuação em circuitos elétricos.

Os pontos de contato podem permanecer sempre conectados ou atuarem conectados de modo intermitente.

Os contatos elétricos que permanecem normalmente conectados podem ser inseparáveis, separáveis opcionalmente ou móveis entre si.

Os contatos inseparáveis são por exemplo as junções de solda e os rebites. Os contatos separáveis opcionalmente são por exemplo as junções de parafuso, cunha e conectores de pressão. Os contatos móveis entre si são por exemplo os contatos deslizantes de roletes e de fluido.

Os contatos elétricos que permanecem conectados intermitentemente podem atuar com semi-interrupção de corrente ou com interrupção de corrente.

Os contatos com semi-interrupção de corrente são por exemplo ligações para plugues seccionadores. Os contatos com interrupção de corrente são por exemplo contactores e disjuntores de baixa até alta potência.[1]

A Figura 1 apresenta exemplos de contatos elétricos separáveis que necessitam de revestimentos protetores de elevada condutividade elétrica.

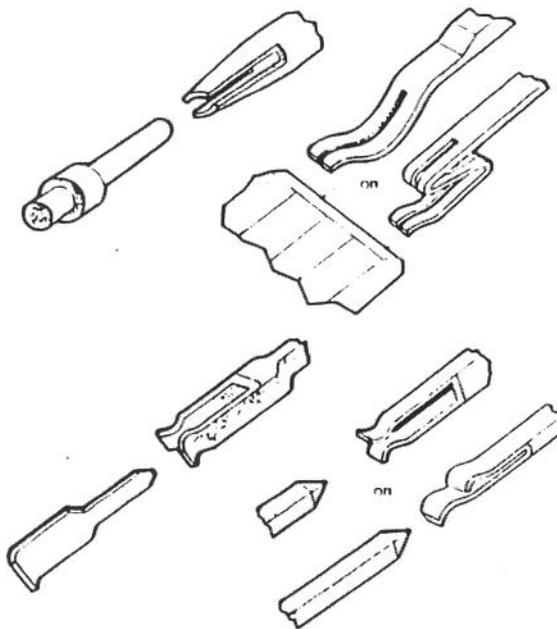


Figura 1 - Exemplos de contatos elétricos separáveis.

Atualmente o ouro é o recobrimento superficial preferido para conectores separáveis utilizados em baixa voltagem e baixa corrente na indústria eletrônica. [3,23,29,32,33,34,35]

O ouro possui propriedades intrínsecas que favorecem seu uso como sua baixa resistência de contato superficial, excelente resistência à corrosão e à formação de filmes de óxidos superficiais. [3,23,33,34,35]

Um fator que desfavorece o uso do ouro é seu elevado preço que encarece o produto ao qual este é aplicado, assim existe uma necessidade de pesquisar recobrimentos alternativos objetivando a diminuição de preço para a indústria e conseqüentemente para o consumidor. [33,34,35]

Importante salientar que para minimizar custos o ouro é eletrodepositado em camadas de espessura mínima permitidas para contatos elétricos e o recobrimento se torna poroso e portanto é necessário o uso de uma subcamada de níquel. [23,32]

O níquel aplicado como subcamada para ouro funciona como uma camada barreira impedindo a difusão de elementos do metal base que ao alcançar a superfície do depósito de ouro poderiam produzir produtos de corrosão os quais aumentariam a resistência de contato de conectores usados para baixas voltagens e baixas correntes. [23,32,33,37]

O níquel como subcamada fornece vantagem adicional de melhorar a resistência ao atrito de recobrimentos de ouro em conectores separáveis. O processo de deposição do níquel pode utilizar ou não a corrente elétrica. [23,32,33]

Na indústria eletrônica e de telecomunicações o níquel é largamente utilizado como subcamada para ouro em conectores separáveis e como subcamada para estanho e estanho-chumbo em contatos permanentes. [23,32]

Recobrimentos de estanho e de certas ligas de estanho tem sido aplicados na indústria eletrônica para conferir soldabilidade a substratos e conectores. Uma recente aplicação de estanho e suas ligas tem sido como acabamento superficial para conectores elétricos usados em baixa voltagem e baixa corrente substituindo eletrodépósitos de ouro. [22,23,27,31,35,44]

Este trabalho teve como objetivo estudar propriedades relevantes da liga de estanho-níquel 65-35 eletrodepositada avaliando a viabilidade de sua utilização em contatos elétricos.

A partir de um banho galvânico comercial realizou-se eletrodépósitos de estanho-níquel conforme recomendações do fabricante.

Os eletrodépósitos foram realizados sobre diferentes substratos considerando as necessidades das diversas técnicas de análise utilizadas.

Com a finalidade de verificar a proporção dos elementos da liga eletrodepositados usou-se a microsonda eletrônica.

A análise por difração de Raios X, permitiu o estudo a estrutura cristalográfica do eletrodépósito da liga.

O comportamento térmico da liga e de níquel até 500°C foi obtido usando a técnica de análise de calorimetria de varredura diferencial.

A resistência à corrosão em solução de cloreto de sódio foi verificada pela obtenção de curvas de polarização anódica e o produto de corrosão foi analisado por microsonda eletrônica.

A integridade, uniformidade e espessura do eletrodepósito da liga foram averiguados por microscopia óptica.

A caracterização do comportamento elétrico do material eletrodepositado foi realizada pela medida de resistividade de placa utilizando o aparelho de quatro sensores.

## **1.2 Seleção de materiais para contato elétrico**

A seleção de materiais utilizados em contatos elétricos deve ser realizada considerando as propriedades físicas e químicas necessárias ao bom desempenho do contato.

As características que influenciam a seleção de materiais utilizados em contatos elétricos são:

- boa condutividade elétrica para que durante a passagem de corrente elétrica o calor gerado seja minimizado
- boa condutividade térmica para dissipar calor de resistência e de arco
- boa resistência a corrosão quando da permanência em ambientes agressivos de modo a evitar a formação de óxidos isolantes, sulfetos e outros compostos
- baixa resistência elétrica entre as partes que constituem o contato
- habilidade para ser revestido[4]

Os materiais base frequentemente utilizados para a fabricação de conectores elétricos dedicados a conectar sistemas eletromecânicos usados em telecomunicações são constituídos na sua maioria de ligas metálicas como latão (Cu-Zn), bronze fosforoso (Cu-Sn-P) e cobre berílio (Cu-Be e Cu-Be-Co).[4,25,26,29]

O acabamento superficial de materiais usados para confeccionar conectores influi na performance e vida útil dos mesmos.

O recobrimento superficial aplicado a contatos e a partes de conectores tem como objetivos:

- atender requerimentos de especificação do fabricante e de normas
- preservar a soldabilidade

- retardar a corrosão
- prevenir o crescimento de "whiskers"

Os revestimentos comumente utilizados para recobrir conexões elétricas são ouro, prata, níquel, cobre, estanho e suas ligas dentre outros.[2,29]

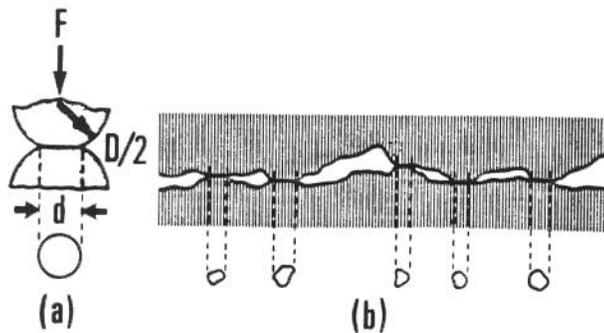
Conforme a Teoria Básica de Contato [2] aplicável à contatos elétricos, a rugosidade superficial, a corrente de fluxo, a formação de filmes superficiais, a temperatura, influenciam no desempenho do contato elétrico a qual será abordada no ítem 1.3.[5]

### 1.3 Teoria básica aplicada a contato elétrico

Quando a superfície de dois materiais condutivos de elementos de contato distintos permanecem juntas para que a corrente elétrica flua a interface entre os mesmos parece ser contínua.

Observando mais detalhadamente os metais possuem superfícies rugosas constituídas de elevações e depressões mesmo quando polidos cuidadosamente.

O contato entre duas superfícies metálicas próximas ocorre somente entre os picos de elevações superficiais inerentes aos materiais sendo as áreas remanescentes não condutivas conforme pode ser observado na Figura 2.[2]



**Figura 2 - Contato entre duas superfícies metálicas detalhe pontual e região com contatos múltiplos.**

A área de contato pode ser aumentada aplicando-se uma força entre os materiais em contato devido a deformação dos picos superficiais. Os verdadeiros pontos de contato, isto é, a soma das áreas das elevações superficiais dos materiais, ainda são uma pequena fração da superfície de contato aparente.

A corrente elétrica flui apenas pelos pontos de elevação superficial sendo limitada a estes pontos de contato real.

A unidade de pressão no ponto de contato é dada pela Equação1.[2]

$$P = \frac{F}{A_c} \quad (1)$$

onde :

P é a pressão exercida entre os materiais do contato

F é a força exercida sobre a superfície dos materiais do contato

A<sub>c</sub> é a área de contato entre os materiais

A área de contato após a pressão chegar ao máximo é dada pela Equação2.[2]

$$A_c = \frac{F}{P_{\max}} \quad (2)$$

Considerando a área de contato de forma circular plana obtemos o diâmetro d da área do ponto de contato pela Equação3.[2]

$$A_c = \pi r^2 \quad r = \frac{d}{2}$$

$$A_c = \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2$$

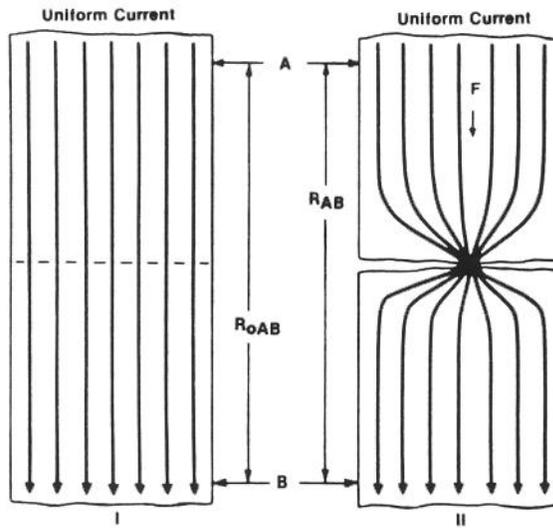
$$A_c = \pi \frac{d^2}{4}$$

$$d = \sqrt{\frac{4}{\pi} A_c}$$

$$d = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{F}{P_{\max}}} \quad (3)$$

A constrição da corrente produz uma resistência adicional à resistência intrínseca do material dos elementos do contato. Essa resistência adicional é chamada de resistência de constrição.

A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático da constrição do fluxo de corrente.



**Figura 3 - Diagrama da constrição do fluxo de corrente.**

A resistência de constrição é dada pela Equação 4.[5,23]

$$R_c = \frac{\rho}{d} \quad (4)$$

onde :

$\rho$  = resistividade do material

$d$  = diâmetro da área por onde a corrente flui

Assim combinando as Equações 3 e 4 temos a resistência de constrição  $R_c$  dada pela Equação 5.[2]

$$R_c = \frac{\rho}{\sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{F}{P_{\max}}}} = \frac{\rho}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{F}}{\sqrt{P_{\max}}}} = \rho \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{\sqrt{P_{\max}}}{\sqrt{F}}$$

$$R_c = \frac{K\rho\sqrt{P_{\max}}}{\sqrt{F}} \quad (5)$$

onde:

$$K = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

A resistência de contato é a soma da resistência de constricção mais a resistência de filmes de óxidos ou outros contaminantes os quais podem se desenvolver ou permanecer em superfícies de contato.

Assim, a resistência de contato e resistência de constricção são idênticas somente quando as superfícies estão perfeitamente limpas e no vácuo.

A resistência de contato é calculada pela Equação 6.[2,23]

$$R = R_c + R_f \quad (6)$$

onde :

R = resistência de contato

R<sub>c</sub> = resistência de constricção

R<sub>f</sub> = resistência de filmes óxidos superficiais

Assim :

$$R = \left( \frac{K\rho\sqrt{P_{\max}}}{\sqrt{F}} \right) + R_f \quad (6)$$

Para concluir se um metal é adequado para um contato é necessário dentre outros fatores avaliar principalmente a resistividade do metal ( $\rho$ ) e a pressão de contato. Uma figura de mérito pode ser calculada multiplicando  $\rho$  por  $\sqrt{P_{\max}}$  para cada metal, sendo que baixos valores de  $\rho \cdot \sqrt{P_{\max}}$  indicam boas qualidades para aplicação em contatos elétricos para uma força constante.[2]

A tendência à formação de filmes de óxido é um outro fator importante para a seleção de materiais usados em contato elétrico.[2]

## Capítulo 2

### FUNDAMENTOS

#### 2.1 Eletrodeposição da liga Sn-Ni 65-35

O processo de eletrodeposição de estanho e níquel foi desenvolvido por I.W.Cuthbertson e N.Parkison sob patrocínio do "Tin Research Institute", em 1951.[6,7]

A liga de estanho-níquel eletrodepositada pelo processo desenvolvido por estes pesquisadores é constituída de aproximadamente 65% de estanho e 35% de níquel em peso e possui o mesmo número de átomos de estanho e de níquel.[6,22]

O resultado do processo de eletrodeposição da liga metálica é a codeposição de estanho e níquel em iguais proporções atômicas, um composto intermetálico de composição NiSn o qual é metaestável.[7]

A formulação química do banho galvânico tem como constituintes cloreto de estanho II, cloreto de níquel, bifluoreto de amônio e hidróxido de amônio.[8,9,22]

Uma análise periódica da concentração de cloreto de estanho II e de cloreto de níquel é fundamental para obter a eletrodeposição da liga.

A análise do banho de estanho-níquel foi realizada utilizando a técnica de titulação de complexação.

O banho contém níquel na forma de íon simples e estanho na forma de íon complexo de fluoreto estanoso.[7]

O conteúdo de estanho estanoso do banho deve ser mantido elevado levando em conta a presença de íons estânicos na solução.[7]

A monitoração do pH do banho deve ser efetuada a cada início de processo de eletrodeposição e as correções devem ser realizadas utilizando ácido clorídrico. Esta modificação foi introduzida por Davis e anteriormente a correção do pH era efetuada com ácido fluorídrico.[7]

Pesquisas indicam que a presença do íon fluoreto no banho é essencial pois este serve para complexar o íon estanho estanoso evitando sua precipitação como estanho tetravalente, auxiliar a codeposição de níquel e possibilitar um depósito brilhante.

A oxidação de estanho estanoso a estanho tetravalente não prejudica o eletrodepósito mas o estanho tetravalente se combina com íons fluoreto e uma quantidade de íons fluoreto deve ser adicionada ao banho para converter todo estanho estânico ao íon complexo  $\text{SnF}_6^-$ . [7,44]

O banho galvânico apresenta bom poder de penetração e uniformidade de composição. [7]

Conforme Lowvnein em banhos comerciais utilizam-se anodos de níquel e o conteúdo de estanho é repostado pela adição de cloreto estanoso anidro.[7]

A utilização do banho galvânico para eletrodeposição da liga de estanho-níquel requer que tanques, filtros, gabaritos e os materiais que permanecem em contato com o mesmo sejam revestidos adequadamente, evitando o ataque químico aos equipamentos pois este eletrólito é muito agressivo.

O processo de eletrodeposição possui uma temperatura ótima de trabalho que deve ser fixada entre 65-75°C.

Cuidado deve ser tomado com vapores venenosos de fluoreto que emanam do banho a esta temperatura o que exige a instalação de um sistema de exaustão eficiente no local onde a eletrodeposição é realizada.

### 2.2 Características da liga Sn-Ni 65-35 eletrodepositada

A liga de estanho-níquel pode ser eletrodepositada em proporções aproximadamente equiatômicas de estanho e níquel a partir de soluções contendo cloreto estanoso, cloreto de níquel e fluoretos.[6]

O eletrodepósito da liga de estanho-níquel tem composição de aproximadamente 65% de estanho e 35% de níquel em peso, proporção que corresponde ao composto intermetálico de fórmula NiSn depositado em uma fase única.[6,15,27,30,33,44]

O composto NiSn é metaestável de estrutura cristalina hexagonal e não é encontrado no diagrama de equilíbrio conforme Figura 4.[6,15,44]

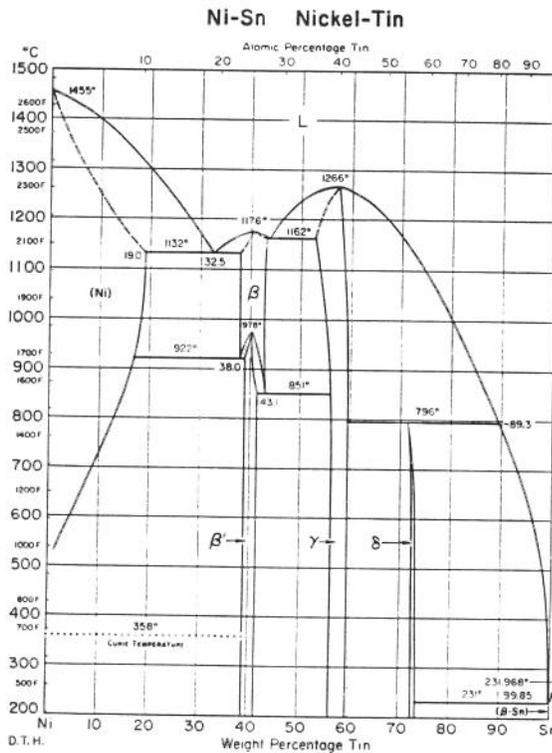


Figura 4 - Diagrama de equilíbrio da Liga de Estanho- Níquel.

Um material na fase metaestável não possui estrutura termodinamicamente estável o que dificulta sua obtenção.

Um dos modos de obtenção de material em fase metaestável é pelo processo de eletrodeposição.

Os recobrimentos de estanho-níquel são duros e tem um valor de dureza da ordem de 700 HV e são bastante propensos a quebrar se este ou o substrato forem submetidos a esforço mecânico.[27]

A liga eletrodepositada é estável abaixo de 300°C, temperatura em que observa-se a recristalização do composto que resulta em várias misturas da fase  $Ni_3Sn_2$  e da fase  $Ni_3Sn_4$ . [6,27,44]

A liga de 65% de estanho e 35% de níquel eletrodepositada apresenta boa resistência à corrosão e é resistente a ácidos oxidantes fortes como ácido nítrico, e à atmosferas contendo dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio. [15,16,36,44]

A resistência à corrosão da liga de estanho-níquel é devida à formação de um filme de passivação na superfície do material provavelmente constituído de uma mistura de óxidos e hidróxidos de estanho e níquel. [15,16,27,28,30,31,32,36,44]

O filme superficial isolante é desenvolvido após o recobrimento ser envelhecido em ar por um período de vários dias. Se este é removido mecânica ou quimicamente ele se forma de modo espontâneo novamente. [16]

O trabalho de pesquisa de Antler deixa evidente que a resistência de contato em recobrimentos de estanho-níquel envelhecidos em ar seco é menor que em ar úmido. [16]

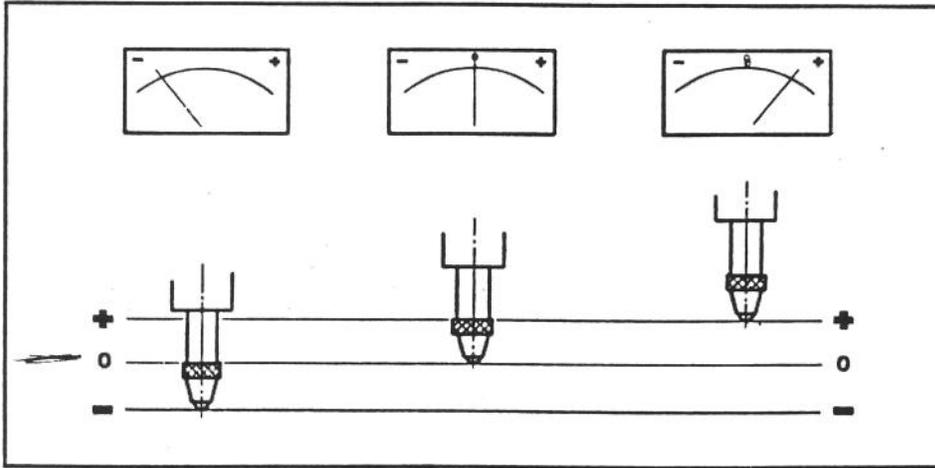
### **2.3 Medidas de espessura**

A medida de espessura dos eletrodepósitos da liga de estanho-níquel foi realizada utilizando um microscópio metalográfico marca Olympus modelo PMG-II.

A medida de espessura das amostras de níquel foi realizada utilizando um medidor diferencial de espessura marca Tesatronic modelo TTA-20.

O referencial zero do medidor é a mesa de apoio do sensor de medida ou no caso de eletrodepósitos de camadas sobrepostas o referencial zero do medidor é onde não existe camada eletrodepositada.

Na Figura 5 pode ser observado o sensor do medidor diferencial de espessura.



**Figura 5 - Sensor do medidor diferencial de espessura.**

## 2.4 Análise por difratometria de Raios X

A estrutura de materiais cristalinos pode ser determinada utilizando como método de análise a difração de Raios X.[17,24]

A Lei de Bragg estabelece que os Raios X, de comprimento de onda  $\lambda$ , incidentes em um material formam um ângulo definido com os Raios X emergentes do material relacionado com a distância entre os planos cristalinos do material conforme Equação abaixo.[17,24]

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (7)$$

onde:

$2 \theta$  = ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe refratado

$d$  = distância interplanar

$n$  =  $n^\circ$  inteiro

$\lambda$  = comprimento de onda do feixe de Raios X incidente

A análise de um material pela difração de Raios X pelo método do pó implica na obtenção da amostra finamente dividida para evitar o efeito de textura garantindo que apareçam no espectro de difração de Raios X todos os picos característicos do material.[6,44]

O resultado da análise da estrutura cristalina de um material por difração de Raios X é um espectro obtido em função de  $2\theta$ , que apresenta picos nos ângulos  $\theta$  onde as distâncias interplanares satisfazem a Equação 7 e são características de cada material.[17,24]

A produção de Raios X pode ser observada na Figura 6 em que os elétrons do filamento aquecido F são acelerados por uma diferença de potencial V e se chocam contra T representando um alvo metálico produzindo Raios X.

O fenômeno de difração de Raios X pode ser observado na Figura 7.

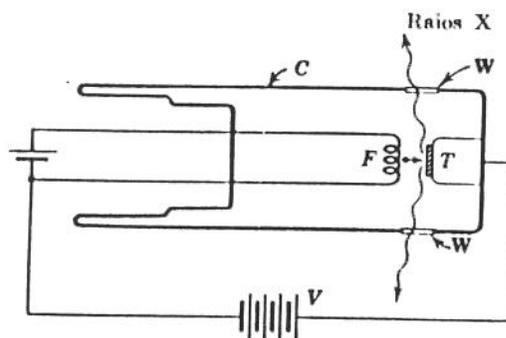


Figura 6 - Produção de Raios X.

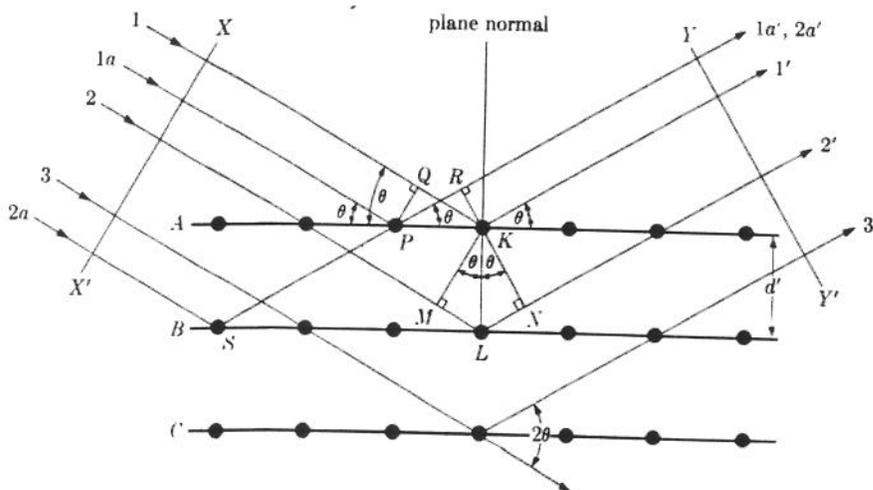


Figura 7 - Difração de Raios X por um cristal.

## 2.5 Estudo eletroquímico da resistência à corrosão

As técnicas eletroquímicas permitem estudar o comportamento quanto à corrosão de revestimentos metálicos bem como do substrato sobre o qual este foi depositado em presença a um meio agressivo específico.[11,12,30,41,42,44]

A técnica eletroquímica utilizada para a caracterização dos revestimentos metálicos e do metal base utilizado foi a polarização anódica potenciodinâmica.[11,12,30,41]

Um metal em contato com um meio corrosivo possui um potencial inerente ao mesmo e que pode ser medido utilizando um eletrodo de referência. Este potencial é chamado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e correntes equivalentes em magnitude anódicas e catódicas estão fluindo na superfície do metal, assim a velocidade de oxidação(corrosão) é igual à velocidade de redução e o espécime metálico está em condições de equilíbrio.

A corrente anódica que ocorre em um metal é o resultado de um processo de corrosão.[11]

As correntes anódicas e catódicas são expressas como densidade de corrente e equivale a corrente que flui por unidade de área.

Quando utiliza-se uma fonte externa de corrente para forçar o metal a adquirir um potencial diferente do potencial de equilíbrio este fica polarizado.

A corrente anódica é predominante quando o metal é forçado a assumir potenciais mais positivos que potencial de equilíbrio, ou seja o sobrepotencial criado define o comportamento do metal.[11,12]

O sobrepotencial é definido como a diferença entre o potencial adquirido quando o metal está polarizado e o potencial de equilíbrio inerente ao mesmo dado pela Equação 8 abaixo.

$$\eta = E - E_{corr} \quad (8)$$

onde :

$\eta$  é o valor do sobrepotencial

$E$  é o valor do potencial do metal polarizado

$E_{corr}$  é o valor do potencial de equilíbrio [13]

Os ensaios eletroquímicos de corrosão são realizados utilizando-se três eletrodos que são o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho é o metal a ser estudado, o eletrodo de referência utilizado geralmente é o de calomelano e o eletrodo auxiliar o de platina. [13]

O experimento consiste em induzir uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo por uma resistência variável. O potencial adquirido pelo metal polarizado é medido em relação ao eletrodo de referência. [13]

O equipamento usado para realizar o ensaio é o potenciostato o qual permite regular de maneira automática o valor de uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e o de referência.[13,44]

Uma medida de polarização anódica de um material metálico implica em obter experimentalmente a relação corrente - potencial e graficar a corrente resposta obtida em função do potencial aplicado. Usualmente a função logarítmica da densidade de corrente é graficada versus o potencial pois a corrente medida pode variar muito em ordens de grandeza.[43]

A curva de polarização anódica resultante de um estudo de corrosão de um metal ou revestimento fornece informações importantes como a ocorrência de corrosão, passivação, formação de filmes e dissolução de filmes de passivação, transpassivação e tendências à pitting. A velocidade de corrosão na região passiva pode ser obtida, bem como a região potencial onde o filme de passivação se forma.[11,12,42,43]

O sistema de polarização a potencial controlado e a célula de polarização utilizada para realizar o estudo de corrosão podem ser observados nas Figuras 8 e 9 respectivamente.

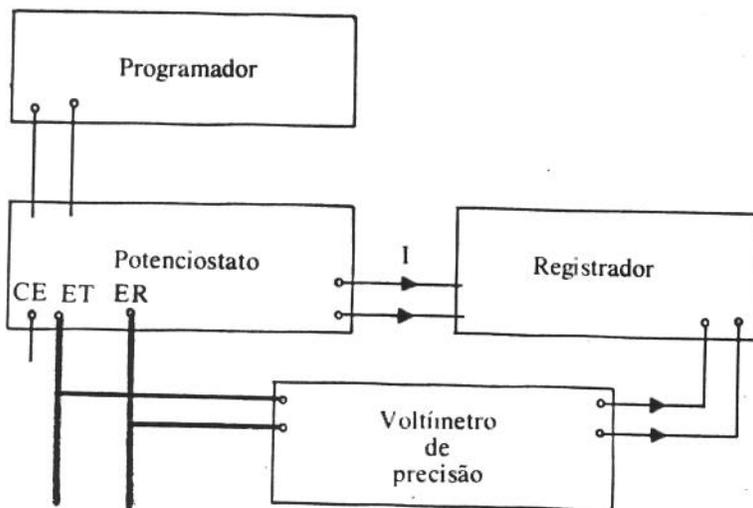


Figura 8 - Sistema de polarização a potencial controlado.

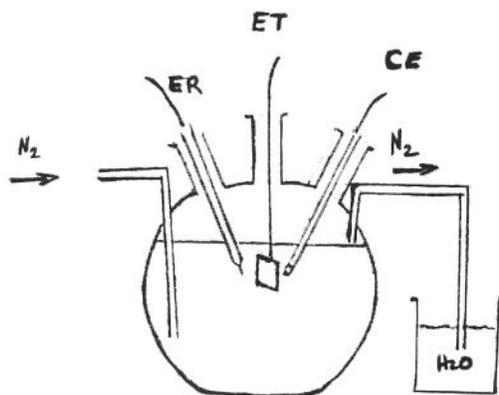


Figura 9 - Célula de polarização.

## 2.6 Análise por calorimetria de varredura diferencial

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é um método de análise quantitativa que permite estudar as transformações físicas e as reações químicas que ocorrem em um material. A estabilidade térmica e decomposições, fusão, mudanças de fase e determinações de pureza podem ser avaliadas através deste método.[18,19,36,38]

A análise por calorimetria de varredura diferencial (DSC) baseia-se no aquecimento da amostra e do material utilizado como referência para que ambos permaneçam a temperaturas iguais.[18,20]

Quando ocorre uma transição endotérmica na amostra, a energia absorvida pela mesma é compensada por um aumento de energia cedida pelo material de referência, a fim de manter a diferença de temperatura nula.

A diferença entre a energia cedida à amostra e ao material usado como referência é registrada como um sinal analógico. A quantidade de amostra que se transformou versus tempo é proporcional à quantidade de calor liberado ou absorvido.[18,20]

A resposta da análise por calorimetria de varredura diferencial é um registro de uma curva onde a abscissa indica a temperatura e a ordenada as variações de energia ocorridas. A área calculada sob os picos no termograma é a medida da transferência total de energia absorvida ou liberada pela amostra.[18,38]

Fatores experimentais como diferentes velocidades de aquecimento, diferentes atmosferas e geometria dos suportes de amostras podem alterar a posição dos picos de DSC. Para obter resultados repetitivos entre experimentos sucessivos é essencial compactar o material das amostras do mesmo modo em todas as experiências, usando recipientes para amostras selados para amostras que crepitem, formem espuma ou fervam.[18]

Tornou-se prática padrão usar um recipiente para amostra vazio como referência para realizar a análise por calorimetria de varredura diferencial.[18]

Um diagrama esquemático de um equipamento DSC típico pode ser observado na Figura 10.

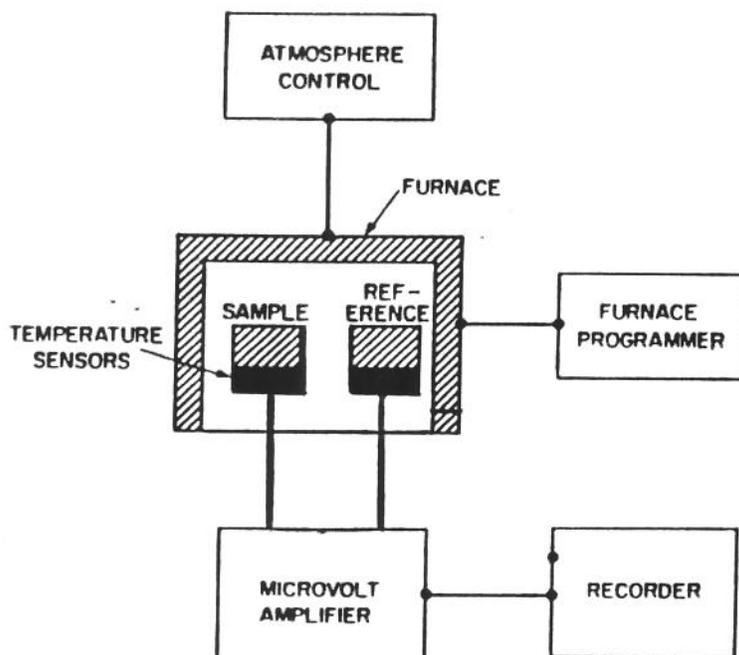


Figura 10 - Diagrama esquemático de um equipamento DSC típico.

## 2.7 Caracterização de propriedade elétrica

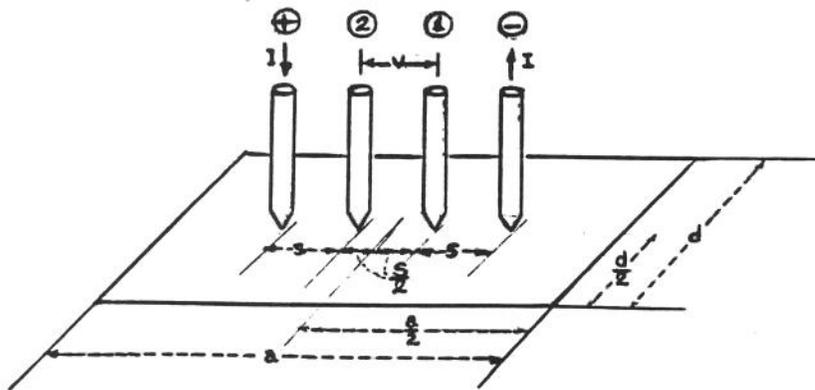
A condutividade elétrica é uma propriedade fundamental a ser avaliada para a utilização de um revestimento superficial em contato elétrico.[2]

A condutividade de um revestimento pode ser obtida pela medida de resistividade de folha do material. A resistividade de folha é obtida em Ohms por quadrado.[2]

Os revestimentos superficiais são definidos como resistivos quando tem resistividade de folha igual ou superior a  $10 \Omega/\text{quadrado}$  ou condutivos quando tem resistividade de folha menor que  $10 \Omega/\text{quadrado}$  para amostras com espessura aproximadamente igual a  $25 \mu\text{m}$ .[2]

As medidas de resistividade de folha são obtidas experimentalmente utilizando um voltímetro digital, uma fonte de corrente e sensores tipo conjunto de pontas. Os sensores entram em contato com as amostras sob pressão constante e uma corrente elétrica determinada é aplicada ao material em estudo e obtém-se os correspondentes valores de resposta para a voltagem.[14]

Na Figura 11 pode ser observada a disposição dos sensores para medida de resistividade de folha em revestimento superficial.



**Figura 11 - Posição dos quatro sensores sobre uma amostra retangular.**

onde:

$s$  = distância entre sensores = 0,625 mm

$a$  = comprimento da amostra

$d$  = largura da amostra

$I$  = corrente aplicada

$V$  = voltagem medida

Por definição uma amostra é assumida como infinita quando  $d/s$  é maior que 5.

Para o equipamento de quatro pontas os sensores externos por onde passa a corrente representam um dipolo. A diferença de potencial entre as duas pontas internas para uma folha infinita é dada pela Equação 9.[14]

$$\Delta\phi = V = \frac{I \cdot R_f}{\pi} \cdot \ln 2 \quad (9)$$

onde:

$\Delta\phi$  = diferença de potencial entre duas pontas internas

$R_f$  = resistência de folha

$V$  = voltagem

$I$  = corrente

Os valores de resistência de folha para uma amostra infinita é dada segundo a Equação 10.[2]

$$R_f = \frac{\bar{V} \cdot \pi}{\bar{I} \cdot \ln 2} = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} \cdot C \quad (10)$$

onde :

$C = 4,5324$  constante para amostras infinitas

$R_f$  = resistência de folha ( $\Omega$ /quadrado)

$\bar{V}$  = voltagem média medida (mV)

$\bar{I}$  = corrente média aplicada (mA)

Os valores de resistividade para amostras de espessura finita analisadas foram calculados conforme Equação 11.[14]

$$\rho = R_f \cdot \bar{e} \quad (11)$$

onde :

$\rho$  = resistividade ( $\Omega$ .cm)

$R_f$  = resistência de folha ( $\Omega$ /quadrado)

$\bar{e}$  = espessura média do metal ( $\mu\text{m}$ )

## Capítulo 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Obtenção dos eletrodepósito

##### DEPÓSITO DA LIGA SN-NI

Para obtenção do eletrodepósito da liga de estanho-níquel foi utilizado um banho galvânico comercial com a formulação de sais abaixo, conforme informações do boletim técnico fornecido pela Orwec Química S/A.[9,34]

Cloreto de níquel hexahidratado  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  250 g/l  
Cloreto de estanho II  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50g/l

As condições de operação do banho seguiram as recomendações da empresa cedente da amostra do banho descritas abaixo:

pH = 3,8 a 4,8  
temperatura = 55 a 80°C  
densidade de corrente = 0,05 a 4A/dm<sup>2</sup>  
anodo de níquel  
agitação constante

Equipamento utilizado:

multímetro digital :  
Marca - Analog Instrumentos Analógicos Digital Ltda.  
Modelo - M3525

fonte estabilizada :  
Marca - Tectrol  
Modelo - TCA 5005

#### Análise do banho de Estanho-Níquel

A proporção dos elementos de uma liga eletrodepositada sobre o substrato depende da concentração dos íons em solução e portanto é fundamental a análise do banho galvânico. A análise do banho foi efetuada utilizando a técnica de titulação de complexação antes do início da eletrodeposição em um conjunto de amostras.[9,18]

Os íons metálicos formam complexos estáveis e solúveis em água e uma substância utilizada para formar complexos é o ácido etilenodiaminotetraacético(EDTA).

A técnica de titulação de complexação consiste em acrescentar a um meio contendo íons metálicos um volume de solução de concentração conhecida de substância reagente para formar o complexo com os íons metálicos presentes.

Um indicador é uma substância utilizada para indicar que todos os íons metálicos foram complexados e que muda a cor da solução pois reage com o excesso de EDTA acrescentado à solução que está sendo analisada, o que indica que a titulação deve cessar.

A Equação 12 utiliza o volume gasto de EDTA na titulação e a concentração da solução de EDTA e o volume de solução de amostra contendo íons metálicos e permite calcular a quantidade de íons metálicos.

$$N_{EDTA} \cdot V_{EDTA} = N_{amostra} \cdot V_{amostra} \quad (12)$$

onde:

$N_{EDTA}$  = normalidade da solução de EDTA

$V_{EDTA}$  = volume da solução de EDTA gastos na titulação em ml

$N_{amostra}$  = normalidade da solução de amostra

$V_{amostra}$  = volume da solução de amostra utilizado para realizar a análise em ml

### Dosagem de Níquel

A dosagem de níquel foi efetuada pela titulação de amostra do banho com solução de EDTA 0,1 M utilizando muxerida como indicador até coloração violeta.[9]

### Dosagem de Estanho II

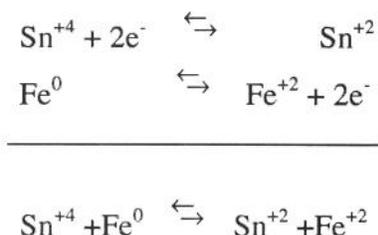
A dosagem de estanho II foi efetuada titulando a amostra do banho com solução de iodo 0,1N e amido como indicador.[9]

### Dosagem de Estanho IV

O banho galvânico é constituído de uma mistura de íons estanho II e estanho IV pois o íon estanho II devido ao processo de oxidação passa facilmente a estanho IV.

A dosagem de estanho IV é realizada pela titulação de estanho II e portanto é necessária a redução dos íons estanho IV a estanho II em meio ácido e em presença de limalha de ferro.

O meio ácido proporciona mais estabilidade aos íons estanho II e as semi-reações de oxidação e a redução de íons estanho IV a estanho II envolvidas no processo são:



Para analisar a quantidade de estanho IV no banho galvânico de estanho-níquel efetua-se primeiramente a redução de estanho IV para estanho II em meio ácido e em presença a limalha de ferro e prossegue-se efetuando a titulação para estanho II conforme descrição anterior. Calcula-se a quantidade de estanho IV pela diferença entre volume de iodo gasto na titulação de estanho IV menos o volume de iodo gasto na titulação de estanho II.[9]

## **DEPÓSITO DE NÍQUEL**

O eletrodepósito de níquel foi efetuado a partir de um banho galvânico comercial de formulação e condições de eletrodeposição conforme constam no boletim técnico da empresa Orwec Química S/A. e estão descritos abaixo.[10,34]

Cloreto de níquel - 10 a 20 g/l  
Sulfato de níquel - 65 a 80 g/l  
pH = 3,8 a 4,5  
temperatura = 45 a 55°C  
densidade de corrente - 2 A / dm<sup>2</sup>  
agitação constante

## **PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS:**

A eletrodeposição foi efetuada sobre diversos substratos com área para depósito igual a 3,4 ou 8 cm<sup>2</sup> devido à necessidade de caracterização da liga utilizando diferentes técnicas.

Os substratos a serem recobertos pela liga passaram por um pré-tratamento que inclui desengraxe a frio com desengraxante comercial e posterior imersão em solução de ácido clorídrico 10%.

Após a deposição as amostras foram imersas em solução de ácido clorídrico pH = 3 e em solução de hidróxido de sódio 50g/l.

O tratamento das amostras antes e após a eletrodeposição são recomendações do fabricante do banho galvânico utilizado.

Os substratos sobre os quais os eletrodepósitos foram efetuados foram bronze fosforoso, latão, aço inox e substrato para placa de circuito impresso(FR4).

### **Substrato de bronze fosforoso**

Os depósitos de níquel e da liga 65-Sn/35-Ni foram realizados sobre substratos de bronze fosforoso lixados com lixas nº 600, 1000, 2400 e posteriormente polidos com alumina 1µm em suspensão.

Eletrodepósitos de espessura de camada de aproximadamente 3µm de níquel e de estanho-níquel foram efetuados sobre o substrato de bronze fosforoso utilizando banhos galvânicos comerciais conforme descritos anteriormente.

A área utilizada para o depósito foi 3cm<sup>2</sup>.

O bronze fosforoso como substrato foi utilizado para o estudo do comportamento quanto à corrosão dos recobrimentos superficiais de níquel e da liga Sn-Ni em meio a solução de cloreto de sódio 0,1M pois é material base bastante empregado na confecção de conectores elétricos.

### **Substrato de latão 70-30**

As amostras foram desoxidadas com esponja abrasiva Scotch-Bright e a área para depósito utilizada foi de 8cm<sup>2</sup>.

O latão 70-30 é um material bastante usado pela indústria eletrônica na produção de conectores elétricos e este substrato foi utilizado para caracterização da estrutura eletrodepositada da liga Sn-Ni pela técnica de difração de Raios X.

### **Substrato de aço inox**

O substrato de aço inox foi apenas desengraxado e o pré-tratamento de imersão em solução de ácido clorídrico 10% foi dispensado pois este ativa a superfície do aço e promove a adesão do material eletrodepositado.

O uso de aço inox teve como objetivo obter eletrodepósito da liga e de níquel destacável do substrato possibilitando isolar a amostra para o estudo do comportamento térmico da liga pelo uso da técnica de calorimetria de varredura diferencial.

### **Substrato de FR-4 (Cooper Clad Epoxy-Glass Laminate type FR4-Fiber Reinforced Plastic)**

Substrato empregado para confecção de placa de circuito impresso (FR4) - este material consiste de fibra de vidro inserida em resina epoxi e recoberta por uma camada de aproximadamente 35µm de cobre eletrolítico.

Com a finalidade de diminuir a espessura da camada de cobre do substrato este foi corroído quimicamente por mergulho em solução de ácido clorídrico 50% repetidas vezes até espessura aproximada de 6µm para que não houvesse problema de passagem de corrente pelo cobre.

O objetivo da preparação destas amostras foi obter uma camada de cobre de espessura suficiente que possibilitasse o eletrodepósito da liga de estanho-níquel.

A corrosão química da camada de cobre sobre FR4 não garante a uniformidade de espessura da mesma conforme observado nas medidas experimentais e estrutura interna do substrato de FR4 mostrado na Figura 14.

## **3.2 Teste de aderência**

A aderência do eletrodepósito da liga de estanho-níquel foi avaliada utilizando como substrato o latão.

O teste de aderência consistiu em riscar o revestimento seguindo um desenho quadriculado numa superfície de ensaio de 2 por 2cm<sup>2</sup> e um espaçamento de 1mm utilizando um estilete.

Os riscos foram realizados em profundidade suficiente para possibilitar a exposição do substrato.

Uma fita adesiva tipo Scotch foi aplicada e destacada com movimento brusco da superfície quadriculada.

O teste de aderência foi realizado em três amostras.

Os revestimentos foram observados quanto à ocorrência de escamação ou sinais de empolamento.[10]

### **3.3 Medidas de espessura**

A espessura dos eletrodepósitos de estanho-níquel foi medida utilizando um microscópio metalográfico marca Olympus modelo PMG-II com aumento de 500 vezes.

Os corpos de prova foram seccionados e embutidos em resina epóxi de cura lenta. Após o embutimento foi feito um polimento.

O procedimento descrito acima foi também utilizado para a observação do contorno de grão da liga eletrodepositada.

A espessura do eletrodepósito de níquel foi efetuada utilizando um medidor diferencial de espessura marca Tesatronic, modelo TTA-20.

### **3.4 Determinação da composição e estrutura**

Para realização da análise da estrutura cristalina da liga de estanho-níquel eletrodepositada por difração de Raios X foram utilizados como substrato latão 70-30 duro, FR4 e pedaços do material eletrodepositado isolados do aço inox sobre suporte de vidro.

A amostra da liga de estanho-níquel quebradiça foi isolada do substrato de aço inox e foi preparada em almofariz para obter o material em forma de pó.

Foram preparadas três amostras de latão e de FR4 recobertas pela liga de estanho-níquel as quais foram analisadas na forma em que foram obtidas por difração de Raios X.

Para tentar averiguar o contorno de grão do eletrodepósito foram efetuados ataques químicos nas amostras e estas foram observadas em microscópio óptico com aumento máximo de 400X.

As soluções usadas para atacar as amostras encontram-se no item 4.4 na tabela 8.

### **3.5 Resistência à corrosão**

O comportamento de recobrimentos eletrolíticos de níquel e da liga de estanho-níquel quanto à corrosão em solução de cloreto de sódio 0,1M foi estudado pela obtenção de curvas de polarização.

O aparelho utilizado foi um Galvanostato/Potenciostato da PAR modelo 270A acoplado a um microcomputador.

Uma célula para três eletrodos foi utilizada e como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de calomelano saturado e para contra-eletrodo um eletrodo de platina. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de 1cm<sup>2</sup>.

A velocidade de varredura de potencial foi de 0,2mV/s sendo o início da varredura a 50 mV em relação ao potencial de equilíbrio e utilizou-se o software 342-C da PAR (Princeton Applied Research).

O substrato utilizado foi o bronze fosforoso preparado conforme descrito no ítem preparação dos substratos e foram efetuados os eletrodepósitos de níquel e de estanho-níquel com eletrólitos comerciais descritos anteriormente.

Os eletrodepósitos foram obtidos utilizando parâmetros como densidade de corrente e tempo de deposição conforme especificações do fabricante para obtenção de uma espessura mínima de 3µm para ambos os recobrimentos.

A solução de cloreto de sódio foi escolhida para o estudo da corrosão do eletrodepósito de níquel e da liga de estanho-níquel porque o íon cloreto é usualmente encontrado disperso na atmosfera principalmente na marítima.

### **3.6 Análise por calorimetria de varredura diferencial**

As análises por calorimetria de varredura diferencial foram realizadas utilizando um Termoanalisador marca T.A. Instruments modelo T.A.2000.

O aparelho foi calibrado com estanho de alta pureza de ponto de fusão igual a 231,9 ° C e índio de alta pureza de ponto de fusão igual a 156,7 ° C.

As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 ° C/min.

A quantidade de níquel utilizada foi de 13,2220mg e de estanho-níquel foi de 13,0240 mg.

Somente para a liga de estanho-níquel foi utilizado porta-amostra de alumínio selado pois o material estava em forma de pó.

As amostras foram analisadas duas vezes respectivamente elevando a temperatura a 500 ° C em cada uma das varreduras.

### 3.7 Medidas de resistividade

O equipamento utilizado para realizar as medidas de resistividade de placa foi uma fonte de corrente acoplada a um voltímetro digital marca Keithley Instruments modelo 530 Type-All System.

Este equipamento possui como sensores quatro pontas metálicas marca Alessi sendo a distância entre os sensores igual a 0,625mm.

Medidas de resistividade de placa foram efetuadas para níquel eletrodepositado isolado do substrato e para a liga de estanho-níquel sobre o cobre do substrato de FR4, o qual teve função de sustentar o eletrodepósito da liga, pois a liga eletrodepositada apresentou-se extremamente quebradiça.

A área superficial das amostras utilizadas foi igual a  $4\text{cm}^2$  e espessura variando de 6 a  $54\mu\text{m}$ , dimensões estas que por definição para este método de medida implica em uma amostra infinita e que permite utilizar as Equações 10 e 11 para calcular a resistividade do material usado como recobrimento.

Foram obtidas 5 medidas para cada amostra de níquel e de estanho-níquel.

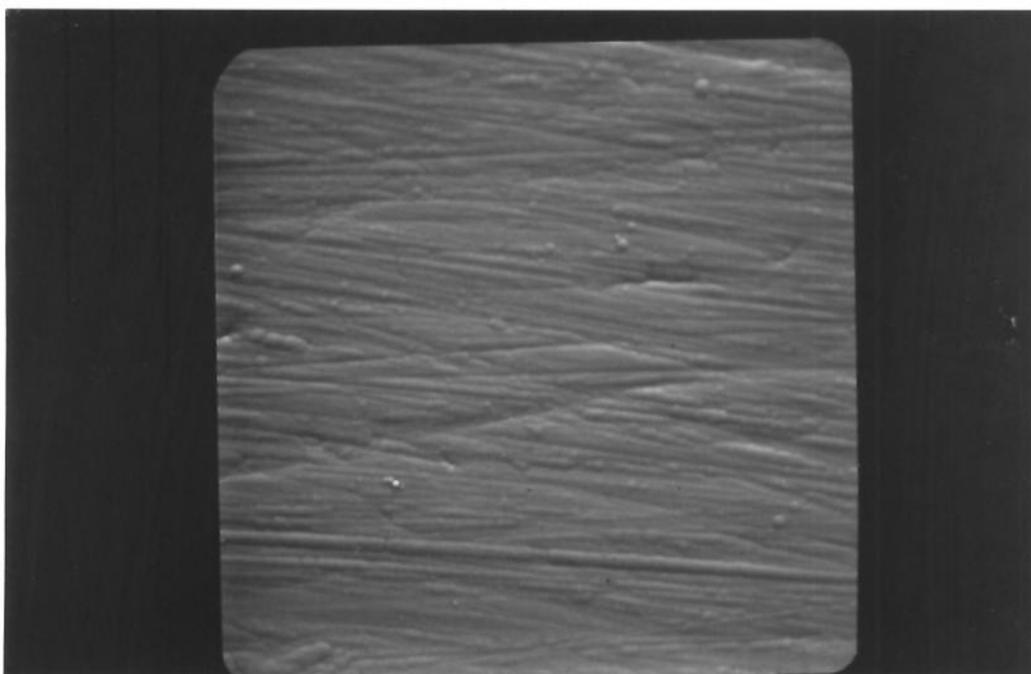
## Capítulo 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

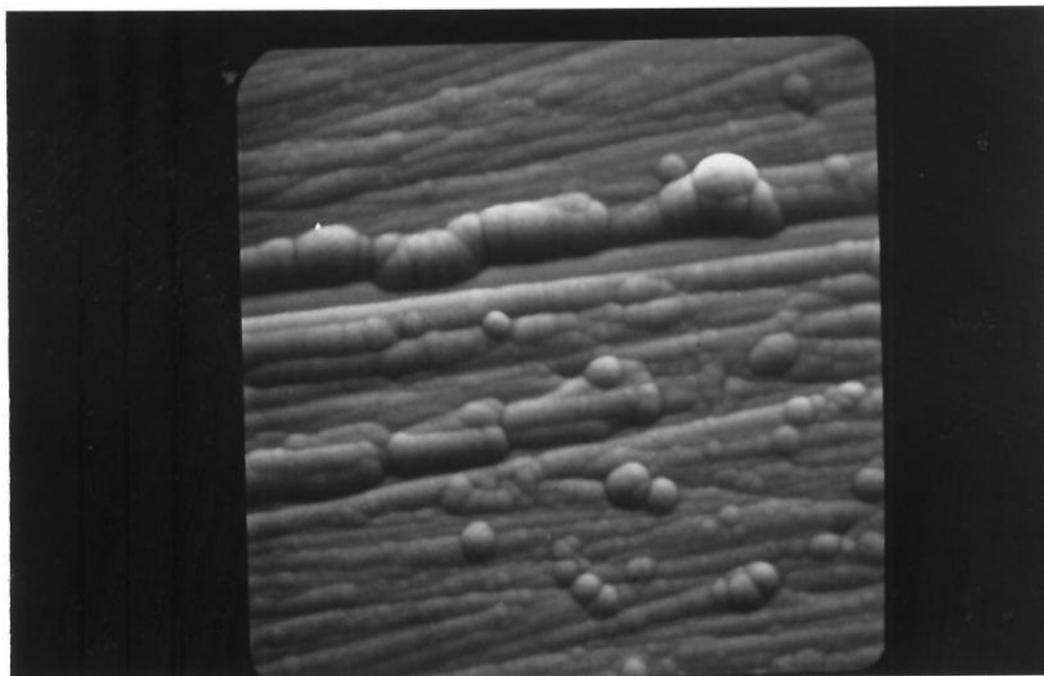
#### 4.1 Aspecto morfológico da camada de estanho-níquel eletrodepositada

O aspecto morfológico da camada de estanho-níquel eletrodepositada sobre bronze fosforoso conforme descrito no ítem 3.1 pode ser observado nas Figuras 12 e 13 que foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Pode ser observada uma camada uniforme com ausência de trincas e poros.



**Figura 12 - Aspecto morfológico dos eletrodepósitos da liga de estanho-níquel (MEV aumento de 935X).**



**Figura 13 - Aspecto morfológico dos eletrodepósitos da liga de estanho-níquel (MEV aumento de 1870X).**

#### **4.2 Medidas de espessura de camadas metálicas**

##### **Recobrimento de níquel**

As amostras de níquel eletrodepositadas sobre aço inox foram isoladas do substrato.

Observa-se que o eletrodepósito de níquel não teve espessura de camada uniforme para as diversas amostras analisadas sendo as bordas do depósito mais espessas.

Foram realizadas 5 medidas de espessura para cada amostra e a média das mesmas apresenta-se na Tabela 1.

**Tabela 1** Medidas de espessura de camadas de níquel eletrodepositada

<b>n° Amostra</b>	<b>Espessura média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	53,4
2	52,8
3	39,6
4	38,6
5	36,6
6	45,2
7	39,0
8	39,4
9	38,8
10	39,4

### **Cobre sobre FR4**

As medidas de espessura para este recobrimento foram efetuadas com amostras embutidas em resina epóxi. As amostras foram polidas conforme necessário em estudos metalográficos e a espessura da camada metálica foi obtida por microscopia óptica.

As espessuras médias encontradas para as amostras do recobrimento de cobre apresentam-se na Tabela 2.

A amostra de n°6 foi inutilizada.

**Tabela 2** Medidas de espessura de camadas de cobre sobre FR4

<b>n° Amostra</b>	<b>Espessura média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	8,0
2	9,2
3	8,0
4	6,0
5	6,1
6	-
7	9,0
8	5,0
9	7,0
10	6,9
11	6,0
12	5,0

## Liga de estanho-níquel

As amostras de FR4 com recobrimento de cobre previamente corroídas que possibilitaram o eletrodepósito da liga de estanho-níquel foram embutidas em resina epóxi e polidas conforme procedimento para estudos metalográficos. As medidas de espessura de camada dos eletrodepósitos obtidas por microscopia óptica encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3** Medidas de espessura de camadas para a liga de estanho-níquel

nº Amostra	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )
1	24,0
2	21,7
3	24,0
4	22,0
5	22,7
6	-
7	24,0
8	20,0
9	23,0
10	22,4
11	20,0
12	20,0

Conforme consta no boletim técnico, utilizando uma densidade de corrente durante a eletrodeposição de  $2\text{A}/\text{dm}^2$  a taxa de deposição da liga de estanho-níquel deve ser de  $0,4\mu\text{m}/\text{min}$ .

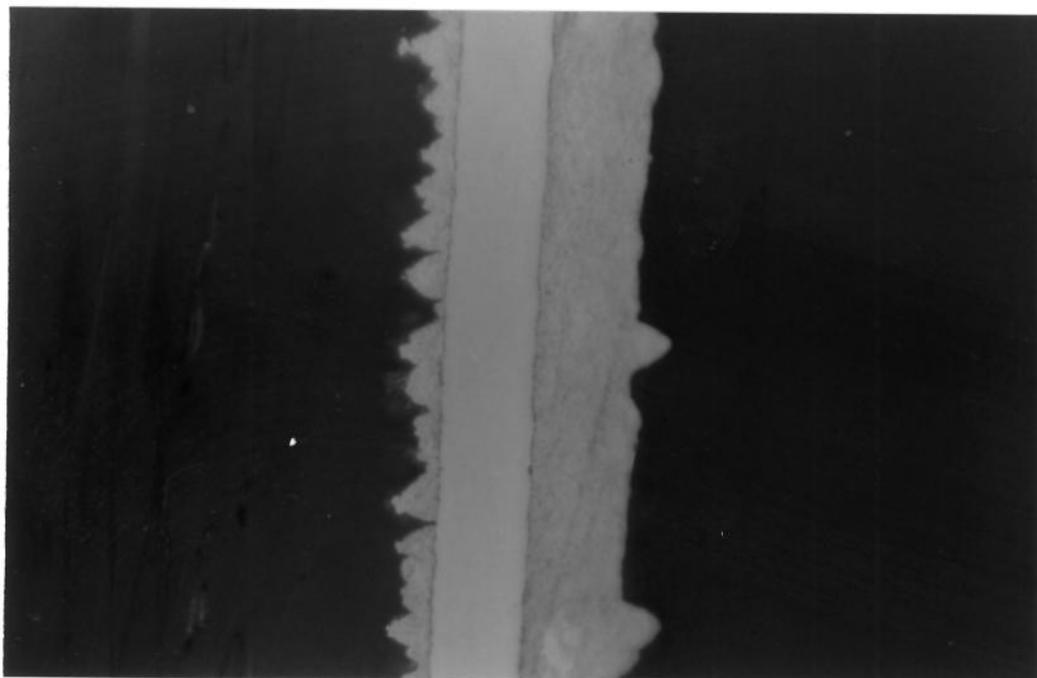
As medidas de espessura dos eletrodepósitos evidenciaram uma taxa de deposição de  $0,37\mu\text{m}/\text{min}$  sendo a densidade de corrente usada igual a  $1\text{A}/\text{dm}^2$ . Conclui-se então que o rendimento do banho é maior que o indicado no boletim técnico.

A densidade de corrente utilizada foi de  $1\text{A}/\text{dm}^2$  menor que o recomendado no boletim técnico do banho galvânico de estanho-níquel objetivando a uniformidade da camada eletrodepositada.

As amostras de FR4 com recobrimento de cobre e posteriormente com a liga de estanho-níquel foram preparadas para realizar as medidas de resistência de folha da liga.

Para o cálculo da resistividade deste conjunto de materiais considerou-se a soma das espessuras médias das camadas metálicas de cobre e de estanho-níquel, pois devido à necessidades experimentais a espessura da camada de cobre não pode ser considerada desprezível.

A Figura 14 apresenta a uniformidade de espessura obtida para o eletrodepósito da liga de estanho-níquel. Uma camada de cobre foi eletrodepositada sobre a liga de estanho-níquel para que durante o polimento da amostra a liga se mantivesse sem quebras.



**Figura 14 - Detalhe de eletrodepósito da liga de Sn-Ni 65-35. Observa-se da esquerda para direita substrato de FR4, cobre, liga de estanho-níquel, cobre.**

### **4.3 Teste de aderência**

O teste de aderência foi realizado em três amostras de latão recobertas pela liga de estanho-níquel.

Os eletrodepósitos da liga de estanho-níquel apresentaram aderência satisfatória seguindo o procedimento de teste descrito no item 3.2 porque não ocorreu desprendimento e nem empolamento do recobrimento.

### **4.4 Determinação da composição e estrutura da liga de estanho-níquel eletrodepositada**

As distâncias interplanares obtidas experimentalmente por difração de Raios X foram calculadas conforme a lei de Bragg dada por:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen} \cdot \theta} \quad \text{onde:}$$

$2 \theta$  = ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe refratado

$d$  = distância interplanar

$n = 1$

$\lambda$  = comprimento de onda do feixe de Raios X incidente

Um tubo de molibidênio com  $\lambda=0,71\text{nm}$  foi utilizado para a realização da análise por difração de Raios X das amostras em forma de pó e da liga de estanho-níquel sobre FR4 recoberto com cobre. A liga depositada sobre latão foi analisada utilizando um tubo de cobre com  $\lambda=1,5418\text{nm}$ .

Os resultados experimentais obtidos para as distâncias interplanares para as amostras da liga de estanho-níquel analisadas por difração de Raios X e dados encontrados em literatura podem ser observados nas Tabelas 4, 5, 6 e 7 respectivamente.

A Figura 15 apresenta o resultado de análise de difração de Raios X da liga de estanho-níquel em forma de pó.

**Tabela 4** Amostra de liga de estanho-níquel analisada em forma de pó

Amostra	Distância interplanar experimental
1	d = 2,93 d = 2,07 d = 1,19

**Tabela 5** Amostra de liga de estanho-níquel depositada sobre latão

Amostra	Distância interplanar experimental
1	d = 2,98 d = 2,15 d = 1,21
2	d = 2,98 d = 2,10 d = 1,21
3	d = 2,98 d = 2,10 d = 1,21

**Tabela 6** Amostra de liga de estanho-níquel sobre FR4 com subcamada de cobre

Amostra	Distância interplanar experimental
1	d = 2,93 d = 2,08 d = 1,20
2	d = 2,93 d = 2,08 d = 1,20
3	d = 2,89 d = 2,02 d = 1,20

Tabela 7 Dados de literatura da distância interplanar para eletrodepósito da liga estanho-níquel 65-35.[6,44]

diatância interplanar experimental	intensidade	plano hkl
2,94	forte	101
2,56	muito fraca	002
		102
2,076	muito forte	110
1,697	média	201
1,601	muito fraca	112
1,528	muito fraca	103
1,470	média	202
1,314	média	121
1,280	muito fraca	004
		122
		104
1,198	média	300
		114
1,085	fraca	302

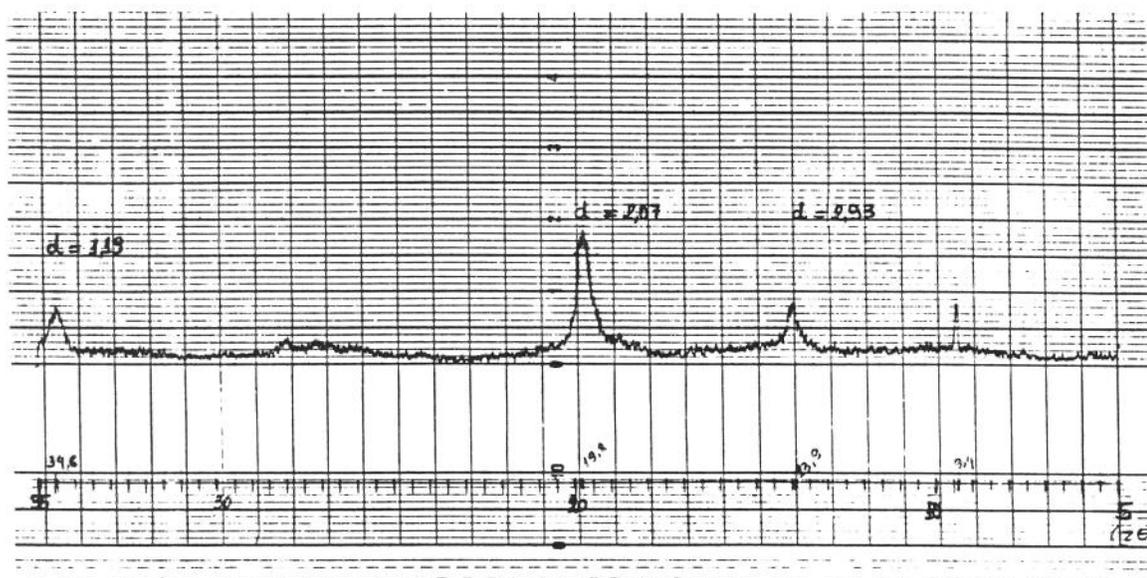


Figura 15 - Resultado de análise de difração de Raios X da liga de estanho-níquel eletrodepositada analisada em forma de pó.

Comparando dados obtidos experimentalmente com dados de literatura concluímos que as distâncias interplanares coincidentes são 2,94; 2,076 e 1,198 isto devido à menor intensidade de sinal obtida para as outras distâncias interplanares.

Os resultados encontrados experimentalmente para as distâncias interplanares para os depósitos efetuados em diferentes substratos (latão, FR4 e amostra em pó) foram reprodutíveis, e indicam que a estrutura cristalina para a liga depositada é hexagonal conforme informações da literatura.[6]

A análise por microsonda eletrônica mostrou que o revestimento de estanho-níquel tem a composição igual a 65% de estanho e 35% de níquel. Este resultado foi confirmado pela análise da liga eletrodepositada usando a técnica de difração de Raios X e os resultados estão nas tabelas 4, 5 e 6.

O estudo do contorno de grão foi efetuado utilizando diferentes soluções químicas.

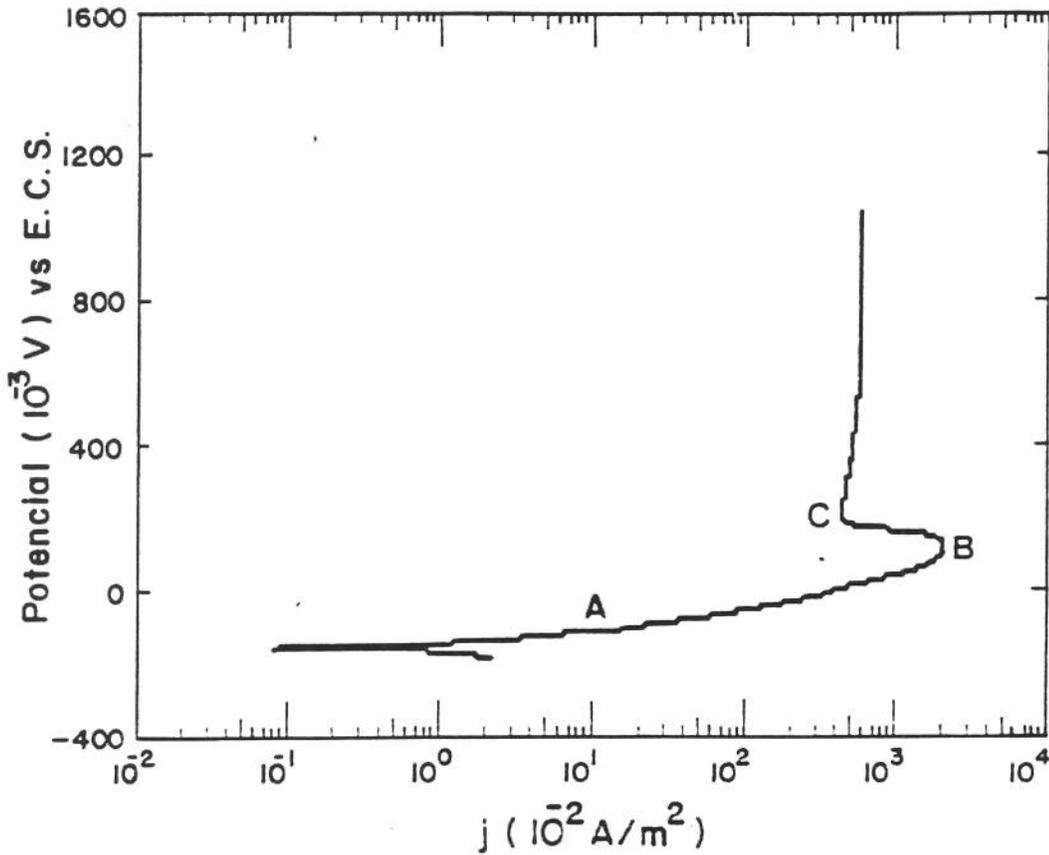
Na Tabela 8 encontram-se as soluções usadas para revelar o contorno de grão e o efeito observado na liga de estanho-níquel eletrodepositada.

**Tabela 8 Soluções usadas para revelação do contorno de grão**

<b>Soluções de ataque</b>	<b>Efeito observado ( aumento 400X)</b>
Reagente de Vilella 1g de ácido pícrico 100ml de etanol 5ml de HCl	revela rápido o substrato, não ataca a camada depositada
picral+nital 2% (1:1) (para atacar aço)	não ataca a camada nem o substrato
2% HCl+5% HNO <sub>3</sub> em metanol (para atacar Sn puro)	ataca o substrato com tempo de 15 min., não ataca a camada depositada
15ml HNO <sub>3</sub> +3ml HF+ 80ml de água (para atacar W)	ataca vagorosamente o substrato, não ataca a camada depositada
5g FeCl+ 10ml HCl+ 90ml de água (para atacar cobre puro depositado)	ataca o substrato, mas não ataca a camada depositada e é excelente para o substrato

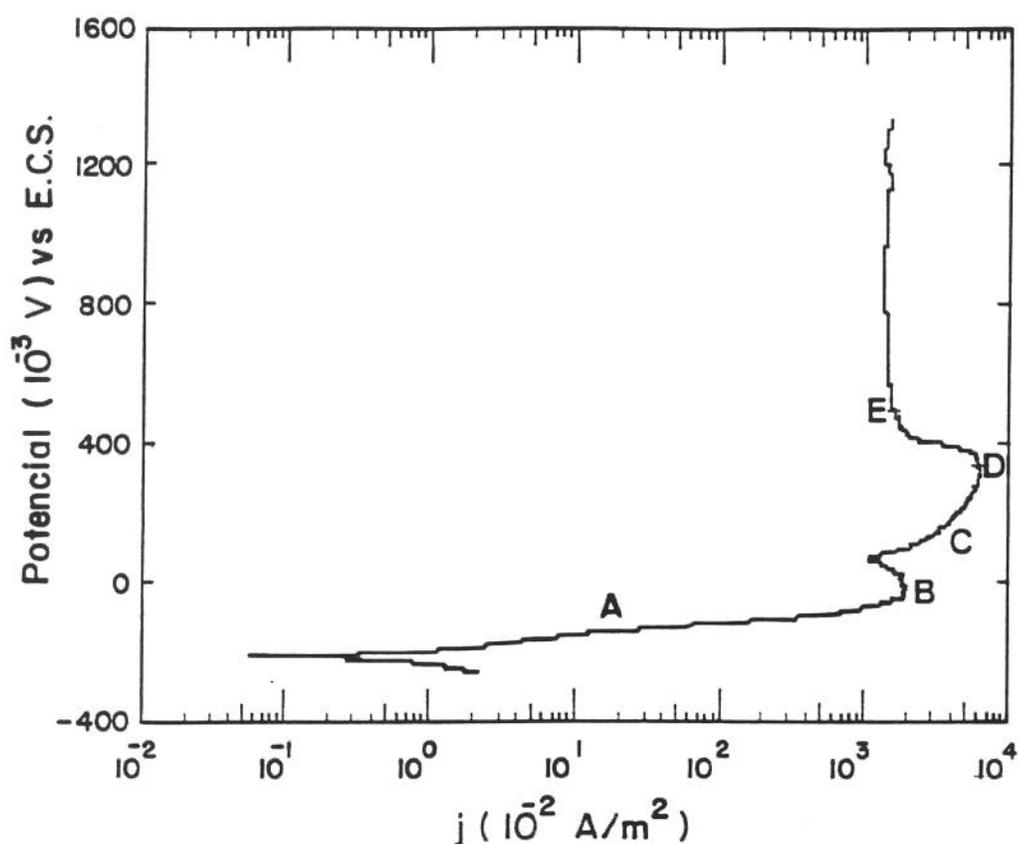
#### **4.5 Curvas de polarização anódica para bronze fosforoso e bronze fosforoso recoberto com níquel e estanho-níquel eletrodepositados**

As curvas de polarização anódica obtidas experimentalmente para amostras em meio a solução de cloreto de sódio 0,1M correspondem às Figuras 16, 17 e 18 abaixo apresentadas.



**Figura 16 - Curva de polarização anódica do substrato de bronze fosforoso.**

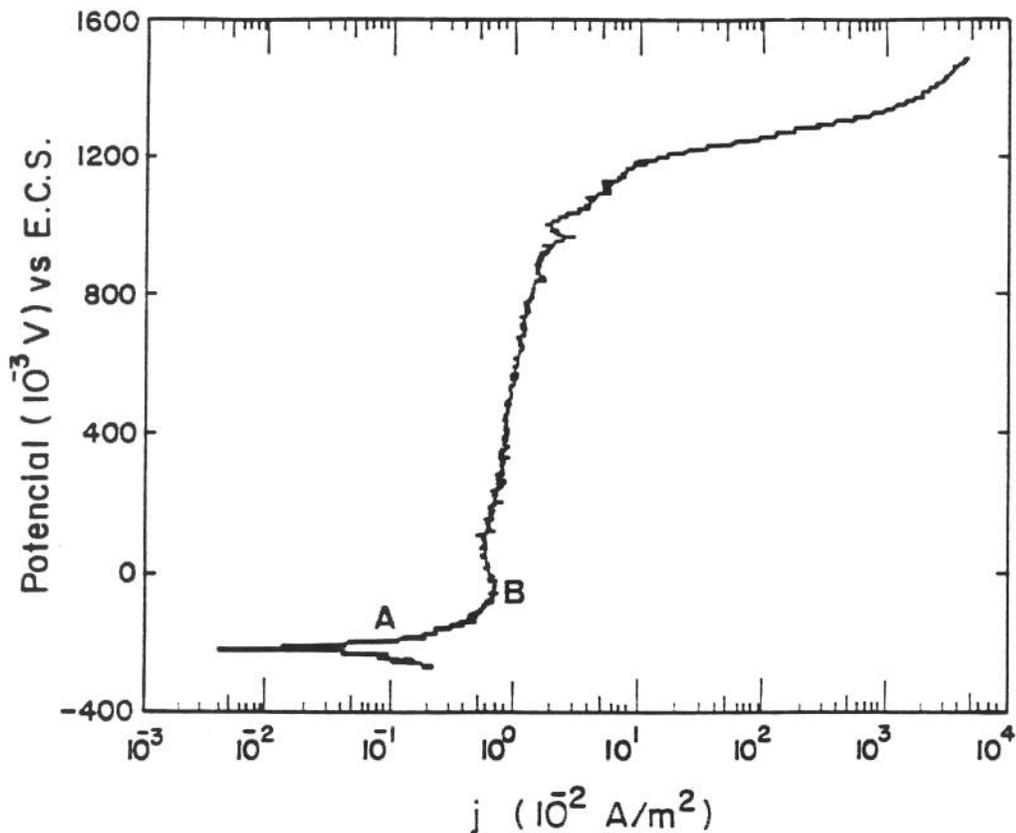
Segundo a Figura 16 observa-se que a região A é a região ativa onde ocorre a dissolução do substrato e a formação de produtos de corrosão de cor preta sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A partir do ponto B os produtos de corrosão aderidos à superfície metálica em estudo causam diminuição da densidade de corrente que se estabiliza a partir do ponto C.



**Figura 17 - Curva de polarização anódica do substrato de bronze fosforoso recoberto com níquel eletrodepositado.**

Conforme Figura 17 para o recobrimento eletrolítico de níquel sobre bronze fosforoso, nota-se que a região A é a região ativa onde ocorre a dissolução da camada de níquel. A diminuição da densidade de corrente no ponto B é interpretada como uma diminuição da quantidade de níquel presente na amostra, e o início da dissolução do substrato que é observado na região C. Os produtos de corrosão formados aderidos ao substrato de bronze fosforoso levam à diminuição da densidade de corrente a partir do ponto D e observa-se que esta se estabiliza subsequentemente a partir do ponto E.

Forma-se um filme uniforme de cor preta sobre a superfície do eletrodo de trabalho resultante do processo de corrosão.



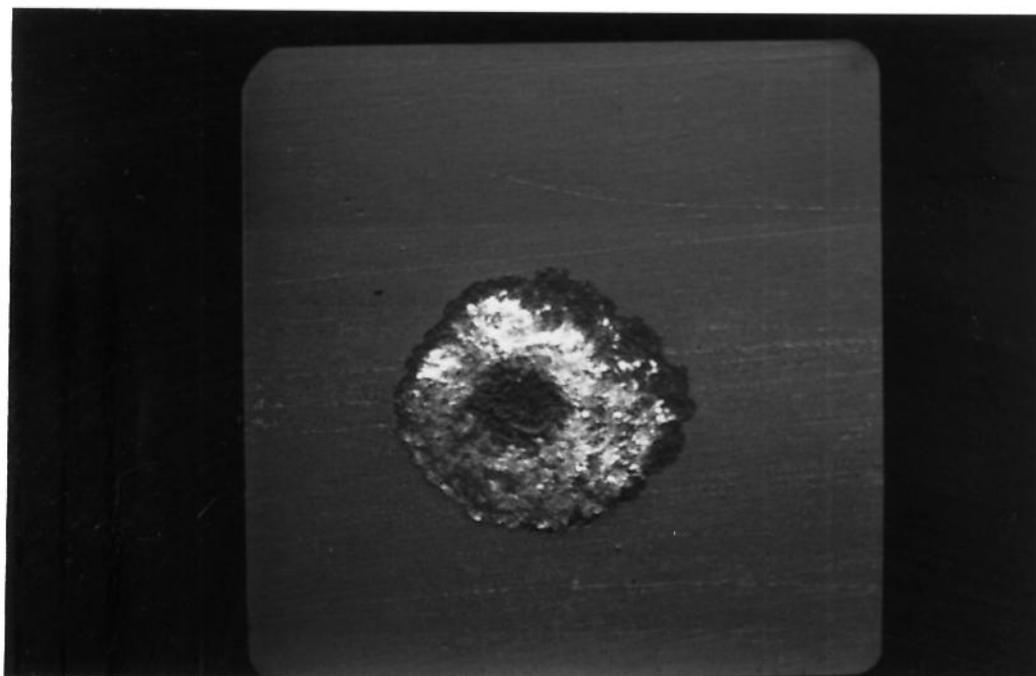
**Figura 18 - Curva de polarização anódica do substrato de bronze fosforoso recoberto com a liga 65-Sn/35-Ni eletrodepositada.**

Na Figura 18 observa-se a região ativa A e a partir do ponto B a densidade de corrente se estabiliza em valor bastante inferior ao que se observa para o substrato.

A superfície do eletrodo de trabalho permanece inalterada em quase toda sua área durante a realização do ensaio de corrosão apresentando pontos de corrosão localizada dispersos que são formados aproximadamente ao término do ensaio.

Comparando o potencial de corrosão para os revestimentos de níquel e da liga de estanho-níquel conclui-se que estes apresentam valores semelhantes.

As Figuras 19 e 20 apresentam o resultado do processo de corrosão na superfície do recobrimento da liga de estanho-níquel que foi obtido por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 19 ( ampliação 47X ) Ponto de corrosão localizada em depósito intacto da liga de estanho-níquel.**



**Figura 20 ( ampliação 935X ) Detalhe do interior do ponto de corrosão.**

A análise efetuada utilizando microsonda eletrônica dos produtos de corrosão nas amostras revestidas por níquel após a obtenção das curvas de polarização mostrou a presença dos seguintes elementos: principalmente cloro e cobre; estanho e contaminação de níquel.

O estanho presente na análise por microsonda eletrônica provavelmente pertença ao substrato de bronze fosforoso o qual possui 8% de estanho.

A análise de elementos presentes nos pontos de corrosão encontrados nas amostras com revestimentos de estanho-níquel após obtenção da curva de polarização apresentou cloro, cobre e estanho, não se observando a presença de níquel. O estanho presente provavelmente pertence ao substrato que contém aproximadamente 8% de estanho.

Comparando-se as curvas de polarização anódica do substrato de bronze fosforoso, bronze fosforoso recoberto com níquel e bronze fosforoso recoberto com a liga de estanho-níquel observa-se que a corrente de passivação na solução considerada, para o revestimento com a liga de estanho-níquel é aproximadamente 1000 vezes menor que para o revestimento de níquel.

Conclui-se portanto que o revestimento com a liga de estanho-níquel é muito mais resistente à corrosão em relação ao revestimento de níquel com espessuras semelhantes e aproximadamente igual a 3 $\mu$ m em meio contendo cloretos.

#### **4.6 Comportamento térmico de níquel e da liga de estanho-níquel eletrodepositados**

Conforme descrito no item 3.1 o níquel e a liga de estanho-níquel foram eletrodepositados em aço inox.

O níquel obtido pode ser isolado do substrato sem se quebrar na forma de um quadrado de 2 por 2cm e de espessuras conforme item 4.2 e que foi utilizado para a análise por calorimetria de varredura diferencial e para a caracterização da propriedade elétrica do material.

A Figura 21 apresenta o comportamento térmico do eletrodepósito de níquel.

A liga de estanho-níquel obtida foi isolada do substrato e não foi possível obter um material íntegro devido à liga ser quebradiça e a amostra em pedaços foi utilizada para a análise por calorimetria de varredura diferencial.

A Figura 22 apresenta o comportamento térmico do eletrodepósito da liga de estanho-níquel.

Sample: AMOSTRA NO. 5  
Size: 13,2220 mg  
Method: NIQUEL

DSC

File: C:\NIQUEL.001  
Operator: M. MENDES - LAB. POLIMERO  
Run Date: 14-Oct-94 11:58

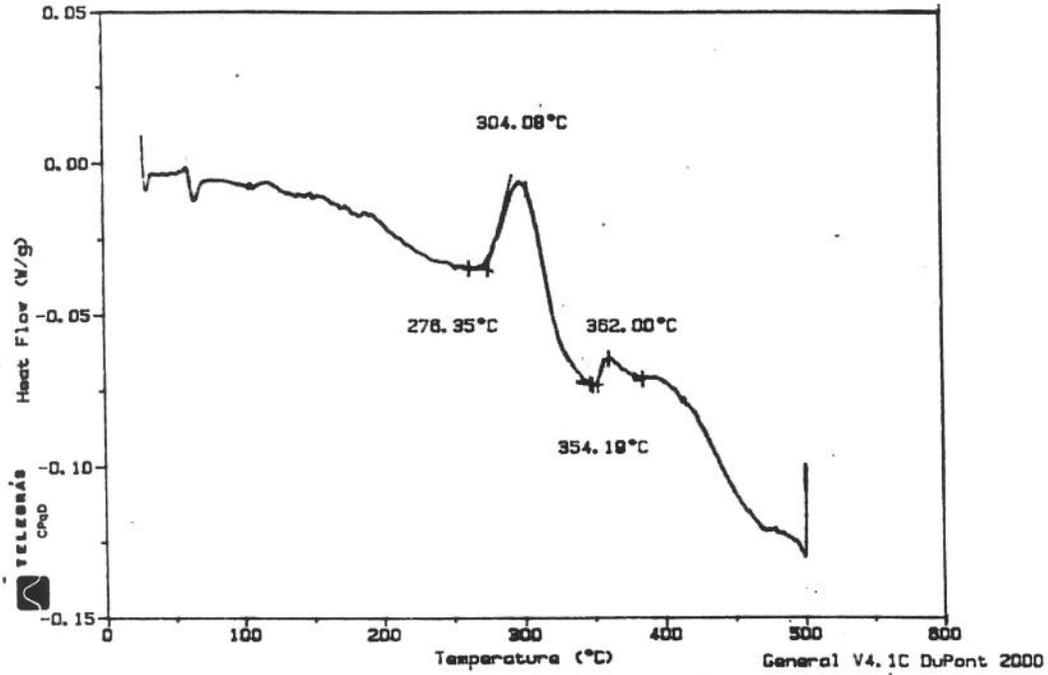


Figura 21 - Comportamento térmico da amostra de níquel.

Sample: SN/NI 85/95  
Size: 13,0240 mg  
Method: SN/NI

DSC

File: C:\SNNI8535.000  
Operator: M. MENDES - LAB. POLIMERO  
Run Date: 16-Sep-94 16:02

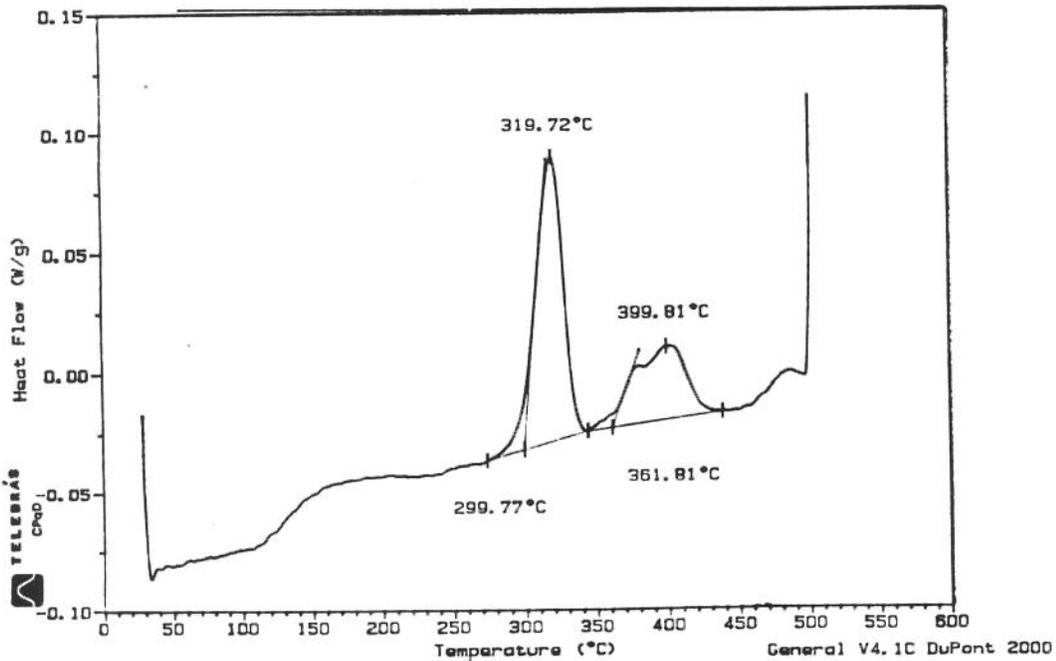


Figura 22 - Comportamento térmico da amostra de estanho-níquel.

**Observações:**

A amostra de níquel foi analisada em porta-amostra de alumínio aberto.

A amostra de estanho-níquel foi analisada em porta-amostra selado.

Segundo os termogramas obtidos para níquel e para a liga de estanho-níquel podemos observar a ocorrência de processo exotérmico de transformação de fase para os dois materiais.

A liga de estanho-níquel e o níquel permanecem estáveis até a temperatura de 299,77°C e 276,35°C respectivamente.

Foram realizadas duas varreduras para cada amostra elevando a temperatura a 500°C.

Os termogramas obtidos para a segunda varredura não são apresentados porque não ocorreram mudanças de fase ou alterações estruturais para os eletrodepósitos de níquel e da liga de estanho-níquel.

De acordo com estudo do comportamento térmico dos revestimentos citados, e considerando que as recomendações para ensaio de confiabilidade em conectores utilizados para telecomunicações estabelecem o valor de aproximadamente 100°C para a temperatura de envelhecimento dos mesmos, conclui-se que os dois revestimentos podem ser usados em contatos elétricos.

**4.7 Medidas de resistividade de cobre, níquel e da liga de estanho-níquel sobre cobre**

Os valores de resistência de folha foram determinados segundo Equação abaixo:

$$R_f = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} \cdot C$$

onde :

C = 4,5324 constante para amostras infinitas

R<sub>f</sub> = resistência de folha ( Ω /quadrado )

$\bar{V}$  = voltagem média medida (mV)

$\bar{I}$  = corrente média aplicada (mA)

Os valores de resistividade para os materiais analisados foram calculados conforme Equação abaixo:

$$\rho = R_f \cdot \bar{e}$$

onde:

$\rho$  = resistividade (Ω.cm)

Rf = resistência de folha ( $\Omega$ /quadrado)

$\bar{e}$  = espessura média da camada metálica ( $\mu\text{m}$ )

### Tabela 9 Medidas de resistividade média de cobre

Para I constante = 99,9 mA

$\bar{V}$ (mV)	Rf ( $\Omega$ /quadrado)
0,0562	0,00255
0,0646	0,00293
0,0674	0,00306
0,0576	0,00261
0,0588	0,00267
0,053	0,0024
0,0552	0,0025
0,072	0,00327
0,0812	0,00368
0,0794	0,0036

Rf ( $\Omega$ /quadrado)	$\bar{e}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\Omega\mu\text{m}$ )
0,00255	7,5	0,01913
0,00293	9,4	0,02754
0,00306	6,8	0,02081
0,00261	8,6	0,02245
0,00267	9,8	0,02617
0,0024	8,6	0,02064
0,0025	8,4	0,021
0,00327	8,8	0,02878
0,00368	8,1	0,02981
0,0036	8,9	0,03204

O valor médio obtido para a resistividade do cobre foi igual a  $2,5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

Para efetuar esta medida foram utilizadas amostras de FR4 corroídas quimicamente.

A corrosão química não assegurou a uniformidade de espessura de camada desejada, o que pode ser observado na Figura 14. A irregularidade da camada de cobre é característica inerente do substrato de FR4.

A dispersão dos valores obtidos para a resistividade do cobre e o valor encontrado para a resistividade média do cobre maior que o valor citado em literatura para o cobre "bulk", podem ser devidos à diferenças nas medidas de espessura de cobre e devidos à irregularidades inerentes à estrutura do cobre no substrato como mostra a Figura 14.

**Tabela 10** Medidas de resistividade média de níquel

Para I constante = 99,9 mA

$\bar{V}$ (mV)	Rf ( $\Omega$ /quadrado)
0,065	0,00295
0,061	0,00277
0,0748	0,00339
0,0812	0,00368
0,0886	0,00402
0,0758	0,00344
0,0714	0,00324
0,0816	0,0037
0,0842	0,00382
0,078	0,00354

Rf ( $\Omega$ /quadrado)	$\bar{e}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\Omega \cdot \mu\text{m}$ )
0,00295	53,4	0,15753
0,00277	52,8	0,14626
0,00339	39,6	0,13424
0,00368	38,6	0,14205
0,00402	36,6	0,14713
0,00344	45,2	0,15549
0,00324	39	0,12636
0,0037	39,4	0,14578
0,00382	38,8	0,14822
0,00354	39,4	0,13948

O valor médio obtido para a resistividade de níquel foi igual a  $14,4\mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

O filme obtido para o eletrodeposição de níquel foi mais espesso que para os outros metais devido à necessidade de isolá-lo do substrato. Este procedimento permitiu realizar a medida de resistência de folha do níquel eletrodepositado sem haver interferência do substrato.

**Tabela 11** Medidas de resistividade média de estanho-níquel

Para I constante = 99,9 mA

$\bar{V}$ (mV)	Rf ( $\Omega$ /quadrado)
0,0712	0,00323
0,0746	0,00338
0,0632	0,00287
0,115	0,00522
0,1364	0,00619
0,0572	0,0026
0,0644	0,00292
0,0774	0,00351
0,0788	0,00358
0,0644	0,00292
0,0918	0,00416

Rf ( $\Omega$ /quadrado)	$\bar{e}$ ( $\mu\text{m}$ ) ( $\Sigma$ esp Cu e Ni)	$\rho$ ( $\Omega \cdot \mu\text{m}$ )
0,00323	32	0,10336
0,00338	30,9	0,10444
0,00287	32	0,09184
0,00522	28	0,14616
0,00619	28,8	0,17827
0,0026	33	0,0858
0,00292	25	0,073
0,00351	30	0,1053
0,00358	29,3	0,10489
0,00292	26	0,07592
0,00416	25	0,104

O valor médio obtido para a resistividade da amostra recoberta com a liga de estanho-níquel com subcamada de cobre foi igual a  $10,7\mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

Importante observar que para o cálculo de resistividade da liga de estanho-níquel a espessura de cobre foi somada à espessura da liga de estanho-níquel, pois esta não apresentou-se desprezível e a corrente pode ter fluído pelo cobre.

Uma camada de cobre de menor espessura teria sido mais adequada para a realização destas medidas.

As espessuras de cobre e de estanho-níquel que foram somadas apresentam-se nas Tabelas 2 e 3.

A dispersão dos valores obtidos para as medidas de resistividade talvez seja devida à ocorrência de trincas na superfície da liga eletrodepositada, provocadas pela pressão exercida pelos sensores do equipamento durante a realização das medidas.

Um valor de referência para a resistividade da liga de estanho-níquel e para a resistência de folha da liga de estanho-níquel eletrodepositada não foi encontrado na literatura consultada.

**Tabela 12** Valores de resistividade para diferentes materiais

metal	resistividade ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) experimental	resistividade ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) literatura [4,40]
ouro	-----	2,35
cobre	2,5	1,71
níquel	14,4	7,98
estanho	-----	11,0
estanho-níquel	10,7	-----

A diferença obtida para valores de resistividade dos diversos materiais pode ser compreendida considerando que o cobre é depositado sobre o substrato isolante por processo chamado cladizado e que pode haver a presença de impurezas no mesmo. O

níquel usado para obter as medidas foi eletrodepositado o que justifica a diferença encontrada para com dados de literatura que são relativos a níquel 99,8% de pureza.

## Capítulo 5

### 5.1 Conclusões

A liga de estanho-níquel foi eletrodepositada utilizando um banho galvânico comercial e sua aderência aos diversos materiais usados para preparação de amostras foi satisfatória o que pode ser comprovado pelos testes realizados em revestimentos sobre substrato de latão.

O material eletrodepositado apresentou espessura de camada uniforme e devido à sua elevada resistência à corrosão ou ao tamanho do grão foi impossível a observação do contorno de grão da liga por microscopia óptica utilizando diversos "etchings".

A caracterização da estrutura cristalina e da proporção dos elementos na liga eletrodepositada foram realizados utilizando a técnica de difração de Raios X, e conforme os resultados obtidos para distâncias interplanares obtidas nos difratogramas, conclui-se que a liga é constituída de 65% de estanho e de 35% de níquel e possui estrutura cristalina hexagonal confirmando dados encontrados em literatura. Os resultados foram reprodutíveis para a amostra de liga em pó, para os eletrodepósitos efetuados sobre latão e sobre FR4 recoberto com cobre.

A comparação dos resultados obtidos utilizando técnica eletroquímica para avaliar a resistência à corrosão do substrato de bronze fosforoso, de bronze fosforoso recoberto com níquel e de bronze fosforoso recoberto com a liga de estanho-níquel em meio aquoso contendo cloreto indica que o recobrimento de níquel é menos resistente à corrosão de que o recobrimento de estanho-níquel, para eletrodepósitos de espessura de camada metálica similares e que ambos os recobrimentos protegem o substrato de bronze fosforoso aumentando sua resistência à corrosão, devido à formação de um filme passivante neste meio.

Considerando os termogramas obtidos para a análise do comportamento térmico dos eletrodepósitos de níquel e da liga de estanho-níquel por calorimetria de varredura diferencial observou-se que em temperaturas próximas a 300°C ocorrem mudanças de fase em ambos os recobrimentos metálicos, confirmando dados encontrados em literatura, o que permite sua utilização em contatos elétricos onde a temperatura máxima esperada é de aproximadamente 100°C.

O valor de resistência de folha médio encontrado experimentalmente para o recobrimento de cobre foi menor que o encontrado para o recobrimento de níquel e os resultados estão coerentes com os da literatura indicando que o método de medida utilizado é eficiente para a avaliação do comportamento elétrico de recobrimentos.

Os valores de resistividade obtidos experimentalmente para os recobrimentos de cobre e de níquel foram  $2,5\mu\Omega\cdot\text{cm}$  e  $14,4\mu\Omega\cdot\text{cm}$  sendo os valores encontrados em literatura  $1,71\mu\Omega\cdot\text{cm}$  e  $7,798\mu\Omega\cdot\text{cm}$  e a diferença entre eles pode ser devida a erro experimental, à presença de impurezas no depósito ou à sua estrutura. Para níquel é necessário observar que o material eletrodepositado apresenta diferente resistividade em relação a literatura pois este é um material eletrodepositado.

O valor de resistividade encontrado para amostras que possuem aproximadamente  $6\mu\text{m}$  de espessura de camada de cobre e  $24\mu\text{m}$  da liga de estanho-níquel foi igual a  $10,7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

O valor obtido para estas amostras não pode ser considerado como sendo o valor da resistividade do eletrodepósito da liga de estanho-níquel, pois a espessura da camada de cobre não é desprezível se comparada com a espessura da liga de estanho-níquel, e o processo de medida pode ter afetado a superfície das amostras devido a camada de estanho-níquel ser bastante dura.

A caracterização das propriedades físico-químicas da liga de estanho-níquel eletrodepositada realizada por diversos métodos de análise demonstrou que é possível a sua utilização para contatos elétricos utilizados para baixa voltagem-baixa corrente como subcamada para ouro, desde que estabelecida espessura de camada adequada que impossibilite a ocorrência de poros e garanta a boa adesão do eletrodepósito ao material base, sem que ocorram quebras do recobrimento devidas a esforços mecânicos.

A seleção da liga de estanho-níquel 65-35 como recobrimento superficial para contatos elétricos deve ser realizada considerando ainda fatores que delineam seu uso como a rugosidade superficial, a resistência ao desgaste para conectores separáveis, a força de contato necessária para quebrar o filme de óxido superficial e principalmente a faixa de amperagem em que o conector é utilizado, que são características inerentes a cada projeto de conector elétrico.

## **5.2 Sugestões para continuidade do trabalho**

1. Realizar medidas de dureza e de outras propriedades mecânicas.
2. Realizar ensaio de corrosão acelerada.
3. Estudar a soldabilidade do recobrimento de estanho-níquel variando inclusive o tipo de fluxo para solda utilizado.
4. Efetuar eletrodepósito de ouro sobre subcamada de estanho-níquel para verificar adesividade.
5. Efetuar novamente medidas de resistência de folha dos eletrodépósitos de níquel e de estanho-níquel sobre cobre de pequena espessura de camada e variar a espessura de cobre ou da liga de estanho-níquel, comparar os resultados e averiguar repetibilidade.
6. Efetuar medida de resistência de contato para eletrodepósito da liga de estanho-níquel para variadas cargas.[39]

## Referências Bibliográficas

- [1] SCHROEDER, Dr.K.H., Contatos Elétricos: Princípios Básicos e Aplicações , Mundo Elétrico, no 311, 312, p.1-8, agosto, setembro, 1985.
- [2] The Electronic Connector Study Group Inc., Connectors and Interconnections Handbook, 1a ed, Califórnia, The International Institute of Connector and Interconnection Tecnology Inc., 1983, vol 4, p.1-46/1-47,3-1/3-24.
- [3] COWIESON D., Moran P. and Warwick M.E., Contact Resistance Measurements on Aged Tin and Tin Alloy Coatings, International Tin Research Institute Publication, Perivale, no 668, Greenfor, Middlesex ,maio, 1986.
- [4] Metals Handbook Committee, Metals Handbook, 8a. ed., U.S.A., American Society for Metals, 1961, vol 1 e 8, p.56, 325-326, 801-802.
- [5] Curso Intensivo de Contatos Elétricos - Apostila organizada pelo Cepel - Centro de Pesquisa de Energia Elétrica.
- [6] CUTHBERTSON, J.W. e PARKINSON N., Electrodeposition of Tin Nickel Alloy Plate from Chloride -Fluoride Eletrolytes, Journal of the Electrochemical Society, p.107 119, março, 1953.
- [7] BRENNER, A., Eletrodeposition of alloys- Principles and Practice, New York, Academic Press, vol 2, p.315-328, 1963.
- [8] ROGGENDORF W. e outros, Galvanotécnica Prática 1 , 1a. ed., São Paulo, Polígono, 1973, p.306-308.
- [9] Boletim técnico DWK 2201 para eletrodeposição da liga de estanho-níquel 65-35 para banho da Orwec Química S/A.
- [10] Boletim técnico DWK 720 para eletrodeposição de níquel para banho da Orwec Química.
- [11] Application Support Staf da Divisão Eletroquímica da EG & G Princeton Applied Research, Medidas Eletroquímicas de Corrosão: Uma Introdução, Tratamento de Superfície, 28-31.

[12] Boletim da EG & G Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division, Application Note Corr 1, Basics of Corrosion Measurements.

[13] GENTIL V., Corrosão, 2a. ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A., 1982, p.163-167.

[14] SMITS F.M., Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, The Bell System Technical Journal, p.710-719, maio, 1958.

[15] ANTLER M. and DROZDOWICZ M.H., The Corrosion Resistance of Worn Tin-Nickel and Gold Coated Tin-Nickel Alloy Electrodeposits, J.Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Columbus, 124(7):1069-1075, julho, 1977.

[16] BLACKLER R.W., WARWICK M.E. and LONG J.B., Preliminary Studies of Tin and Tin Rich Coatings as Electrical Contact Materials, IEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, CHMT-4(3):294-303, setembro, 1981.

[17] CULLITY B.D., Elements of X-Ray Diffraction, 2a.ed., U.S.A., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, p.86-98.

[18] BASSET J., DENNEY R.C., JEFFERY G.H. and MENDHAM J., Vogel, Análise Inorgânica Quantitativa, 4a. ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A., 1981, p.637-640.

[19] JANG W., A Review of DSC Kinetic Methods, Boletim técnico : Equation Parameters by DSC or DTA, Du Pont Instruments Thermal Analyzers, U.S.A..

[20] AUGIS J.A. and BENNETT J.E., Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits, I. Determination of the Avrami Equation Parameters by DSC or DTA, J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, Princeton, N.J., U.S.A., 125(2):330-334, fevereiro, 1978.

[21] Eletrodeposição de Níquel - Requisitos de Qualidade, Prática Telebrás de código PD.12.AT.ASU.0003A/RQ-01-AA, item 6.2.3b, p.1-9, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Telebrás S.A., 1985.

[22] Electroplated Tin-Nickel Alloy, I.T.R.I. Publication no235, Tin Research Institute, Greenford, 6a. ed., abril, 1968.

[23] MROCZKOWSKI R., Connectors: Choosing the Right Contact Materials, Electronic Packaging & Production, p.52-56, setembro, 1990.

[24] KITTEL C., Introdução à Física do Estado Sólido, 6a. ed., Rio de Janeiro, Ed.Guanabara Dois S.A., 1978, p.37-45.

[25] DUNLEVEY F., Material Specification in the Design of Connectors and Interconnections Part 1, Connection Technology, Illinois, U.S.A., 4(11):19-24, novembro, 1988.

[26] DUNLEVEY F., Materials Specification in the Design of Connectors and Interconnection Part 2, Connection Technology, Illinois, U.S.A., 4(12):29-32, dezembro, 1988.

[27] CHAPMAN A.H., Tin and Tin Alloy Plating - A Review, International Tin Research Institute Publication, Greenford, no 606, p.1-8, 1980.

[28] WARWICK M.E., Atmospheric Corrosion of Tin and Tin Alloys, International Tin Research Institute Publication, Greenford, no 602, p.1-14.

[29] Connections and Terminations- Fundamentals Supplement, Insulation / Circuits, Illinois, 26 (11) : C-66, C-71, C-72, C-73, outubro, 1980.

[30] BRITTON S.C., Tin versus Corrosion, International Tin Research Institute Publication, Greenford, no 510, p.27-29, 60, 72, 101, setembro, 1975.

[31] DAVIS P.E., Tin and Tin Alloy Coatings: Yesterday, Today and Tomorrow, Plating and Surface Finishing, Orlando, Flórida, 72(12):26-29, dezembro, 1985.

[32] SARD R. and BAKER R.G., Significance of Contact Finish Requirements, Plating and Surface Finishing, Orlando, 67(4):42-47, abril, 1980.

[33] ANTLER M., Gold Connector Contacts: Developments in the Search for Alternate Materials, Columbus, Bell Telephone Laboratories, Inc, no 43213, p.167-173.

[34] ROSS B.R., Handbook of Metal Treatments and Testing, 1a. ed., London, E.& F.N. Spon Ltd, 1977, p.100-103-112-115-117-125.

- [35] EVANS J. COLIN, Connector Finishes : Tin in Place of Gold, IEEE Transactions Components, Hybrids and Manufacturing Technology, New York, CHMT-3(2):226-232, junho, 1980.
- [36] CHAPMAN, A.H., HAMPSHIRE W.B. and MAYKUT D.J., Tin Coatings: Present and Future, Plating and Surface Finishing , Louisiana, 70(12):40-44, dezembro, 1983.
- [37] HAIMOVICH J., Intermetallic Compound Growth in Tin and Tin-Lead Platings over Nickel and Its Effects on Solderability, Welding Research Supplement, Harrisburg, p.102-s-111-s, março, 1989.
- [38] MARTYAK N.M., WETTERES S., HARRISON L. and McNEIL M., Annealing Behavior of Electroless Nickel Coatings, Metal Finishing, U.S.A., 92(6):111-116, junho, 1994.
- [39] MOHAMMAD G., The Electrical Contact Resistance of Silver-Plated Aluminum Alloy, Plating and Surface Finishing, Flórida, 71(1):62-63, janeiro, 1984.
- [40] LIDE D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71a. ed., U.S.A., CRC Press Inc, 1990, p.12-23-12-24.
- [41] BABOIAN R., Predicting Galvanic Corrosion Using Electrochemical Techniques, Symposium on Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE Corrosion / 76, Texas, p. 73-78, março, 1976.
- [42] PAYER J.H., Electrochemical Methods for Coatings Study and Evaluation, Symposium on Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE Corrosion / 76, Texas, p.61-65, março, 1976.
- [43] Boletim da EG&G Princeton Applied Research, Electrochemical Instruments Division, Application Note Corr 4, Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques.
- [44] ANTLER M., FEDER M., HORNING C.F. and BOHLAND J., The Corrosion Behavior of Single and Multiphase Tin-Nickel Alloy Electrodeposits, Plating and Surface Finishing, Orlando, 63(7):30-33, julho, 1976.