

## ANÁLISE POR TÉCNICA ELETROQUÍMICA DA POROSIDADE DE REVESTIMENTOS SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS

### Haroldo de Araújo Ponte

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, Laboratório de Eletroquímica Aplicada - Centro Politécnico – CP 19011 - 81531-990 – Curitiba – PR - Brasil.  
hponte@engquim.ufpr.br

### Alexandre Michel Maul

Universidade Federal do Paraná, Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE) - Centro Politécnico - 81531-990 – Curitiba – PR – Brasil.  
maul@engquim.ufpr.br

**Resumo.** *O trabalho a ser apresentado se refere à aplicação da técnica de dissolução anódica voltamétrica na análise da porosidade de revestimentos com relação a poros e trincas passantes. Os revestimentos analisados neste trabalho são revestimentos metálicos, obtidos por processos eletroquímicos, sobre substrato metálico. Entretanto, a técnica a ser utilizada também é adequada para a análise da porosidade de revestimentos metálicos obtidos por outros processos bem como para revestimentos cerâmicos, desde que sobre substrato metálico.*

*A técnica aplicada consiste na comparação entre as densidades de carga envolvidas no processo de passivação do substrato isento de revestimento e revestido. A solução utilizada foi selecionada de forma a manter inerte o revestimento na região de potenciais em que ocorre o processo de passivação preservando, desta forma, a integridade do revestimento.*

*Os resultados obtidos, para o caso de revestimento de níquel sobre cobre, indicam um decaimento exponencial da porosidade com a espessura do revestimento sendo que a taxa de decaimento é um indicativo do nível de tensões ou defeitos no revestimento.*

**Palavras-chave:** *Porosidade, Revestimentos, Filmes finos, Eletroquímica.*

## 1. INTRODUÇÃO

Freqüentemente revestimentos metálicos são testados apenas visualmente para se detectar a existência de poros. No entanto, faz-se necessário uma confirmação mais precisa à respeito da quantidade e distribuição dos poros. Fundamentalmente, admite-se, que poros e trincas em revestimentos metálicos são interrupções restritas e localizadas do material do revestimento podendo ser definidos como:

a) Poros: defeitos com expansão predominantemente em três dimensões, a qual não é preenchida com materiais sólidos ou líquidos.

b) Trincas: defeitos com expansão predominantemente em uma dimensão, e classificados como:

a) Poros e trincas passantes:

- Atravessam todo o revestimento, desde a superfície até o substrato.

b) Poros e trincas não-passantes:

• Aberto não-passante. É aberto para a superfície do revestimento mas não alcança o substrato.

• Fechado. Não possuem abertura para a superfície do revestimento, estão restritos totalmente no material do revestimento ou no substrato (Jelinek, 1997).

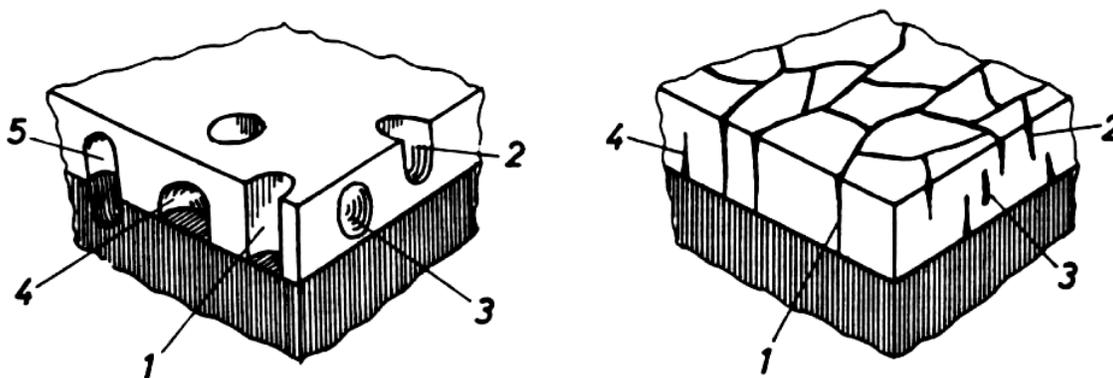


Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de poros e trincas. Tipo 1: poro/trinca passante, Tipo 2: poro/trinca aberto, não-passante, Tipo 3: poro/trinca fechado, restrito inteiramente no revestimento, Tipo 4 e 5: poros/trincas fechados, contíguo e penetrante no substrato, respectivamente.

Com o aumento do interesse nas tecnologias de obtenção de filmes finos, surge a necessidade de desenvolvimento de técnicas mais confiáveis de medida da porosidade bem como do nível de tensões de revestimentos. Basicamente pode-se dividir as técnicas de medida de porosidade em duas categorias: 1) técnicas em que os poros individuais são detectados por métodos de observação física, química ou eletroquímica; e 2) técnicas em que a porosidade total é obtida através de medidas de permeação de gases, análises químicas ou eletroquímicas.

As técnicas baseadas na observação e contagem de poros, entretanto, não são sensíveis a poros de pequenas dimensões impossibilitando a detecção de pequenas trincas no revestimento bem como da porosidade interna dos revestimentos. Já a técnica baseada em medidas eletroquímicas possibilitam uma medida da porosidade efetiva (de poros e trincas passantes) dos revestimentos. Esta técnica pode ser dividida em quatro categorias: medidas de potencial de circuito aberto (Hoar, 1938 e Morrissey, 1970), medidas de corrente anódica (Evans e Shome, 1950, 1951; Freitag, 1970 e Hannulla et al., 1989), medidas de resistência de polarização (Clarke e Chakrabarty, 1970) e medida da carga obtidas durante processo de polarização anódica potenciodinâmica (Roos, Celis e Chonglun, 1990).

Neste trabalho será utilizada uma técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica em que são medidas as cargas do processo de passivação do substrato. Uma dos aspectos positivos da aplicação desta técnica é o baixo tempo de resposta na determinação da

porosidade (cerca de um minuto). Este mesmo tempo de resposta foi obtido por Roos et al. (1990). Entretanto, as cargas envolvidas na análise da porosidade pela técnica proposta são da ordem de 100 vezes menor que as necessárias para a determinação da porosidade segundo a técnica adotada por Roos et al. (1990) indicando um menor nível de danos causados à amostra durante a análise e, conseqüentemente, maior confiabilidade.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de dissolução anódica voltamétrica consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. A comparação entre as densidades de carga de passivação do substrato isento de eletrodepósito, densidade de carga padrão de passivação,  $Q_{pass}^0$ , e aquela envolvida na passivação do substrato revestido,  $Q_{pass}$ , fornece a porosidade,  $\theta$ , conforme a expressão:

$$\theta = \frac{Q_{pass}}{Q_{pass}^0} \cdot 100 \quad (1)$$

A condição necessária para a aplicação desta técnica é que o substrato não sofra ataque químico na solução utilizada passivando-se, entretanto, quando polarizado anodicamente. Já o revestimento deverá permanecer inerte, pelo menos na faixa de potencial de passivação do substrato (Carlos, 1990; Ponte, 1994 e Ponte e Maul, 1997).

Neste trabalho foi selecionado o revestimento de níquel sobre cobre. Os eletrodos de níquel e de cobre utilizados na definição das condições iniciais apresentavam grau de pureza de 99,9%. A eletrodeposição do níquel foi feita de forma potenciostática com potenciais selecionados a partir de análise voltamétrica da deposição do níquel sobre o cobre. O eletrólito utilizado para a deposição de níquel foi um banho de Watts sem aditivos orgânicos composto por sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ) 1,55 M, ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 0,48 M e cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) 0,35 M com pH corrigido para 4,0 com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2 M. O eletrólito utilizado para o processo de polarização anódica voltamétrica foi uma solução de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 0,5 M. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções foram mantidas numa temperatura de 25 °C através do uso de cela com camisa termostatizada. Todos os potenciais estão com relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). O contra eletrodo utilizado foi uma espiral de platina e o eletrodo de trabalho, de cobre, tinha uma área de 0,15 cm<sup>2</sup>. Os equipamentos utilizados para a execução deste trabalho foram um potenciostato/galvanostato PAR 273 acoplado a um registrador X, Y1, Y2, t. As cargas foram calculadas através da digitalização e integração através de software das curvas de E contra i e i contra t.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho foi iniciado com um estudo das condições de deposição do níquel sobre o cobre. Para tanto foi feito um estudo voltamétrico do cobre no banho de Watts e do cobre e níquel numa solução de branco composta por ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 0,48 M, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2 M e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) 1 M com mesma força iônica e pH da solução de deposição (banho Watts - veja Figuras 2, 3 e 4).

Na, Figura 2 onde se tem o voltamograma para a reação de deposição de níquel sobre cobre, observa-se um primeiro pico, num potencial em torno de - 150 mV, correspondente à reação de redução de óxido de cobre na superfície do eletrodo. Este mesmo pico também pode

ser observado no voltamograma do cobre na solução de branco (Figura 3). A reação de deposição de níquel tem início num potencial em torno de - 800 mV.

Na Figura 3, pode ser observado que a reação de redução do hidrogênio sobre o eletrodo de cobre tem início num potencial em torno de - 1100 mV e, na Figura 4, que sobre o eletrodo de níquel esta reação tem início num potencial em torno de - 900 mV. Baseado nestes resultados, elegeram-se três potenciais mais positivos que - 900 mV para o processo de deposição de níquel, a fim de se minimizar os efeitos da reação paralela de redução de hidrogênio.

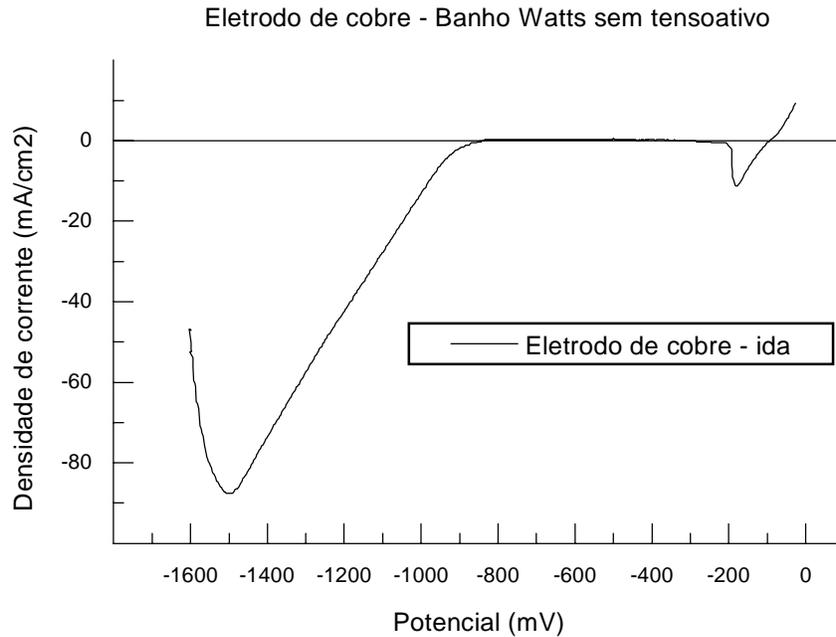


Figura 2 - Voltamograma para o cobre na solução de Watts sem aditivos orgânicos

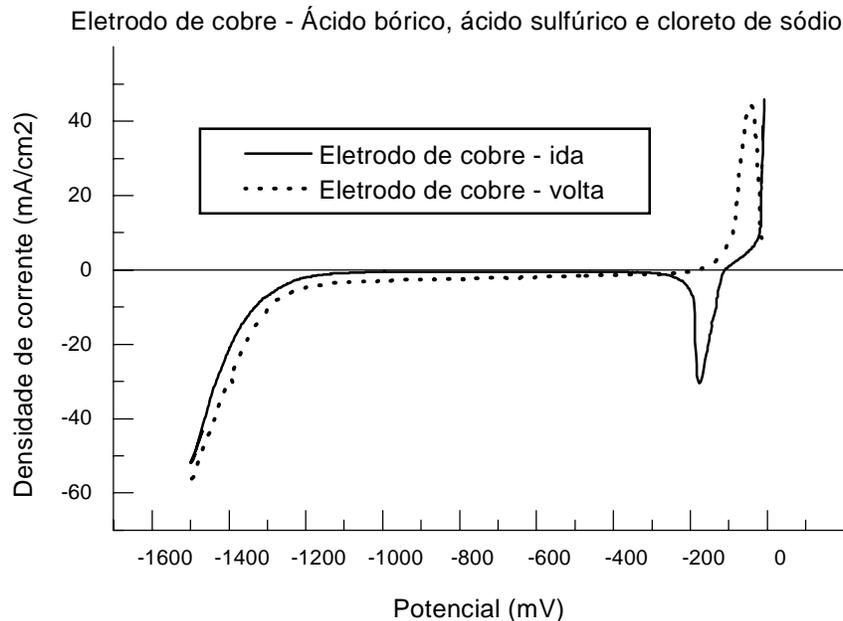


Figura 3 - Voltamograma para o cobre na solução de branco

#### Eletrodo de níquel - Ácido bórico, ácido sulfúrico e cloreto de sódio

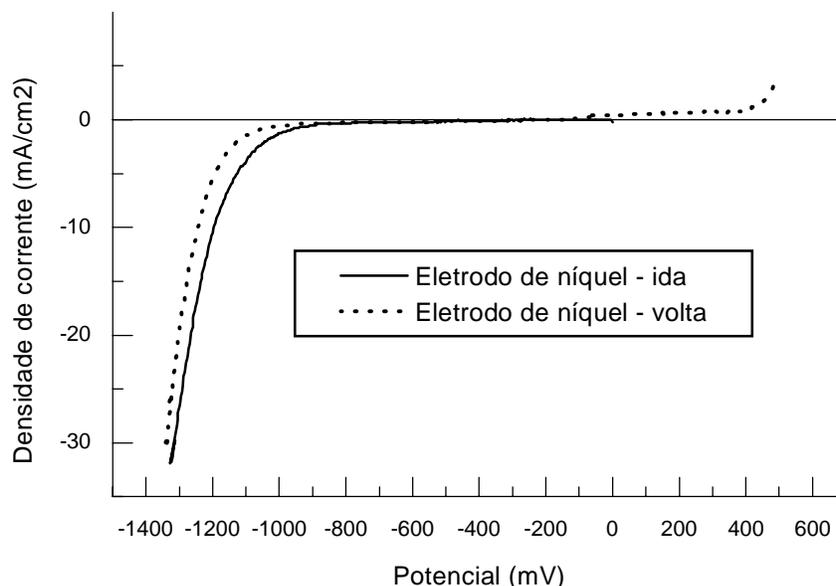


Figura 4 - Voltamograma para o níquel na solução de branco

Numa segunda etapa deste trabalho, foi feita uma análise voltamétrica do comportamento do cobre e do níquel na solução a ser utilizada para o processo de polarização anódica voltamétrica ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,5 M). Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na Figura 5. Estes resultados indicam que na faixa de potenciais em que ocorre o processo de dissolução e passivação do cobre, entre  $-350$  mV a  $50$  mV, não há reação significativa de dissolução do níquel. A reação de dissolução do níquel só se torna significativa a partir de potenciais mais catódicos que  $+400$  mV.

#### Eletrodos de cobre e níquel - Sulfito de sódio anidro

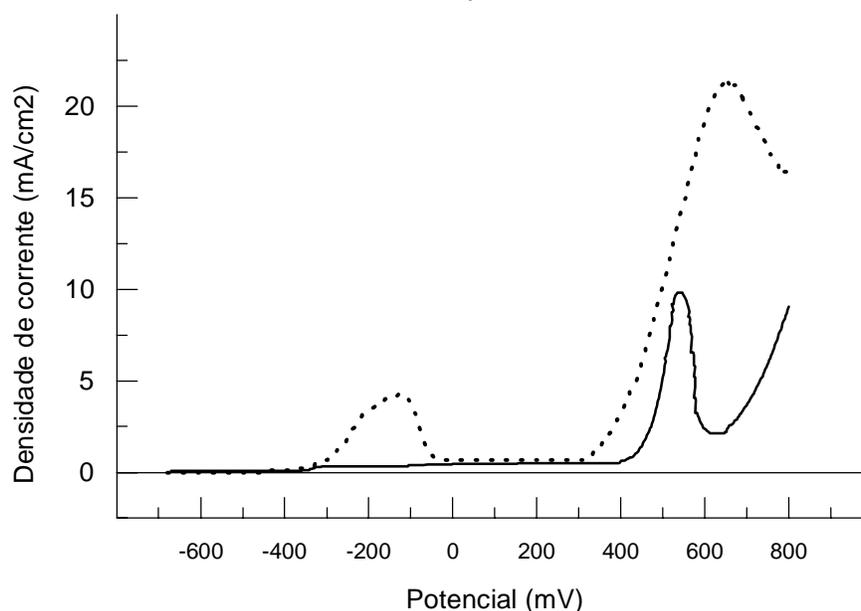


Figura 5 - Voltamograma: eletrodos de cobre e de níquel -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,5 M. Eletrodo de cobre (.....), eletrodo de níquel (\_\_\_\_\_). Potencial contra ECS.

Baseado nestes resultados, conclui-se que as condições necessárias para a aplicação da técnica de dissolução anódica voltamétrica, para a análise da porosidade, foi, portanto, obtida. Procedeu-se, em seguida a determinação da densidade de carga padrão de passivação,  $Q_{pass}^0$ , ou seja, a densidade de carga envolvida no processo de passivação do eletrodo de cobre isento de revestimento. O valor desta carga máxima de passivação foi relacionada a um depósito com porosidade unitária. O valor da densidade de carga padrão obtido, correspondente à área da curva de reação de dissolução e passivação do cobre, apresentada na Figura 5, foi de 113,5 mC/cm<sup>2</sup>.

Numa terceira etapa deste trabalho, foram obtidos depósitos potenciostáticos de níquel, com diversas densidades de carga de deposição, para três potenciais diferentes (- 835 mV, - 865 mV e - 895 mV), selecionados na região de reação de deposição do níquel.

As carga nominais utilizadas no processo de deposição variaram de 10 até 120 mC e foram calculadas através da integração das curvas de variação de corrente (i) com o tempo (t), sendo uma delas apresentadas na Figura 6.

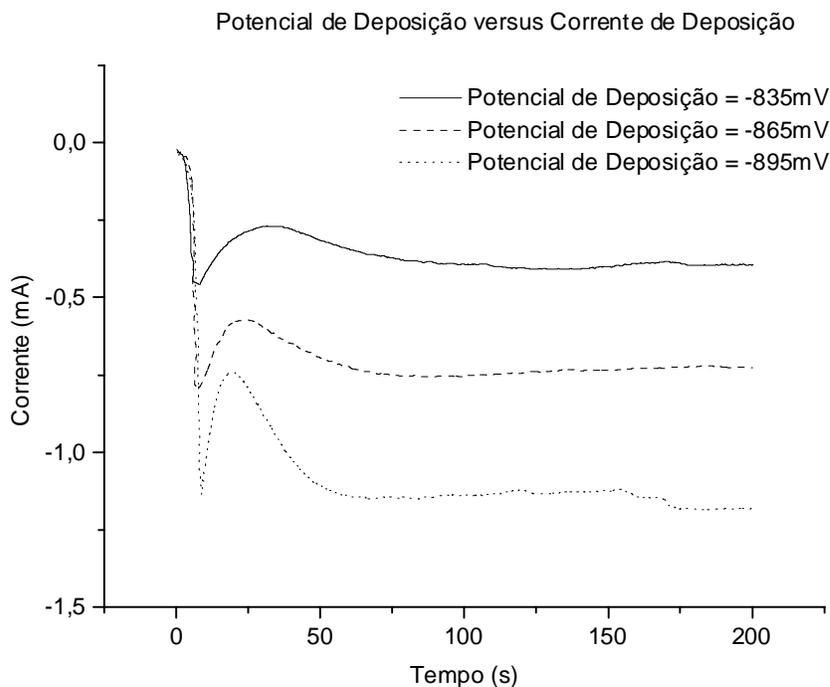


Figura 6 - Curvas da variação da corrente com o tempo para o processo de deposição potenciostática de níquel sobre cobre, a distintos potenciais de deposição na solução de Watts.

Obtida a densidade de carga padrão, iniciou-se a etapa de determinação da porosidade dos revestimentos obtidos a diferentes densidades de carga de deposição,  $Q_{pass}$ , para cada condição de potencial de deposição. Os valores de  $Q_{pass}$  foram obtidos a partir da digitalização e integração das áreas correspondentes ao processo de dissolução e passivação do cobre entre os potenciais de - 350 e 50 mV, que pode ser observado nos voltamogramas apresentados nas Figs. 7 a 9. Observa-se, nestas figuras, que há um deslocamento do potencial de início do processo de passivação do cobre para valores mais catódicos, isto é, de - 320 mV para - 280 mV, quando há depósito de níquel sobre o cobre. Isto deve-se, provavelmente, a algum efeito sinérgico que o níquel causa sobre o cobre (Rodrigues, 1991).

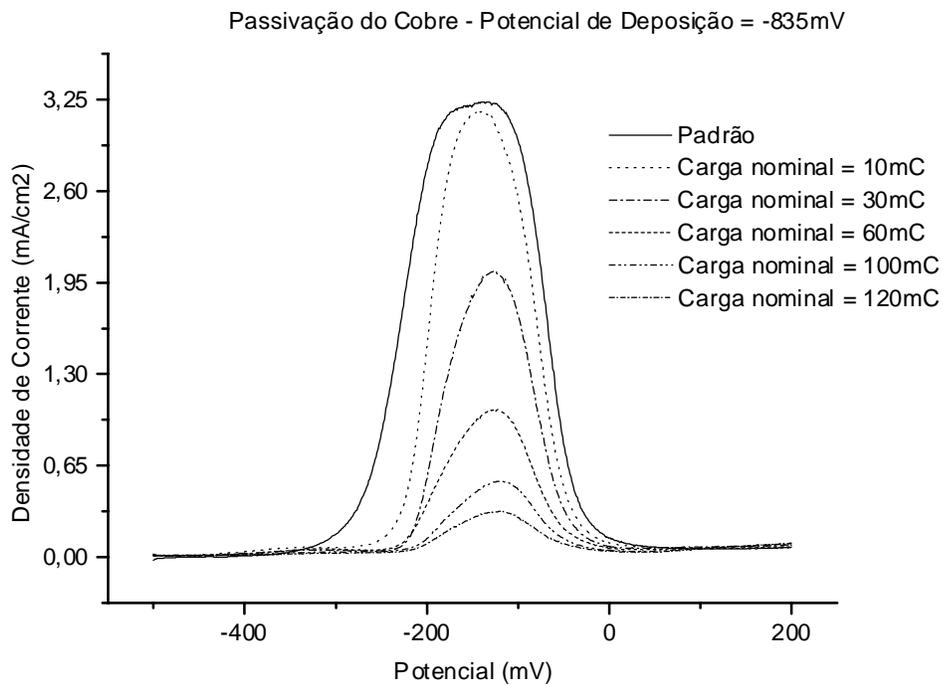


Figura 7 - Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel. Potencial de deposição -835 mV.

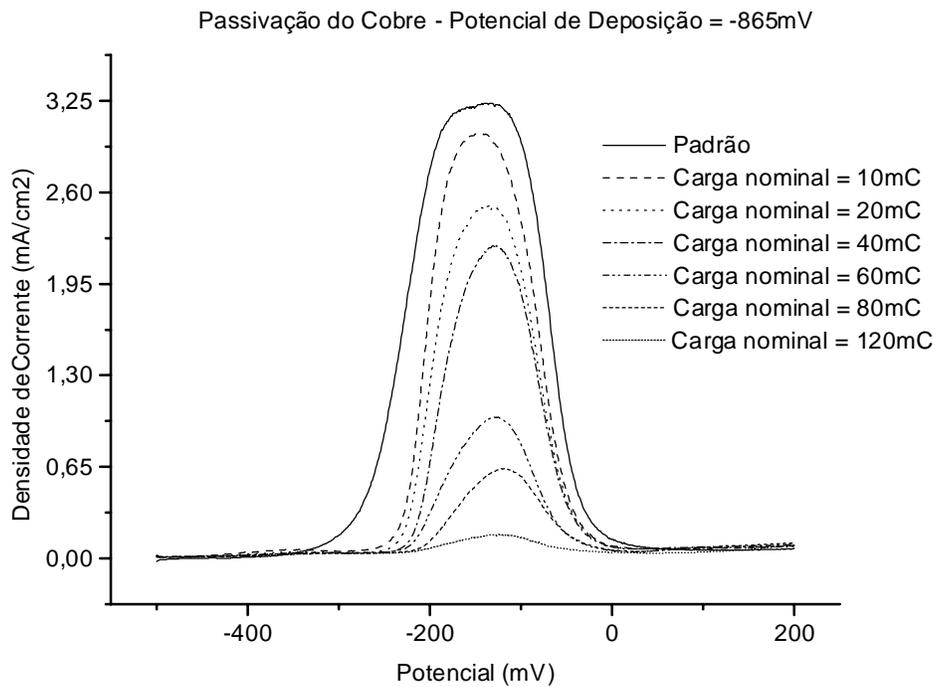


Figura 8 - Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel. Potencial de deposição -865 mV.

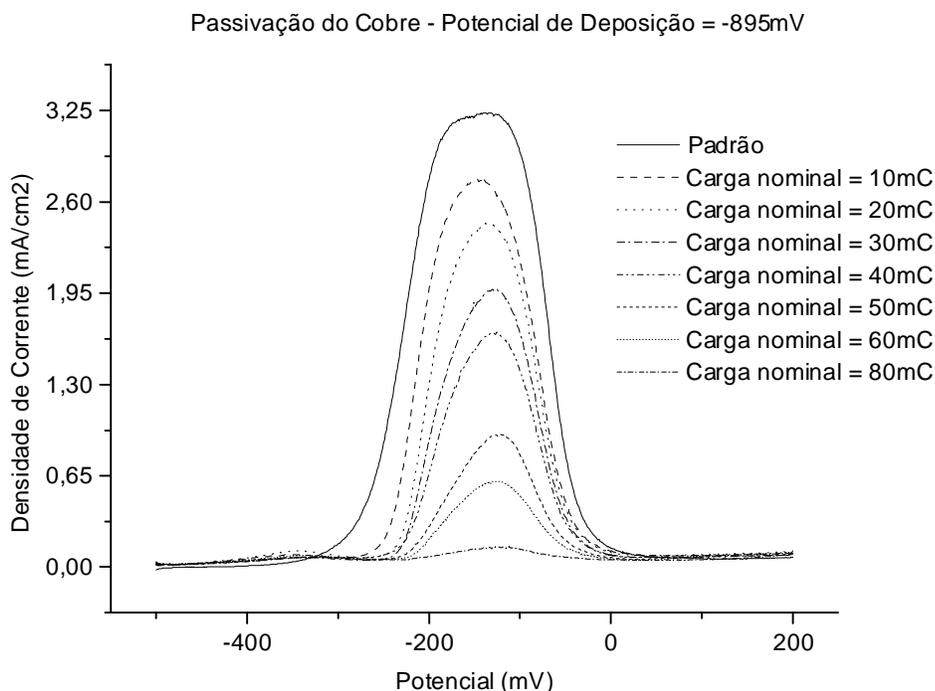


Figura 9 - Curvas de passivação do cobre para várias densidades de carga nominais de deposição de níquel. Potencial de deposição -895 mV.

A partir dos valores dos índices de porosidade obtidos através do uso da Eq. (1) obteve-se uma curva que relaciona a densidade de carga depositada de níquel com a porosidade, conforme apresentada na Fig. 10.

Através do tratamento dos dados, obtêm-se três expressões exponenciais que relacionam o índice de porosidade em fração,  $\theta$ , à densidade de carga de deposição,  $Q_{dep}$  em mC/cm<sup>2</sup>. Sendo:

$$\theta = \exp\left(\frac{-Q_{dep}}{293,6}\right) \quad (2)$$

Para potencial de deposição = - 835 mV

$$\theta = \exp\left(\frac{-Q_{dep}}{249,2}\right) \quad (3)$$

Para potencial de deposição = - 865 mV

$$\theta = \exp\left(\frac{-Q_{dep}}{228}\right) \quad (4)$$

Para potencial de deposição = - 895 mV

Curvas de Decaimento da Porosidade versus Potencial de Deposição

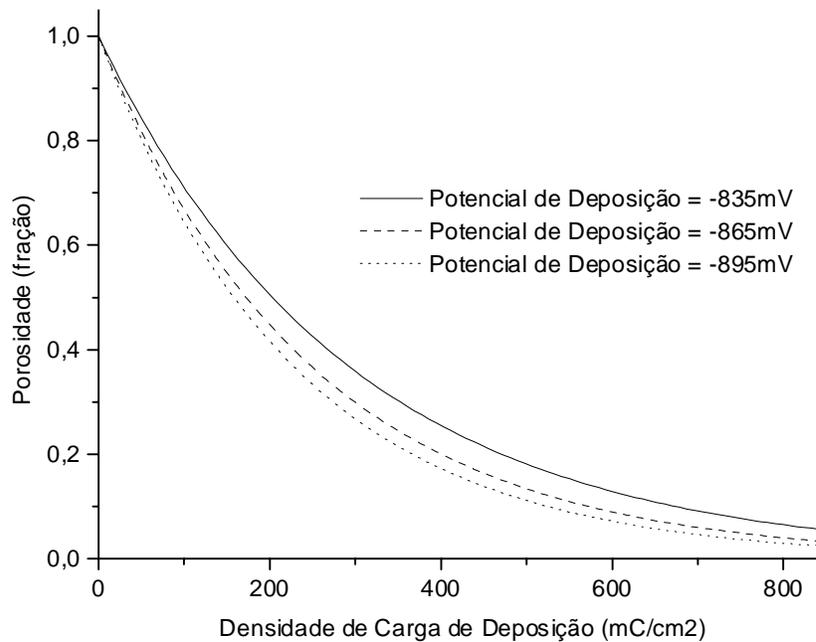


Figura 10 - Densidade de carga de deposição contra a porosidade.

Pode-se observar que a porosidade, quando calculada pelas equações obtidas a partir dos dados experimentais (Eqs. 2, 3 e 4), tende a zero para densidades de carga de deposição maiores que 800 mC/cm<sup>2</sup>. Entretanto, mesmo para estas densidades de carga, correspondentes a mais de 20 monocamadas (40 mC/cm<sup>2</sup>/camada), observou-se uma densidade de carga de passivação residual indicando a existência de porosidade. Esta porosidade pode estar relacionada ao fato das tensões internas serem um fenômeno presente em todos metais eletrodepositados sendo que apenas sob condições especiais obtêm-se depósitos livres de tensões.

Observa-se, entretanto, que, para uma mesma densidade de carga de deposição, o revestimento obtido a potencial mais negativo, apresenta menor porosidade. Esta menor porosidade pode estar associada à maior densidade de corrente aplicada que favorece uma maior taxa de nucleação, gerando grãos mais finos e, conseqüentemente, um revestimento com menor nível de tensões.

#### 4. CONCLUSÃO

A técnica utilizada, para medida da porosidade de revestimento, apresentou alta sensibilidade permitindo uma avaliação mais precisa da porosidade. Esta técnica também possibilita a obtenção de revestimentos com porosidade controlada uma vez que define uma relação entre a densidade de carga de deposição e a fração de porosidade. Também é possível se verificar que depósitos obtidos a maiores densidades de corrente apresentam menor porosidade e nível de tensões.

## REFERÊNCIAS

- Carlos, I. A., 1990, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, USP-IFQSC, DQFM, São Carlos, São Paulo, Brasil.*
- Clarke, M. e Chakrabarty, A M., 1970, *Trans. Inst. Met. Finish.*, Vol. 48, p 99
- Evans, U. R. e Shome, S. C., 1950, *Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part I, J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, Vol. 26, pp. 137-160.
- Evans, U. R. e Shome, S. C., 1951, *Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part II, J. Electrodepositors' Tech. Soc.* Vol. 27, pp. 45-64.
- Evans, U. R. e Shome, S. C., 1951, *Studies in the discontinuities in electrodeposited metallic coatings - Part III, J. Electrodepositors' Tech. Soc.* Vol. 27, pp. 65-74.
- Freitag, W. O., 1970, *A Rapid anodic porosity test for Ni-Fe electrodeposits on copper wire, J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, n. 10, pp. 1239-1242.
- Hannula, S., Mahiout, A. e Hakkarainen, T., 1989, *Electrochemical determination of the porosity of hard chromium coatings on steel, Metal Finishing, Junho*, pp. 89-99.
- Hoar, T. P., 1938, *The electrochemistry of protective metallic coatings, J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, Vol. 14, pp. 33-46.
- Jelinek, T. W. at al., 1997, *Prüfung von funktionellen metallischen Schichten, Leuzeverlag*, Vol. 26,
- Morrissey, R. J., 1970, *Electrolytic determination of porosity in gold electroplates, I – Corrosion potencial measurements, J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, n.06, pp. 742-747.
- Ponte, H. A. e Maul, A. M., 1997, *Análise quantitativa da porosidade de eletrodepósitos por dissolução anódica voltamétrica, I – Eletrodepósitos de níquel sobre cobre, Interfinish Latino Americano – EBRATS 97, 6-9 de outubro, São Paulo, In CDRom, Documento número D042.*
- Ponte, H. A., 1994, *Estudo da eletrodeposição da liga Cu/Ni sobre aço carbono, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar-DEMA, São Carlos, São Paulo, Brasil.*
- Rodrigues, R. M. B., 1991, *Estudo de eletrodepósitos de cupro-níquel por técnica de dissolução eletroquímica, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, USP-IFQSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil.*
- Roos, J. R., Celis, J. P. e Chonglun, F., 1990, *Coulometric measurement of the porosity in thin nickel coatings, J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, n. 04, pp. 1096-1099.