

I.A. Carlos, C.V. D'Alkaine - Grupo de Eletroquímica e Polímeros, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13560 São Carlos (SP) BRASIL.

ABSTRACT

The present work describes the development of a method for analysis of an electrodeposit of a Cu/Zn alloy. This method is fundamentally based in the selective dissolution of the different phases of the alloy and in the chemical analysis of the different solutions thus obtained.

1. Introdução

O estudo dos processos de eletrodeposição de ligas metálicas torna necessária a disponibilidade de técnicas de análise dos eletrodepósitos, de forma tal que se possa estabelecer correlações entre os tipos de depósitos e as condições de deposição<sup>(1)</sup>. O uso de técnicas físicas como Raios-X ou Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)<sup>(2)</sup> nem sempre dão resultados significativos pelo tipo de cristais obtidos e seu tamanho. Tendo em conta estas situações, temos desenvolvido técnicas eletroquímicas que permitem levantar dados sobre o número das fases dos eletrodepósitos e até a composição das mesmas<sup>(3-5)</sup>. Estas técnicas se baseiam na dissolução seletiva das distintas fases da liga e na análise química das distintas soluções assim obtidas. No presente trabalho descreveremos o desenvolvimento de um método para a análise de um eletrodepósito de liga Cu/Zn.

2. Método Experimental

O substrato para os eletrodepósitos foi um eletrodo rotatório de área 0,5 cm<sup>2</sup> e que era polido com lixa 600 antes de cada experimento. A solução de eletrodeposição foi 0,1 mol/l de CuSO<sub>4</sub>, 0,1 mol/l ZnSO<sub>4</sub>, 0,22 mol/l C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> e 3 mol/l NaOH. Os eletrodepósitos foram realizados galvanostaticamente a uma velocidade de rotação ( $\omega$ ) de 66 rpm, variando-se a densidade de corrente de deposição ( $i_{dep}$ ) entre 4-28 mA/cm<sup>2</sup> e o tempo de deposição foi de 2-8 minutos, chegando-se a depositar densidade de carga de até 11,5 C/cm<sup>2</sup>. A solução para a dissolução voltamétrica dos eletrodepósitos em condições estacionárias foi 2 mol/l NH<sub>4</sub>OH e 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta solução tem a propriedade de passivar o substrato de aço. Em alguns casos em que apareciam mais de um pico, quando estes encontravam-se em regiões diferentes de potencial, a voltametria era interrompida em um potencial intermediário e a solução era trocada, de forma tal, a dispor-se de uma solução para cada pico. As soluções foram analisadas por Absorção Atômica (Intralab, AA12/1475). O eletrodo de referência contra o qual estão dados os potenciais foi o de calomelano 1 mol/l em NaCl.

3. Resultados e Discussão

Na Fig. 1, observam-se os resultados de  $\log i_{dep}/E_{dep}$ . Nestes resultados estão claramente identificados a existência de três processos. Um que corresponde a região a, onde o depósito é avermelhado. O outro na região b, onde o depósito é avermelhado claro brilhante. A região c, está seguramente relacionada com uma nova condição de deposição, onde se incrementaria o conteúdo de zinco, dando um depósito alaranjado opaco (seguramente latão amarelo).

A Fig. 2, exemplifica os resultados da dissolução voltamétrica de eletrodepósitos típicos da Fig. 1.

Observa-se claramente nesta figura que existe fundamentalmente três picos de dissolução anódica que foram denominados a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> e a<sub>3</sub>. O pico a<sub>1</sub> só aparece para densidades de corrente de deposição maiores que 4 mA/cm<sup>2</sup> e menores que 18 mA/cm<sup>2</sup>. Os picos a<sub>2</sub> e a<sub>3</sub> aparecem para qualquer eletrodepósito. Deve-se destacar que o aparecimento do pico a<sub>1</sub> está vinculado ao valor da densidade de corrente de deposição e não ao tempo de deposição. A análise, via solução da dissolução, do pico a<sub>1</sub> mostra que este corresponde a uma solução sólida de aproximadamente

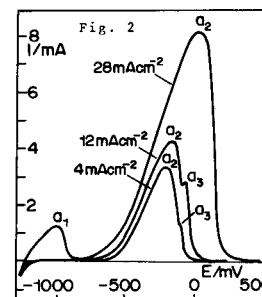
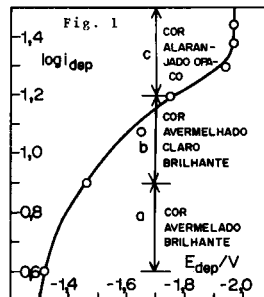


Figura 1. Logaritmo da densidade de corrente de deposição em função do potencial de deposição para eletrodepósitos obtidos a partir da solução em estudo em condições de  $\omega$  de 66 rpm. Tempo de deposição 2'.

Figura 2. Curvas típicas de corrente/potencial para voltametrias de dissolução anódica de eletrodepósitos típicos.  $v = 5$  mV/s, 2,0 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> desoxigenada. Tempo de deposição 2'; Corrente de deposição (1) 4 mA/cm<sup>2</sup>, (2) 12 mA/cm<sup>2</sup>, (3) 24 mA/cm<sup>2</sup>.

17% Cu, 83% Zn (fase  $\epsilon$  do diagrama metalúrgico<sup>(6)</sup>). A análise das soluções obtidas pela dissolução da parte inicial do pico voltamétrico a<sub>2</sub> para evitar interferência do pico a<sub>3</sub>, permitiram estabelecer que a composição da liga que se dissolve nesta região de potencial é de uma solução de zinco em cobre (15% Zn, 85% Cu), a qual corresponde a fase  $\alpha$ . Com relação ao pico a<sub>3</sub>, o que se pode dizer é que o mesmo, superposto ao pico a<sub>2</sub>, dá lugar ao desaparecimento de um filme preto que se forma durante a dissolução, corresponde a uma pequena carga (dá ordem de 20 mC/cm<sup>2</sup>) e implica em um pico de redução, na voltametria catódica correspondente (como será demonstrado em próximo trabalho), portanto deve corresponder a oxidação do Cu(I) do óxido Cu<sub>2</sub>O a Cu(II), com dissolução.

CONCLUSÕES

A análise de eletrodepósitos de Cu/Zn usando a técnica de dissolução voltamétrica seguida de análise das distintas soluções produto da dissolução voltamétrica, permitiu estabelecer que dependendo das condições de deposição, os eletrodepósitos estão formados seja por uma única liga constituída da fase  $\alpha$ , para baixas densidades de corrente de deposição (< 8 mA/cm<sup>2</sup>) e para altas densidades de corrente de deposição (>18 mA/cm<sup>2</sup>), ou desta fase junto com a fase  $\epsilon$ , ou seja um sistema de dupla fase, para densidades de corrente de deposição intermediárias entre 8 e 18 mA/cm<sup>2</sup>. O trabalho também permitiu detectar a complexidade da voltametria de dissolução anódica para o caso de fases ricas em cobre onde dependendo da solução de dissolução, pode aparecer o Cu<sub>2</sub>O durante a dissolução, dando como resultado um aparecimento de um pseudo pico de oxidação, que não corresponde a nenhuma fase eletrodepositada.

Agradecimentos: Um dos autores I.A. Carlos, agradece ao CNPq pelo auxílio financeiro ao programa ao qual o presente trabalho pertence (Proc. nº 403316/89-8). E ambos os autores agradecem aos técnicos Jovino A. de Souza e José A. Bacheга pela colaboração recebida nas análises químicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAUB, C.H.J. - V Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies (1987), 1, 2.
2. WELL, R. - Plating and Surface Finishing (1987) 70.
3. CARLOS, I.A. - Tese de Doutorado, IFQSC-USP, São Carlos, (1990), p.p. 108-109.
4. RODRIGUES, R.M.B. - Tese de Doutorado, IFQSC-USP, São Carlos (1991), p. 167.
5. GORENSTEIN, A. - Tese de Doutorado, IF-UNICAMP, Campinas (1986), p. 82-85.
6. HANSEN, M. - Constitution of Binary Alloys (1958), 650.