

# ELETRODEPÓSITOS DE Sn/Zn: AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM ENSAIOS ACELERADOS<sup>1</sup>

Célia Regina Tomachuk<sup>2</sup>

Carlos Chaves<sup>3</sup>

Rafael Valente Pechi<sup>4</sup>

## Resumo

As ligas de Sn/Pb possuem baixa temperatura de fusão, boas características de condutividade, baixo custo, e têm sido largamente utilizadas para aplicações em peças e componentes eletro-eletrônicos e peças automotivas onde existe, principalmente, necessidade de soldabilidade. A necessidade de substituir as ligas de Sn/Pb para ligas sem chumbo, no entanto, tem sido incentivada por organizações mundiais sendo que a Comunidade Européia elaborou as diretrizes para eliminação do chumbo a exemplo da WEEE - "Waste Electrical and Electronic Equipment" e a RoHS - "Restriction of Hazardous Substances". Neste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e obter eletrodepósitos de liga Sn/Zn, sobre substrato metálico, a partir de banho levemente ácido e isento de cianeto. Posteriormente, os revestimentos foram submetidos a um tratamento de conversão isento de cromo hexavalente. A propriedade protetiva, quanto à resistência à corrosão, foi avaliada através de ensaio acelerado de corrosão. Os resultados obtidos indicam que a liga Sn/Zn, com teor de estanho na faixa de 70 % a 90 % possui boa distribuição de camada e boa resistência à corrosão, sendo, portanto, um produto em potencial para substituir as ligas de chumbo. O eletrólito é estável, de fácil manutenção, não possui compostos tóxicos, além de apresentar boa eficiência de corrente inclusive em baixa densidade de corrente.

**Palavras-chave:** Ligas de chumbo; Corrosão; Liga Sn/Zn.

## Sn/Zn ELECTRODEPOSITS: CORROSION RESISTANCE IN ACCELERATED TESTS

### Abstract

The Sn/Pb alloy has a low melting point, good conductivity characteristics, low process cost, and it has been widely used for applications in electro-electronics devices and automotive parts because of its very good weldability. However, the need to replace Sn/Pb by non lead alloys has been forced by global organizations and the European Community by the way of drafted guidelines like WEEE - "Waste Electrical and Electronic Equipment" and RoHS - "Restriction of Hazardous Substances". In this context, the objective target of the present work was to develop and obtain electrodeposits of Sn/Zn alloy on metallic substrates from slightly acidic non-cyanide electrolytes. In order to increase the corrosion resistance, the obtained electrodeposits were passivated producing hexavalent chromium free conversion coating. Subsequently, the protective properties were evaluated by the way accelerated corrosion tests. The results indicate that the Sn/Zn alloy, with tin content in the range of 70 % a 90 % exhibit a good metal distribution and a good corrosion resistance. Thus, this product has the potential to replace the lead containing alloys. The electrolyte is stable, easy to maintain, contains no toxic compounds, and in addition, exhibits a good performance, even in the low current density area.

**Key words:** Lead alloys; Corrosion; Sn/Zn alloys.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Doutora em Eng. na Área de Materiais e Processos, SurTec do Brasil Ltda.*

<sup>3</sup> *Engenheiro Químico, SurTec do Brasil Ltda.*

<sup>4</sup> *Graduando em Engenharia Química, SurTec do Brasil Ltda.*

## 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de montagem de componentes sobre superfície proporcionou um avanço na soldagem de componentes eletrônicos conciliando a aplicação dos princípios da ciência e da engenharia para atingir a elevada produtividade de eletrônicos almejada pelos fabricantes a baixo custo.<sup>(1)</sup>

As ligas de estanho-chumbo apresentam baixa temperatura de fusão em seu ponto eutético (60/40 Sn/Pb) e por esta razão apresentam os melhores resultados com relação à soldabilidade, visto que a baixa temperatura no ponto eutético proporciona a racionalização da quantidade de energia a ser utilizada no processo de solda.<sup>(2)</sup>

Dentre as várias possibilidades de ligas metálicas aplicáveis para soldabilidade podemos afirmar, com base no diagrama de fase, que a liga estanho-zinco apresenta características similares às ligas estanho-chumbo.<sup>(3,4)</sup>

A Tabela 1 apresenta a composição de ligas de estanho utilizadas na área de soldagem.

**Tabela 1:** Principais aplicações das ligas de estanho

Tipos de Ligas	Composição	Aplicação
SnZn	20% - 30%	Resistência à corrosão e solda a arco (TIG, MIG, ponto, etc.); Aplicação em contato com combustíveis; Parafusos e fixação de aterramento
SnAg	2,5% - 4%	Solda eletrônica – microcomponentes ( <i>soldering</i> )
SnCu	1,0% - 1,5%	Solda eletrônica ( <i>soldering</i> )

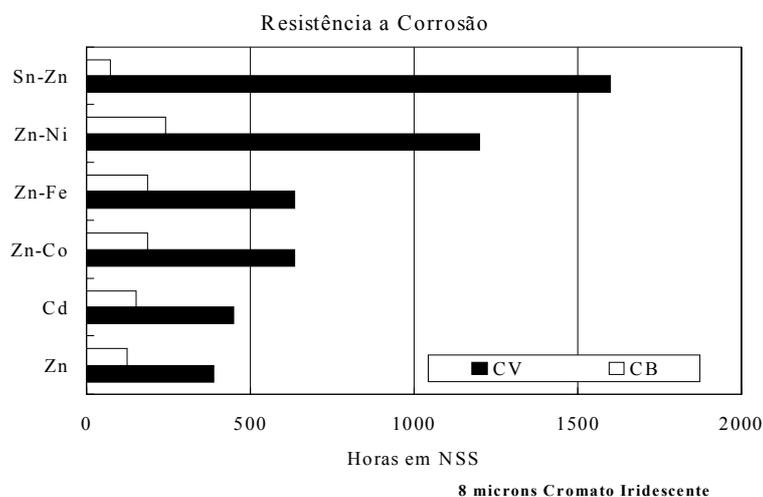
A liga 91/9 Sn/Zn, no seu ponto eutético, apresenta temperatura de fusão de 199°C, sendo esta muito próxima da liga 61/39 Sn/Pb, onde a temperatura de fusão é de 183°C.

O processo de estanho-zinco inicialmente no mercado de galvanoplastia foi a base de cianetos. Ao longo dos anos os trabalhos de pesquisa buscaram a substituição do processo cianídrico por processos alcalinos. Os mais modernos processos desenvolvidos têm caráter levemente ácido a neutro, sendo estes os mais estáveis e que apresentam a melhor velocidade de deposição.<sup>(3)</sup>

As especificações das ligas estanho-zinco internacionalmente adotadas determinam que as camadas eletrodepositadas devam ter sua composição nominal com 75% de estanho e 25% de zinco em peso, com uma variação de  $\pm 5\%$  (70/30 a 80/20 SnZn). O controle dos metais em função de sua característica ácida pode ser realizado através da reação anódica direta com os respectivos metais. Sais de estanho podem ainda ser adicionados ao eletrólito, como forma de controle de concentração dos metais, não sendo necessário a utilização de anodos especiais fabricados com a composição da liga ou variações desta.

As ligas de estanho-zinco apresentam desempenho diferenciado às camadas de estanho ou estanho-chumbo quando avaliadas em relação a resistência à corrosão. Ensaio realizados em comparação às ligas de zinco, atualmente no mercado, mostram que a liga 75/25 Sn/Zn apresentam resistência à corrosão superior às outras, como pode ser verificado na Figura 1.<sup>(5)</sup>

Neste trabalho, será avaliado o processo levemente ácido, isento de cianetos, para obtenção da liga Sn/Zn correlacionando os parâmetros de controle de deposição, pH e a relação da concentração entre os metais estanho e zinco.



**Figura 1:** Ensaio de exposição em névoa salina para cádmio, zinco, ligas de zinco e de estanho, sendo que CV é o tempo de aparecimento de corrosão vermelha e CB, corrosão branca

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizado como substrato chapas de aço-carbono (AISI 1010) com dimensões de 100 mm x 65 mm x 1 mm, e, também, peças metálicas com baixo teor de carbono fornecidas por clientes. Os revestimentos de Sn/Zn foram obtidos por eletrodeposição com corrente contínua, pelo sistema gancheira e tambor rotativo, nas instalações da linha-piloto do Centro Tecnológico da empresa SurTec.

O eletrólito utilizado foi composto basicamente por sais de estanho e de zinco na forma de sulfatos, sal condutor e aditivos, tais como: refinador de grão e nivelador de camada. Utilizou-se anodos de estanho com alto teor de pureza, na razão de 2:1 anodo/catodo.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de eletrodeposição testados para obtenção da liga Sn/Zn tanto no sistema gancheira (parado) como no rotativo.

**Tabela 2:** Parâmetros experimentais para obtenção dos eletrodepósitos

	Parado (Gancheira)	Rotativo (Tambores)
Estanho Metal	13 - 17 g/L	8 - 12 g/L
Zinco Metal	3 - 7 g/L	13 - 17 g/L
Sal Condutor	10 - 20 g/L	10 - 20 g/L
Refinador	10 - 14 mL/L	13 - 17 mL/L
Nivelador	3 - 5 mL/L	3 - 6 mL/L
Densidade de Corrente	1 - 4 A/dm <sup>2</sup>	0,5 - 1,5 A/dm <sup>2</sup>
pH	5,0 - 6,0	5,5 - 6,5
Temperatura	25 °C a 40°C	

No tanque de eletrodeposição, em polipropileno, adicionou-se 20% do volume com água destilada, sulfato de estanho complexado e sulfato de zinco, respectivamente. Após completa dissolução, adicionou-se os aditivos aos poucos e com agitação, e posteriormente completou-se o volume com água destilada.

O sal condutor melhora a condutividade do eletrólito. O aditivo refinador tem como objetivo controlar o nivelamento da superfície prevenindo queimas nas bordas ou nas pontas, além de refinar o tamanho do grão; enquanto que o nivelador controla a composição da liga evitando a oxidação de  $\text{Sn}^{2+}$  para  $\text{Sn}^{4+}$ .

O pH do banho foi mantido a 5,5 no sistema gancheira e 6,0 no sistema rotativo, sendo corrigido com ácido sulfúrico 50% v/v ou hidróxido de amônio 25% v/v. Utilizou-se agitação mecânica para o sistema gancheira e rotação do tambor no sistema rotativo.

Após acerto de pH e análise dos metais, o banho de deposição foi eletrolisado com baixa densidade de corrente passando 0,15 A.h por litro de banho a 0,2 A/dm<sup>2</sup>.

A seqüência operacional do processo foi:

- ✓ desengraxante químico
- ✓ lavagem dupla
- ✓ decapagem com ácido clorídrico
- ✓ lavagem dupla
- ✓ desengraxe eletrolítico anódico
- ✓ lavagem dupla
- ✓ neutralização com ácido sulfúrico 5% v/v
- ✓ eletrodeposição
- ✓ lavagem dupla
- ✓ ativação com ácido sulfúrico 1% v/v
- ✓ passivação com banho a base de cromo trivalente
- ✓ lavagem
- ✓ lavagem com água quente entre 50°C a 60°C
- ✓ secagem com ar quente.

Com objetivo de aumentar a resistência à corrosão os revestimentos obtidos foram submetidos ao tratamento de conversão a base de cromo trivalente. Os parâmetros de deposição do banho de passivação foram: temperatura a 40°C, pH 3,9 e tempo de deposição de 2 minutos.

A composição química e a espessura da camada foram determinadas por fluorescência de raios X através de energia dispersiva utilizando o equipamento Fischercope X - ray system, modelo XDL-B, marca Fischer.

A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaio de exposição em câmara de névoa salina tomando como base a norma ASTM B-117:2002 <sup>(6)</sup>. A temperatura interna da câmara foi mantida constante, em 35°C, sendo que a névoa circulante na mesma é proveniente de solução de NaCl 5% em peso.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

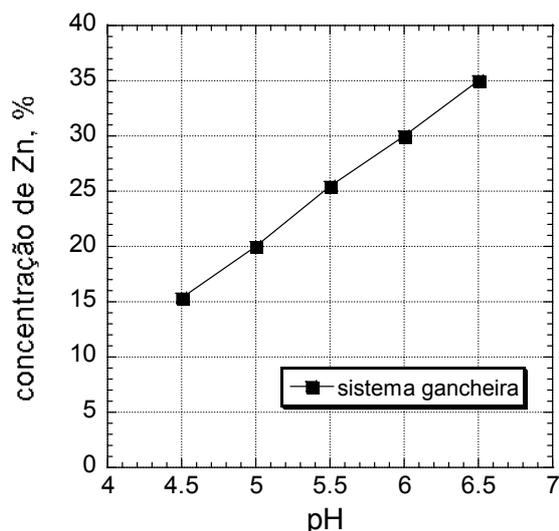
Para determinar a concentração ideal do banho de eletrodeposição uma série de ensaios em célula de Hull foram realizados.

O controle do pH é extremamente importante para a estabilidade do processo, uma vez que este exerce efeito direto sobre os valores de liga na camada depositada. A Figura 2 mostra que a variação do pH e a composição da liga, dentro das especificações adotadas, pode ser mantida entre os valores de pH de 5 a 6.

O aumento do pH faz com que a deposição da liga seja favorável ao zinco. A concentração de estanho na liga é maior com pH mais baixo. Valores de densidades de corrente mais elevados tornam o depósito com teor de zinco maior.

A Tabela 3 mostra os parâmetros utilizados, na linha piloto, para obtenção dos revestimentos de Sn/Zn.

A espessura da camada do revestimento de Sn/Zn foi de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , com boa distribuição de camada. A velocidade de deposição foi de 6  $\mu\text{m}/\text{minuto}$  a 2  $\text{A}/\text{dm}^2$ , valores calculados a partir da espessura da camada.



**Figura 2:** Concentração de zinco na camada do revestimento obtido pelo sistema gancheira em função do pH do eletrólito de deposição

**Tabela 3:** Parâmetros utilizados para obtenção dos eletrodepósitos

	Parado (Gancheira)	Rotativo (Tambores)
Estanho Metal	15 g/L	10 g/L
Zinco Metal	5 g/L	15 g/L
Sal Condutor	15 g/L	15 g/L
Refinador	12 mL/L	15 mL/L
Nivelador	4,5 mL/L	4,5mL/L
Densidade de Corrente	2,5 $\text{A}/\text{dm}^2$	1 $\text{A}/\text{dm}^2$
pH	5,5	6,0
Temperatura	35 °C	

Para ter um simples controle do banho e um bom controle da composição da liga, a razão de concentração de Sn:Zn deve ser mantida conforme indicado na Tabela 3.

As alterações dos valores dos metais e dos aditivos no banho exercem influência direta sobre o poder de molhabilidade. Os aditivos atuam sobre o refinamento do grão depositado, bem como com o nivelamento do mesmo. Um mau nivelamento resulta em depósito rugoso.

O processo de deposição apresentou grande facilidade de manutenção e controle. Com o intuito de aumentar a resistência à corrosão, os revestimentos foram passivados em banho a base a cromo trivalente (pH 3,9, 40°C, 2 min). O pH do banho foi acertado com ácido sulfúrico a 5% v/v ou hidróxido de sódio 1 % v/v.

A propriedade protetiva dos revestimentos, com e sem passivação, foi avaliada através do ensaio de exposição em câmara de névoa salina, obedecendo à norma ASTM B 117:2002 (35°C, NaCl 5%). O ensaio foi seguido até que o aparecimento da corrosão vermelha ficasse visível macroscopicamente.

A Figura 3 mostra o aspecto superficial do revestimento de estanho puro e da liga 80/20 SnZn sem passivação, com espessura de camada de 5  $\mu\text{m}$ , após 200 horas e 400 horas, respectivamente, em exposição em câmara de névoa salina. Na Figura 3(a) observa-se vários pontos de corrosão vermelha na superfície do revestimento de Sn após 200 horas, enquanto que na liga 80/20 SnZn (Figura 3(b)) os primeiros pontos de corrosão vermelha aparecem após 400 horas de exposição de névoa salina.

A Figura 4(a) ilustra o aspecto visual da liga 80/20 SnZn sem passivação após 480 horas. Observa-se corrosão branca e alguns pontos de corrosão vermelha na superfície. A Figura 4(b) ilustra a liga 80/20 SnZn passivada com cromo trivalente após 800 horas de exposição em névoa salina e não se observa corrosão vermelha na superfície sugerindo que o tratamento de conversão utilizado aumentou o tempo de aparecimento da corrosão branca e, conseqüentemente, a ação protetiva do revestimento



(a) Sn puro (5  $\mu\text{m}$ )



(b) 80/20 Sn/Zn (5 $\mu\text{m}$ )

**Figura 3:** Aspecto visual das amostras após 100 horas e 400 horas, respectivamente, em exposição em câmara de névoa salina



(a) 80/20 Sn/Zn sem passivação (3  $\mu\text{m}$ )



(b) 80/20 Sn/Zn passivado com  $\text{Cr}^{3+}$  (3  $\mu\text{m}$ )

**Figura 4:** Aspecto visual das amostras após 480 horas e 800 horas, respectivamente, em exposição em câmara de névoa salina.

#### 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- ✓ eletrólito ácido a base de sulfato mostrou-se estável com relação a composição da liga eletrodepositada e apropriado para aplicação em sistema de gancheira e tambor rotativo;
- ✓ a concentração de estanho na liga é maior com pH mais baixo;
- ✓ revestimento de liga Sn/Zn com teor de estanho na faixa de 70 % a 90 % apresentou distribuição de camada homogênea, além de elevada resistência à corrosão quando comparada com revestimento de estanho puro;
- ✓ o tratamento de conversão trivalente alterou a coloração superficial e aumentou a resistência à corrosão.

Vale ressaltar que a liga Sn/Zn é um revestimento ecologicamente correto, isento de elementos agressivos ao meio ambiente, atende a legislação vigente, as novas diretrizes europeias e as normas internacionais, o que torna um substituto em potencial para as ligas de chumbo, além de apresentar boa relação custo/benefício.

#### REFERÊNCIAS

- 1 HWANG, J.S. Implementing lead free electronics. New York: McGraw Hill, 2004.
- 2 HIRSCH, S., ROSENSTEIN, C. Tin, lead, and tin-lead plating, Metal Finishing-Guidebook and Directory Issue, v. 97, n. 1, p. 309-324, 1999.
- 3 CHAVES, C. A.C., Pechi, R.V. Ligas de estanho-zinco para substituição de ligas de chumbo com elevada resistência à corrosão, Tratamento de Superfície, v. 146, p.42-45, novembro-dezembro, 2007.
- 4 WASSINK, R.J.K. Soldering in Electronics. Scotland: Electrochemical Publications Ltd., 1989.
- 5 PRICE, J.W. Tin and tin alloy plating. Scotland: Electrochemical Publications Ltd., 1991.
- 6 ASTM B117:2002. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, 10p. 2002.